

N° D'ORDRE : D..../2022

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} CYCLE
SPECIALITE: GENIE DES PROCEDES

OPTION: Matériaux et Ingénierie Chimique

Par

M^{me} MEHDI Khouira

Coadsorption de polluants par une argile
halloysitique modifiée par tensioactif

Soutenue le 15 Mars 2022 devant la commission d'examen :

Présidente :	K. MAROUF	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur :	M. SASSI	Professeur	Université d'ORAN
Examineur :	D. MEROUANI	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

Dédicaces

Je tiens tout d'abord à rendre grâce à Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné le courage et la volonté afin de mener à terme cette étude.

Je dédie cet humble travail à :

Mon cher époux Sid Ahmed pour son aide et son soutien constants et indéfectibles. Mes chères filles Zahra Isra et Lina.

Mes Parents,

Mes beaux Parents,

Mes sœurs Djamaia, son époux et son petit Abdurahmane, Melouka,

Ainsi qu'à ma chère tante Houria.

Mes frères Mohamed, Abdullah.

A tous ceux et celles qui me sont chers

Remerciements

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

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.), en collaboration avec le Laboratoire Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface, SPCTS (UMR CNRS 7315), Centre Européen de la Céramique, Limoges, et l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP-UMR 7285 CNRS –Université de Poitiers), France.

*J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse Monsieur **A. 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 **Dr Gisèle Laure LECOMTE-NANA** et **Dr Isabelle BATONNEAU-GENER**, respectivement Maîtres de Conférences aux Universités de Limoges et Poitiers, d'avoir mis à notre disposition les techniques d'analyse disponibles dans leur laboratoire.*

*J'exprime toute ma reconnaissance à Madame **K. MAROUF-KHELIFA**, Professeure à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury et de consacrer un peu de son temps pour évaluer ce travail, également pour son aide et sa gentillesse.*

*J'adresse mes vifs remerciements à **Monsieur M. SASSI**, Professeur à l'Université d'Oran, d'avoir bien voulu examiner ce travail, malgré ses activités de recherche et administrative très prenantes.*

*Je suis également très reconnaissante à Monsieur **D.R. MEROUANI** Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

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

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I CONSIDERATIONS GENERALES	
I.1. Argiles	4
I.1.1. Introduction	4
I.1.2. Structure des minéraux argileux	5
I.1.3. Classification des minéraux argileux	5
I.1.4. Minéraux 1:1	8
I.1.5. Caractéristiques physico-chimiques d’halloysite	12
I.1.6. Publications sur les halloysites	12
I.2. MODIFICATION DES ARGILES DE TYPE 1:1.....	13
I.2.1. Traitement thermique	14
I.2.2. Modification chimique des argiles de type 1:1.....	15
I.2.3. Combinaison du traitement thermique et attaque acide	16
I.2.4. Intercalation	17
I.2.5. Exfoliation	20
I.2.6. Fonctionnalisation	21
I.2.7. Modification des argiles par tensionactifs	23
1.3. APPLICATIONS DES HALLOYSITES	24
1.3.1. Synthèse de zéolithes à partir d’halloysite	24
1.3.2. Synthèse de membrane à partir d’halloysite	25
1.3.3. Libération contrôlée de composés actifs	26

I.3.4. Photocatalyseur à base d'halloysite	27
I.4. POLLUANTS	29
I.4.1. Pentachlorophénol	29
I.4.1.1. Propriétés physicochimiques	30
I.4.1.2. Applications industrielles	31
I.4.1.3. Problèmes causés à l'environnement	31
I.4.2. Chrome hexavalent	32
I.4.2.1. Propriétés physicochimiques	32
I.4.2.2. Applications industrielles	33
I.4.2.3. Problèmes causés à l'environnement	35
I.5. CONCLUSION	36
BIBLIOGRAPHIE	36

CHAPITRE II CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE

L'INTERCALATION D'HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM

II.1. INTRODUCTION	42
II.2. CARACTERISATION DE L'ARGILE DE DEPART	42
II.2.1. Composition chimique	42
II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.)	43
II.2.3. Distribution granulométrique	44
II.2.4. Microscopie Electronique à Balayage	45
II.2.5. Propriétés électrocinétiques	47

II.3. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE	49
II.3.1. Préparation des halloysites modifiées par HDTMA	49
II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X	50
II.3.3. Caractérisation par FTIR	53
II.3.4. Analyse thermique	55
II.3.5. Analyse par Microscopie électronique à transmission	57
II.3.6. Analyse texturale	59
II.3.7. Mécanisme d'intercalation des cations HDTMA⁺ dans l'espace interfoliaire	60
II.4. CONCLUSION.....	62
BIBLIOGRAPHIE	62

CHAPITRE III ADSORPTION DE PENTACHLOROPHENOL ET CHROMATES PAR DES HALLOYSITES INTERCALEE

III.1. INTRODUCTION	65
III.2. CONDITIONS OPERATOIRES	65
III.3. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE	69
III.3.1. Balayage	69
III.3.2. Courbe d'étalonnage	70
III.4. EFFET DU pH	72
III.4.1. Pentachlorophénol	72
III.4.2. Chromates	73
III.5. CINETIQUE D'ADSORPTION	74
III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre	77

III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre	79
III.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	80
III.5.4. Modèle d'ELOVICH	83
III.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION	84
III.7. AFFINITE D'ADSORPTION	87
III.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	89
III.8.1. Généralités	89
III.8.2. Isotherme de Langmuir	89
III.8.3. Isotherme de Freundlich	92
III.8.4. Modèles de régression non linéaire	94
III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	99
III.10. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	102
III.11. DESORPTION ET REGENERATION	103
III.11.1. Désorption de pentachlorophénol et chromate par différents solvants	103
III.11.2. Régénération par le méthanol	105
III.12. CONCLUSION	106
BIBLIOGRAPHIE	107

CHAPITRE IV COADSORPTION DE PENTACHLOROPHENOL ET

CHROMATES PAR L'HALLOYSITE INTERCALEE

IV.1. INTRODUCTION	109
IV.2. CONDITIONS OPERATOIRES	109
IV.2.1. Choix de longueurs d'onde	109
IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage	110
IV.2.3. Paramètres considérés	111

IV.3. EFFET DU pH	114
IV.4. ETUDE CINETIQUE	115
IV.4.1. Cinétique d'adsorption	115
IV.4.2. Adsorptions relative et sélective	119
IV.4.3. Modèle de pseudo-premier ordre	121
IV.4.4. Modèle de pseudo-second ordre	122
IV.4.5. Modèle de diffusion intra-particulaire	124
IV.5. CONDITIONS EQUIMOLAIRES	125
IV.5.1. Isothermes	125
IV.5.2. Affinité	127
IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté	128
IV.5.4. Description des isothermes	129
IV.5.4.1. Généralités	129
IV.5.4.2. Modèle de Langmuir non modifié	130
IV.5.4.3. Modèle de Langmuir généralisé	132
IV.5.4.4. Isothermes et surfaces tridimensionnelles	137
IV.5.5. Grandeurs thermodynamiques	140
IV.6. CONCLUSION	143
BIBLIOGRAPHIE	144
CONCLUSION GENERALE	146

INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution des eaux et sols reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds, ...) ou agricole (pesticides, engrais, ...) susceptibles de créer des nuisances importantes. Les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de colorants, arsenic, produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques, constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Ces polluants possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer ces éléments toxiques présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles, définis par les normes. Face à des réglementations de plus en plus restrictives, les industries doivent obligatoirement traiter leurs effluents avant de les réintroduire dans le milieu naturel. De leur côté, les chercheurs scientifiques de différents horizons (chimie, géologie, agronomie, physiologie végétale, médecine,...) s'intéressent de plus en plus à l'identification et à l'élimination des éléments polluants, impliqués directement dans l'apparition de déséquilibres au niveau des écosystèmes ou à l'origine de troubles graves pouvant conduire à la mort, aussi bien chez les animaux que chez l'homme. Pour cela, diverses techniques classiques de purification sont utilisées. Néanmoins, à l'heure actuelle, le développement de technologies propres est de plus en plus souhaité afin de préserver l'environnement. Parmi les nombreuses techniques de dépollution, on peut citer l'adsorption sur des matériaux d'origine naturels comme les argiles. Ce procédé ne nécessite pas beaucoup d'énergie, comparés aux procédés électrochimiques, tels que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, ... C'est dans cet esprit que le laboratoire de

Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) s'est fixé comme objectif d'utiliser la technique d'adsorption, laquelle est performante et peu onéreuse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature et leur bas prix de revient. Si les minéraux argileux de type 2:1, issus des groupes smectites et vermiculites, ont été abondamment étudiés, les minéraux de type 1:1 l'ont été moindres. La principale raison est qu'ils étaient confinés à l'industrie céramique, car nécessitant très peu de traitement. Modifiés, ces minéraux pourraient présenter d'intéressantes propriétés en adsorption, catalyse, libération contrôlée de médicaments ...

L'étude présentée dans ce manuscrit est dédiée au matériau **DD3** (Djebel Debbagh gisement n° 3, Guelma). Il s'agit d'une argile 1:1, de type halloysite. Cette dernière a été intercalée par hexadecyltriméthylammonium (HDTMA⁺), un tensioactif cationique à longue chaîne hydrocarbonée. Trois temps de contact ont été employés: 2, 7 et 14 jours. Les nanomatériaux hybrides, ainsi obtenus, ont été caractérisés par diffraction de 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.

L'étude bibliographique a consisté à passer en revue les différents minéraux argileux, existant, avec une attention particulière sur ceux de type 1:1, les différentes méthodes utilisées pour leur modification, leur applications ... ainsi que d'autres considérations (tensioactif,

polluants ...) en relation avec la thématique. L'expérimentation commence au chapitre II qui s'intéresse à l'interprétation des résultats de la caractérisation physicochimique de nos nanohybrides halloysitiques.

Dans le chapitre III, les solides halloysitiques ont servi à la récupération de pentachlorophénol (PCP) et chromates (Cr^{6+}), en monosoluté, à partir de phases aqueuses. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le rapport solide/solution, le temps, la concentration et la température. 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 polluants 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 polluants de nature différente, soit le PCP et le Cr^{6+} . 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.

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, suivie d'une transformation chimique. Différents types d'argiles (verte, blanche et rouge, principalement) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [1].

L'argile (Figure I.1), matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées [1].



Figure I.1. Formes d'argile.

I.1.2. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés. 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.2). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable (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 des minéraux argileux

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

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:

a- Minéraux à 7 Å

Empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est symbolisé par **TO** ou type 1:1 ; son épaisseur est environ 7 Å. (Figure I.2).

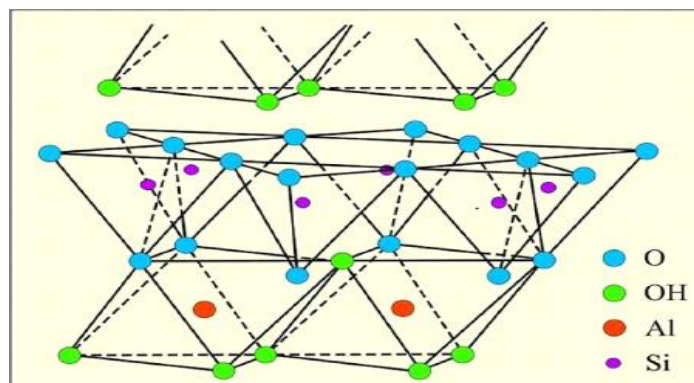


Figure I.2. Minéraux argileux de type 1:1.

b- Minéraux à 10 Å

La couche octaédrique est située entre deux couches tétraédriques. Il est symbolisé par **TOT** ou type 2:1 (Figure I.3). 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.

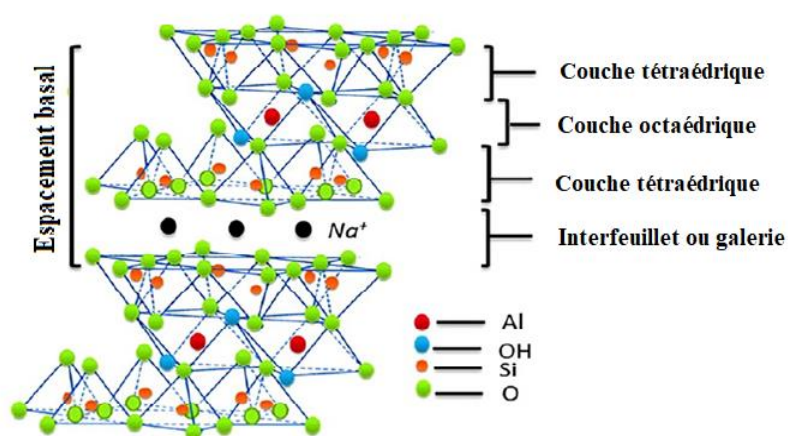


Figure I.3. Minéraux argileux de type 2:1.

c- Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet **TOT** et de couche octaédrique interfoliaire (Figure I.4). Autrement, les minéraux 2:1:1, appelés brucite (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 cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

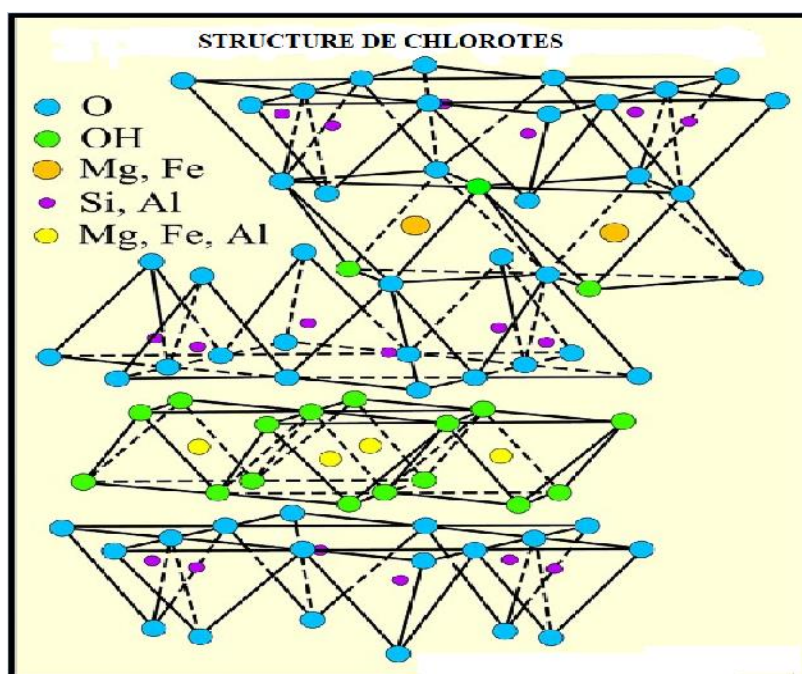


Figure I.4. Minéraux argileux de type 2:1:1.

d- Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier, ou irrégulier, de minéraux argileux appartenant aux groupes ci-dessous (Figure I.5.).

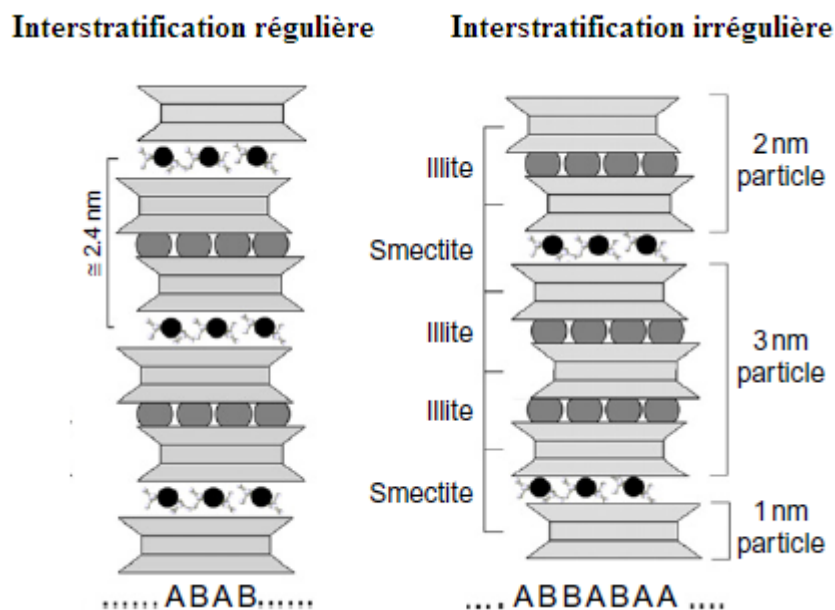


Figure I.5. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.

I.1.4. Minéraux 1:1

I.1.4.1. Kaolinite

La kaolinite est le minéral caractéristique des argiles de type 1:1. Son feuillet élémentaire résulte de l'association d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique, la liaison se faisant par des atomes d'oxygène. Elle se présente morphologiquement sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Figure I.6), de l'ordre d'une centaine d'Angstrom. Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène, relativement fortes, qui empêchent le phénomène d'expansion et font en sorte que la distance basale ait une valeur faible de l'ordre de 7,2 Å. Par conséquent, il en résulte :

- Difficulté à dissocier l'empilement;
- Stabilité du minéral : l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets, ni provoquer un gonflement ou un retrait des particules.

Cette argile est particulièrement répandue dans les sols provenant de régions à climat chaud et humide.

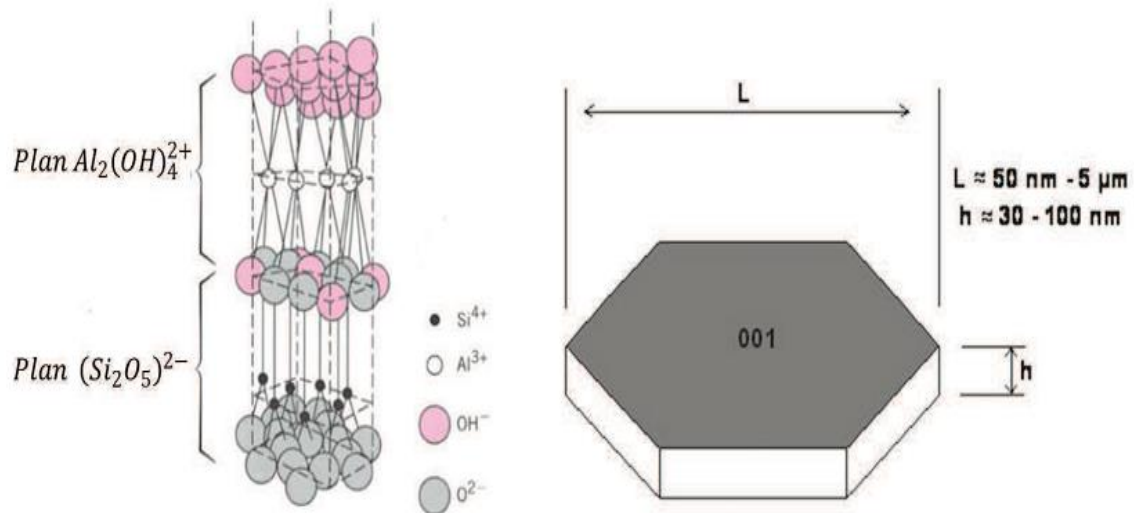


Figure I.6. Structure de kaolinite.

I.1.4.2. 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.7 [2].

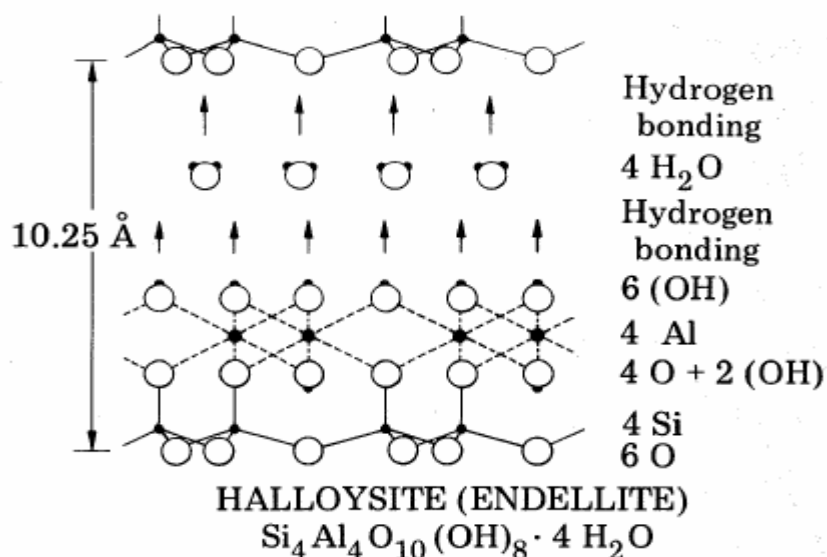


Figure I.7. Structure cristalline et type de liaisons entre feuillets d'halloysite.

Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes (Figure I.8).

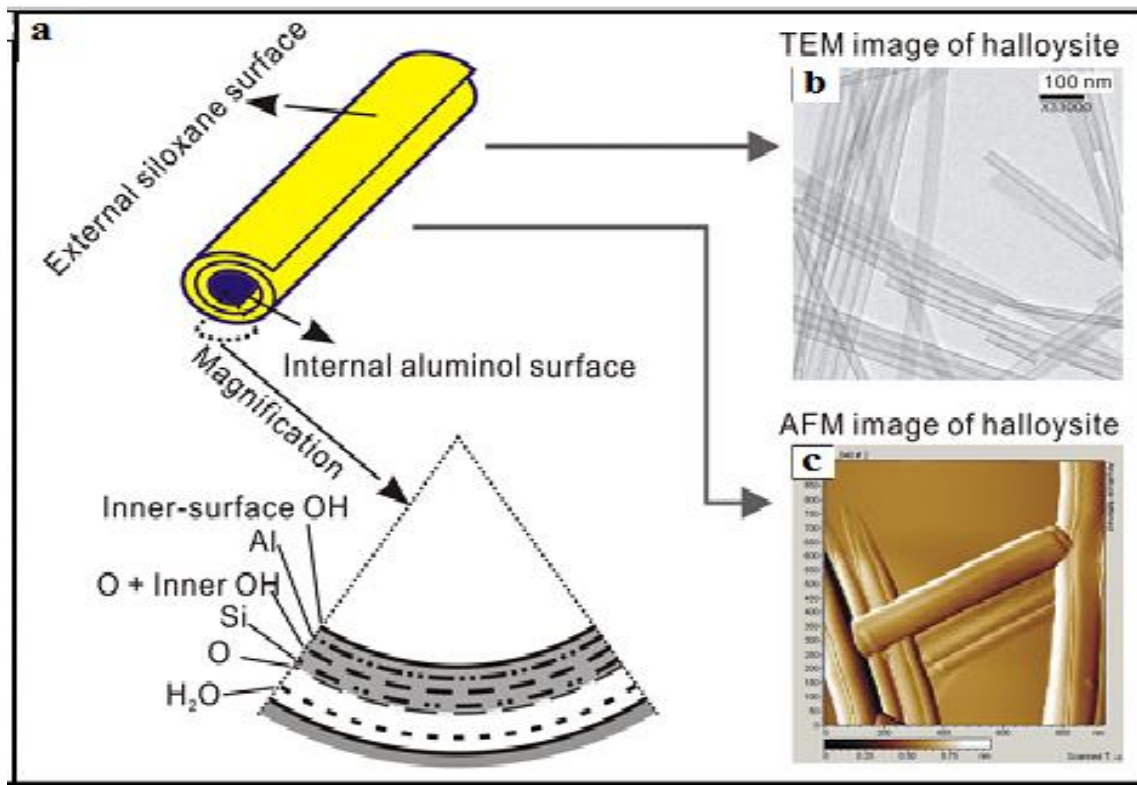


Figure I.8. Structure des particules d'halloysite; b,c: Images MET et MFA de l'halloysite [2].

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.9).
- les vides formés entre les particules agglomérées (50-100 nm) [5, 6].

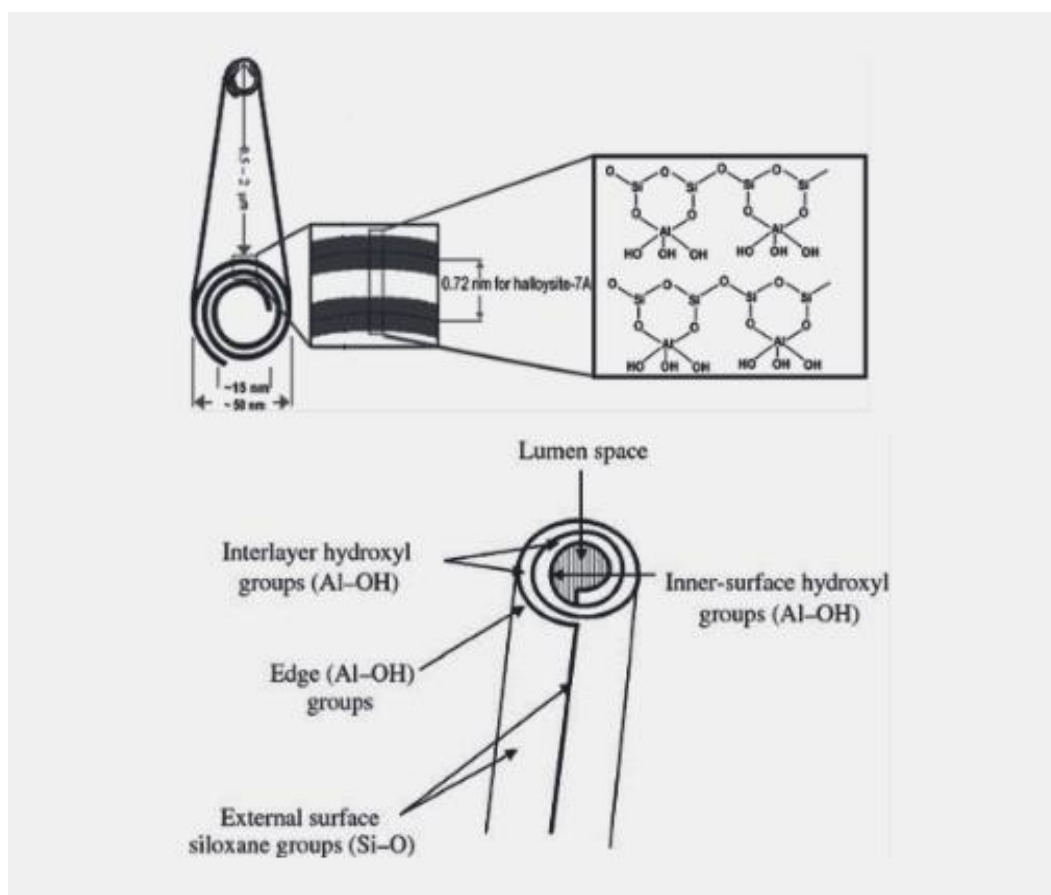


Figure I.9. Morphologie tubulaire de l'halloysite.

Les caractéristiques physicochimiques de l'halloysite sont résumées dans le tableau I.1.

Tableau I.1. Caractéristiques physicochimiques de l'halloysite.

<u>Halloysite</u>	
<u>Formule brute</u>	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
<u>Identification</u>	
<u>Masse molaire</u>	258,16 g mol ⁻¹
<u>Couleur</u>	Incolore ; blanc ; gris ; grisâtre ; vert ; jaune ; jaunâtre ; brunâtre ; rougeâtre ; bleuâtre ; bleu.
<u>Système cristallin</u>	Monoclinique
<u>Habitus</u>	Tubulaire ; massif ; agréant ; pulvérulent ; terreux, géliforme ; collomorphe ; croûte ; compact ; ultramicroscopique ; farineux.
<u>Fracture</u>	Terreuse ; conchoïdale.
<u>Eclat</u>	Nacré ; mat ; gras ; cireux.
<u>Propriétés</u>	
<u>Transparence</u>	Translucide-transparent
<u>Densité</u>	de 2,55 à 2,57
<u>Dureté (Mohs)</u>	1 – 2

I.1.5. Publications sur les halloysites

La figure I.10 recense le nombre de publications réalisées sur les halloysites, de l'année 2000 jusqu'à janvier 2019.

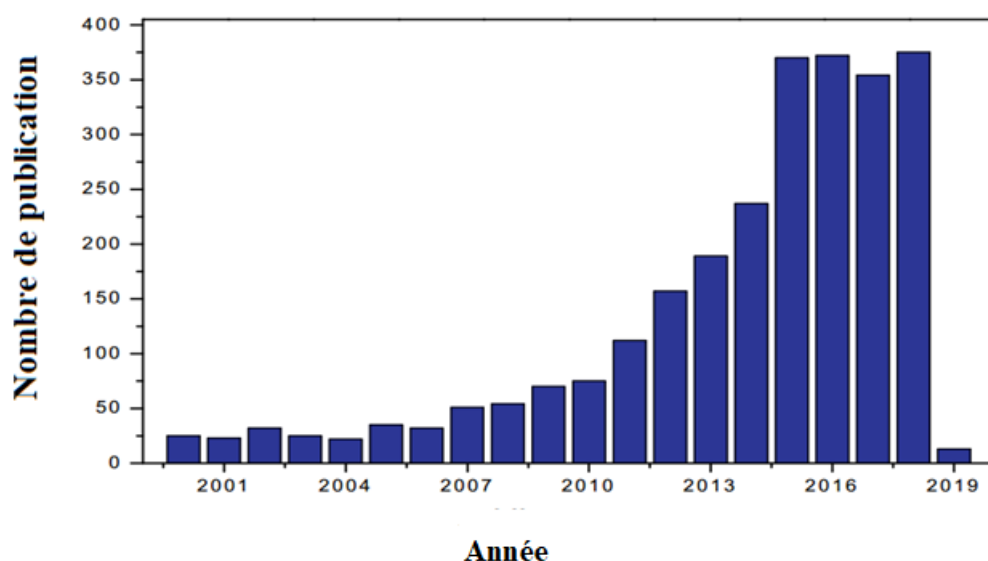


Figure I.10. Nombre de publications sur l’halloysite cité dans Scopus

(2000–fin janvier 2019) [7].

La figure I.10 montre que le nombre de travaux sur l’halloysite, publiés dans le monde, augmente régulièrement. Il était de 25 en 2000 et atteignait 375 en 2018. Le nombre d’environ 15 publications en 2019 est dû au fait que le recensement s’est arrêté fin janvier 2019. Ceci montre l’intérêt croissant de la communauté scientifique pour 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 a une meilleure réactivité.

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 mécaniques 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 SiO_2 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 m^2/g . Le matériau obtenu a servi à l'élimination de 3-methoxybenzaldehyde.

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 SEA2M, dans lequel cette thèse a été réalisée. C'est ainsi que Kadi et al. [22] ont étudié le comportement thermique de l'halloysite dans l'intervalle 200–1000 °C. Le traitement à 600 °C a permis sa déshydroxylation (élimination de OH de la structure). A 1000 °C, il y a eu formation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et silice amorphe, SiO_2 . En parallèle, le traitement thermique a peu affecté la surface spécifique. En effet, ce paramètre reste constant, à environ 63 m^2/g , pour l'ensemble des échantillons, sauf pour celui traité à 1000 °C, où elle chute à 17,8 m^2/g . Les matériaux obtenus ont été utilisés pour la récupération de Pb(II) et Cd(II), en single et bisoluté [23].

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.11).

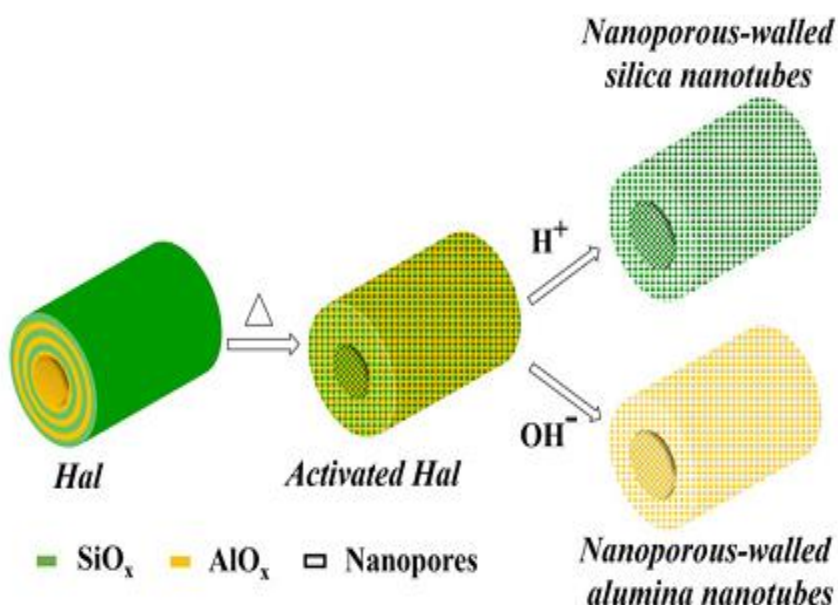


Figure I.11. Comportement de l'halloysite (nanotube) en fonction des traitements acide et basique [2].

Bhattacharyya et al. [24] 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 [25]. 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. [26] 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) [27] et microscopie à force atomique (AFM) [28]. Après traitement, le matériau a été utilisé comme adsorbant de bleu de méthylène [29].

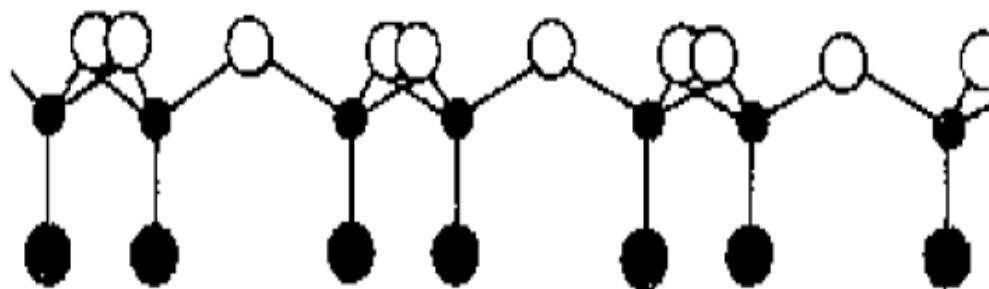


Figure I.12. Structure d'halloysite après attaque acide [29].

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. [30]. 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 Al³⁺ de la couche octaédrique et des 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 m²/g. Les solides obtenus ont été utilisés comme adsorbants et supports catalytiques.

Volzone et Ortiga [31] 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: SO₂ (0,914–1,242 mmol/g), C₂H₂ (0,450–0,721 mmol/g) et CO₂ (0,437–0,602 mmol/g). Melo et al. [32] ont étudié l'effet du traitement thermique à 500 °C, suivi par l'attaque par des acides nitrique et sulfurique. Le traitement thermique augmente légèrement la surface spécifique, de 35,3 à 37,8 m²/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. [33], sur une kaolinite. En combinant les traitements mécanique et acide, la surface spécifique a augmenté de 63 à 533 m²/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. [34] 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, correspondant à la kaolinite déshydroxylée.

Dans le cadre des travaux du laboratoire SEA2M, l'halloysite a été traitée 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 [35], vert malachite [36] et rouge Congo [37].

I.2.4. Intercalation

L'interaction des molécules sur les surfaces externes est fondamentalement un processus d'adsorption [38]. L'adsorption sélective peut également avoir lieu sur les surfaces des bords. Certains types de molécules peuvent s'insérer entre les feuillets et réagissent chimiquement avec les surfaces internes. Une telle insertion de molécules entre les feuillets provoque l'expansion du feuillet et ce processus est connu sous le nom de "réaction d'intercalation". Ainsi, l'intercalation est un processus chimique de modification des surfaces internes qui entraîne des changements importants dans les propriétés. Par exemple, elle peut causer un désordre important au sein du minéral argileux et, ainsi, fournir des surfaces accessibles à des réactions chimiques [38-40].

L'intercalation peut se faire à travers plusieurs mécanismes, lesquels dépendent de la rupture de la liaison hydrogène entre des feuillets consécutifs et la formation de nouvelles liaisons hydrogène avec la molécule d'insertion [39, 40]. Ces liaisons impliquent généralement les groupes hydroxyle de la surface interne où des changements sont observés dans l'intensité des bandes liées à la vibration de ces groupes. Ceci est observé pour des molécules intercalées, telles que acétate de potassium, où la liaison hydrogène se produit entre le groupe carboxylate de l'anion acétate et l'hydroxyle de la surface interne du feuillet de gibbsite [39].

En raison de la structure de la kaolinite, seules quelques molécules organiques peuvent s'intercaler dans son espace interfoliaire, à l'instar de l'hydrazine, formamide, acétamide, alkyle amine, acétate de potassium, acétate de césium, urée, diméthylsulfoxyde, N-méthylformamide, diméthylformamide, ... [41-45]. Ceci dépend de la taille et de la disposition des agents intercalants. Bien que peu de composés aient la capacité d'intercalation, le nombre peut être étendu par la méthode dite "du déplacement" [46].

A titre d'illustration, nous avons représenté le schéma d'une kaolinite intercalée par diméthylsulfoxyde DMSO (Figure I.13) [47].

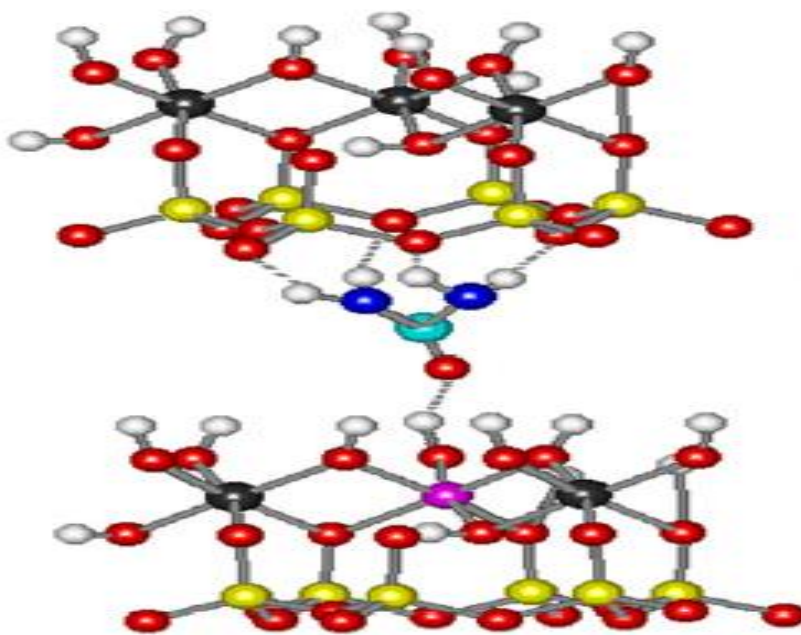


Figure I.13. Intercalation de DMSO dans une kaolinite [47].

Les molécules de DMSO intercalées forment des liaisons hydrogène plus fortes avec les feuillets de kaolinite, par rapport à celles initialement présentes.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh (DD3) a été réalisée par 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 [48].

L'intercalation de DD3 par les acétates, $M^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ ($M = \text{Na}^+$, NH_4^+ ou Pb^{2+}), a été réalisée par Mellouk et al. [49]. Cette intercalation a modifié la morphologie des cristallites et augmenté sensiblement le nombre de feuillets. Les matériaux intercalés ont été utilisés pour l'adsorption de Cu(II) [50]. Les résultats ont montré que l'halloysite intercalée par NaCH_3COO a une capacité d'adsorption 2,2 plus grande, comparativement à l'halloysite non intercalée.

L'espacement basal a atteint 10,9 Å pour éthylène glycol/halloysite [51] et 10,4 Å pour formamide/kaolinite [52]. L'insertion de formamide et hydrazine, dans une kaolinite, a conduit à un espacement basal de 10,1 et 11 Å, respectivement [53]. Carrado [52] 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. [54] ont utilisé 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 alkoxysilanes, d'agents cationiques ou anioniques ; le but étant d'aboutir à des structures intercalées par des molécules organiques. Par la suite, l'intercalation n'est plus devenue une finalité, mais une étape intermédiaire pour arriver à l'exfoliation.

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.14).

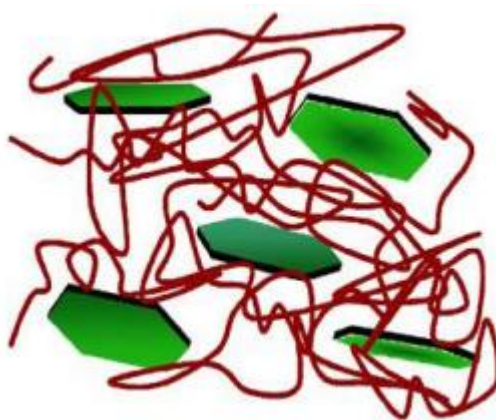


Figure I.14. Structure exfoliée.

Ces argiles exfoliées sont largement utilisées comme matériaux précurseurs pour l'adsorption et la catalyse, électrodes et pour l'amélioration des propriétés mécaniques ou support 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.

Ferreira et Lagaly [55] ont décrit un processus pour exfolier la kaolinite en trois étapes. Ces auteurs ont utilisé une kaolinite intercalée dans une première étape avec du méthanol. La procédure a consisté ensuite à substituer le méthanol par n-octadécylamine et, ensuite, à disperser cette kaolinite traitée, dans le toluène. Letaïef et Detelleir [56] ont utilisé une approche plus alambiquée, mais bien efficace pour exfolier la kaolinite. Ces auteurs ont combiné un traitement chimique, à base d'un mélange de polyélectrolytes, à un traitement mécanique et ils ont montré que cette procédure permettait d'obtenir une kaolinite exfoliée, en se basant sur les résultats de DRX dans lesquels on ne trouve pas de réflexions dans la direction 001.

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

Un certain nombre de paramètres influencent le mécanisme et, par conséquent, la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le plus important est le type de catalyse utilisé, car l'hydrolyse peut être catalysée en milieu acide ou basique [57, 58]. En effet, d'après Weissenbach et Mack [59], à un pH acide, les silanes s'hydrolysent très facilement et les fonctions formées sont relativement stables. A un pH neutre, les silanes s'hydrolysent très lentement et les fonctions formées sont instables, tandis qu'à un pH basique, les silanes s'hydrolysent facilement mais les fonctions silanol formées sont instables et condensent rapidement pour former des liaisons Si–O–Si. L'autre facteur déterminant dans la cinétique de l'hydrolyse est la nature des groupements hydrolysables. Les groupements alcoxy sont habituellement de type ethoxy ou methoxy, et, sous les mêmes conditions d'hydrolyse, Kang et al. [60] ont trouvé que les groupes methoxy du trimethoxysilane s'hydrolysent plus vite que les groupes ethoxy du triethoxysilane. Toutefois, l'hydrolyse du trimethoxysilane produit du méthanol, ce qui est plus problématique que dans le cas du triethoxysilane qui produit de l'éthanol, bien moins toxique. La longueur des chaînes alkyles joue aussi un rôle dans la vitesse d'hydrolyse. Par exemple, le α -methacryloxymethyltrimethoxysilane, dans un mélange acétone/eau à pH 4, s'hydrolyse jusqu'à 20 fois plus vite que le γ -methacryloxypropyltrimethoxysilane [61]. Cela est due à l'effet « α » des silanes, les chaînes les plus courtes conduisent à une plus grande réactivité des groupes alcoxy, ce à cause de la plus forte interaction électronique entre la fonctionnalité X et l'atome Si.

Deux mécanismes peuvent être envisagés lors de la modification d'argiles par des agents silanes [62]. Un mécanisme classique par hydrolyse et condensation d'agents de greffage silane, en présence d'eau. Les groupes silanols résultant de l'hydrolyse des agents de couplage se condensent pour former des oligomères siloxane, qui peuvent alors interagir avec le substrat par des liaisons hydrogène. La dernière étape est la condensation des fonctions silanol avec celles de la surface de la charge minérale, via la création de liaisons covalentes. Pour ce type de silanation, le nombre de liaisons entre molécules de l'agent de greffage peut être élevé et va amener la formation d'un recouvrement à plusieurs niveaux (formation de

multicouches). Le deuxième mécanisme, possible, est celui par ouverture de ponts siloxane, en milieu anhydre. Ce mode opératoire nécessite l'utilisation d'agents silanes et de solvants purs ainsi que l'élimination de l'eau présente à la surface de la charge minérale, ce qui empêche l'hydrolyse des silanes. Dans ces conditions anhydres, le greffage s'effectue par ouverture de ponts siloxane suivie par une condensation d'un silane sur un silanol voisin, ce qui permet la formation d'une monocouche de l'agent de greffage à la surface de la charge minérale.

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 [63]. 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. [64] ont fonctionnalisé une halloysite par diethanolamine (DEA, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$) et triethanolamine (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.15). L'adsorption a augmenté de 10 fois, pour l'un des cations métalliques.

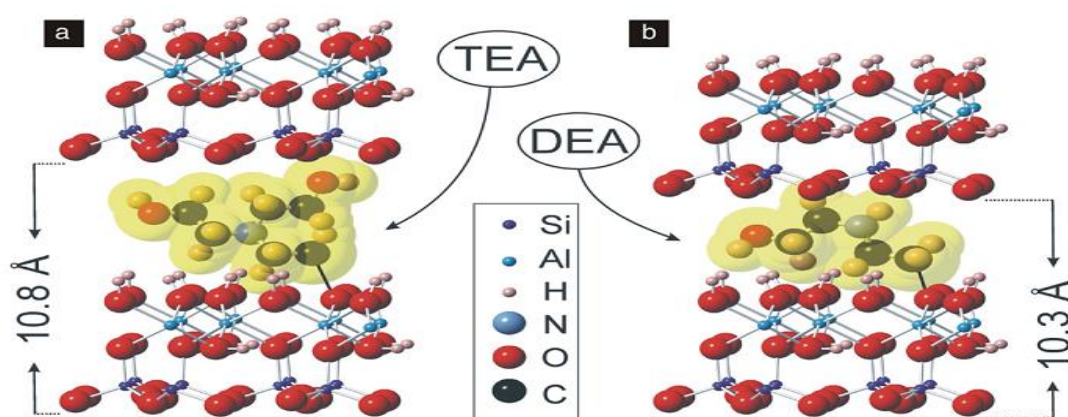


Figure I.15. Modification de l'halloysite par diethanolamine (DEA) et triethanolamine (TEA) [64].

I.2.7. Modification des argiles par tensioactifs

Un tensioactif ou surfactant est un composé qui modifie la tension superficielle entre deux surfaces. Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, c'est-à-dire qu'elles présentent deux parties, de polarité différente, l'une lipophile (qui retient les matières grasses) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire.

Ils permettent ainsi de solubiliser deux phases non miscibles, en interagissant avec l'une apolaire (c'est-à-dire lipophile, donc hydrophobe), par sa partie hydrophobe, tandis qu'avec l'autre phase, qui est polaire, il interagira par sa partie hydrophile (Figure I.16).

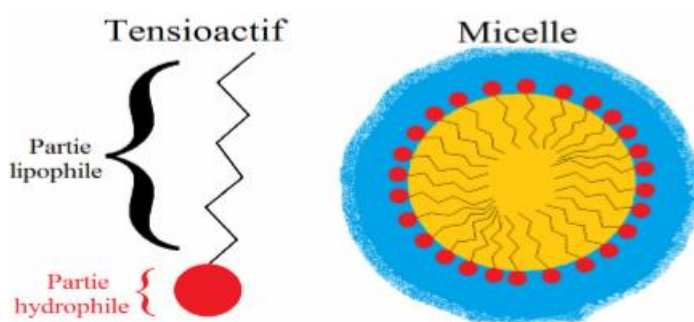


Figure I.16. Représentation schématique d'une molécule de tensioactif et d'une micelle.

La nature de la tête polaire est variable. Elle inclue des cations alkylammonium ou des cations phosphonium. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates. La présence de ces molécules dans les argiles accroît la distance basale. Cette dernière augmente avec la taille de la molécule tensioactive.

L'hexadécyltriméthylammonium bromure (HDTMABr) a été utilisé pour préparer nos organohalysites. HDTMABr a une coloration blanche et est soluble dans l'eau à température ambiante et à tout pH. Sa formule brute est: $C_{19}H_{42}BrN$ et sa masse molaire = 364,45 g/mole. Sa structure est représentée sur la figure I.17.

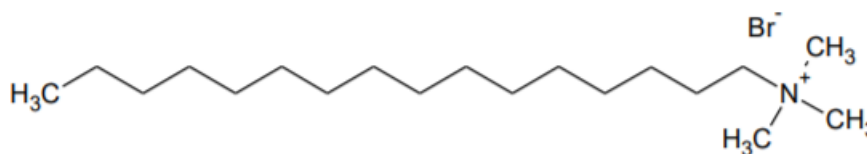


Figure I.17. Structure de HDTMABr.

1.3. APPLICATIONS DES HALLOYSITES

1.3.1. Synthèse de zéolithes à partir d'halloysite

Une série de zéolithes telles que NaA [65, 66], NaX [67] et NaY [68], a été synthétisée à partir d'halloysite, par une méthode hydrothermale (Figure I.18). La morphologie tubulaire de l'halloysite a changé en cubique ou sphérique (Figure I.19), 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^+).

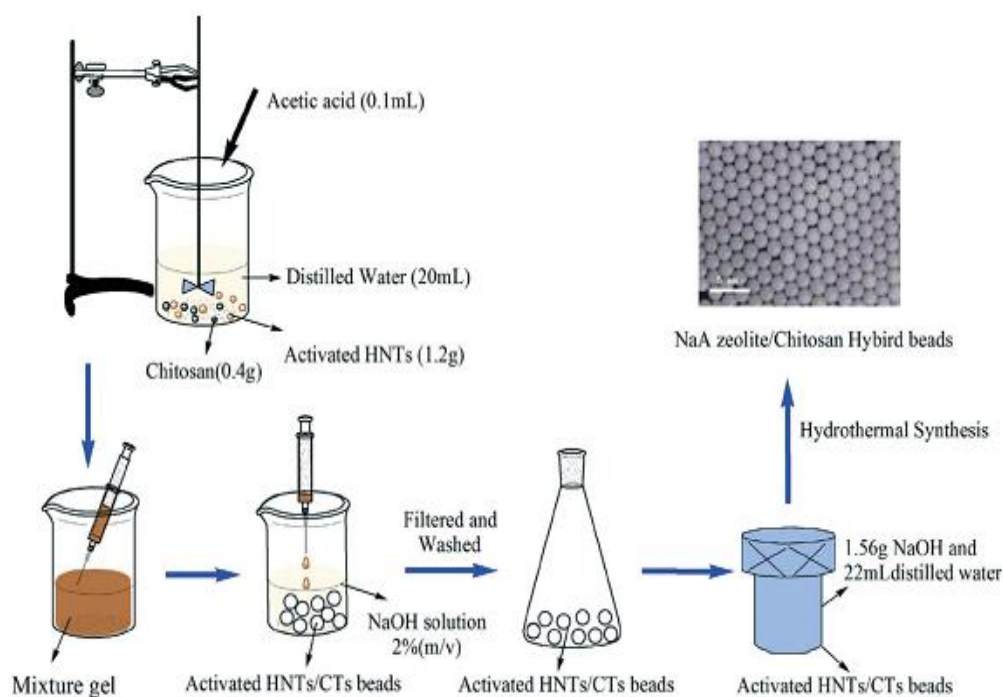


Figure I.18. Processus de synthèse de zéolithe NaX/perles chitosan hybride.

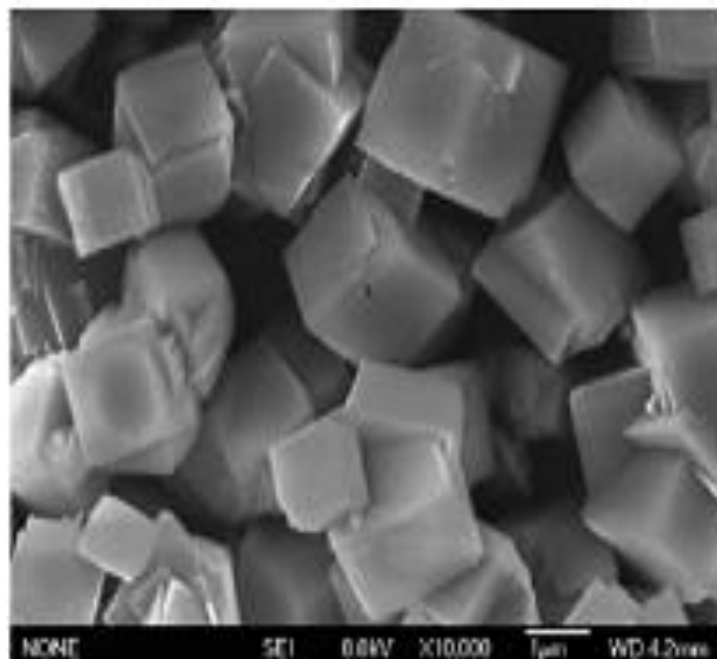


Figure I.19. Image MEB d'une zéolithe synthétisée à partir d'halloysite nanotube.

1.3.2. Synthèse de membrane à partir 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.20) [69]. 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.

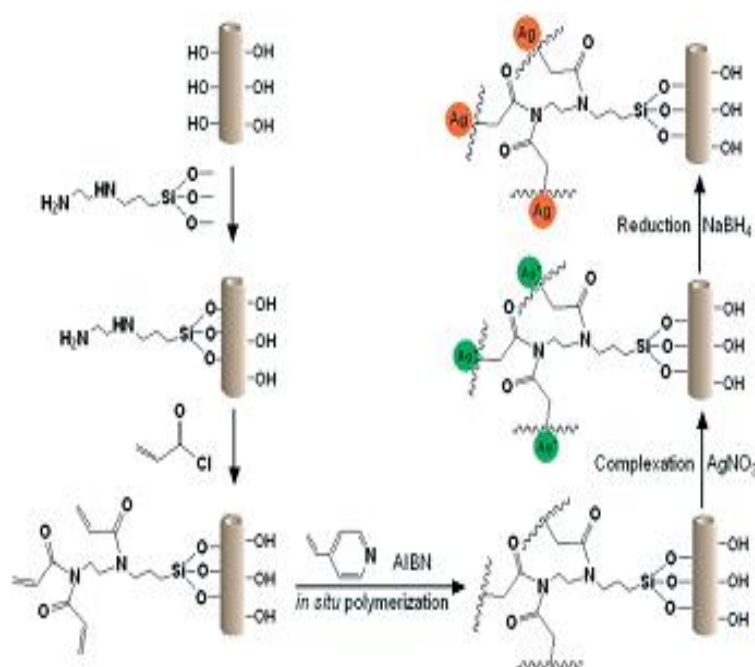


Figure I.20. Fabrication de membrane antimicrobienne par halloysite-AgNPs [69].

1.3.3. Libération contrôlée de composés actifs

L'une des caractéristiques attrayantes de l'halloysite est un nanotube, creux, appelé aussi lumen, d'un diamètre capable d'encapsuler des macromolécules, notamment des médicaments, de l'ADN et des protéines. Dans leur travail de pionniers, Price, Gaber et Lvov [70] ont suggéré d'utiliser l'halloysite pour l'administration durable de médicaments. Ils ont chargé des nanotubes d'halloysite, à partir de solutions médicamenteuses saturées. Le chargement à partir de solutions médicamenteuses, accompagné d'un pompage cyclique sous vide, en entrée et en sortie, a permis de remplacer l'air des cavités internes par du liquide.

Pour la charge de médicaments, l'eau, l'alcool ou l'acétone étaient souvent utilisés comme solvants. Après le chargement, les tubes d'argile étaient rapidement lavés à l'eau, pour éliminer le médicament adsorbé sur la surface externe, et séchés à 70 °C. Si les nanotubes d'halloysite chargés sont exposés à l'eau, ils libèrent le médicament entre 4 et 12 h. Sur figure I.21, on peut voir que la dissolution de la dexaméthasone, du furosémide et de la poudre microcristalline de nifédipine, dans l'eau, se produit en 0,2 h, alors que leur libération prolongée, à partir de nanotubes d'argile, prend environ 12 h (40 % de libération en 5 h).

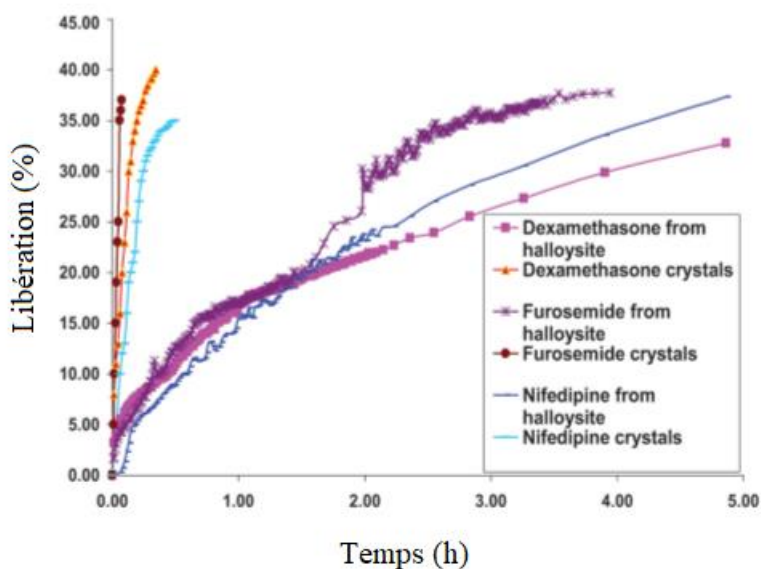


Figure I.21. Profil de libération de dexaméthasone, furosémide et nifédipine ; eau, pH 6,5.

Dans les trois courbes de libération, un éclatement initial en 20 min a été suivi d'une libération en 8-10 h. L'éclatement initial peut être dû à la libération de médicaments liés à la surface externe. Dans le cas d'une charge utilisant 50 % d'éthanol et d'une libération dans l'eau, la valeur de n est d'environ 0,75, ce qui indique que le mécanisme de libération se rapproche d'une cinétique d'ordre zéro. Cette libération linéaire pourrait être due à une charge plus importante du médicament à l'intérieur des nanotubes halloysitiques, donnant ainsi une libération contrôlée par nanopores. Aucun médicament n'a été inséré dans l'espace interfoliaire, comme l'indique la réflexion à 7,2 Å.

I.3.4. Photocatalyseur à 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 [71], ZnO [72], Ag [73] et CeO_2 [74]. Le but est d'éliminer des colorants par un mécanisme d'adsorption/photodégradation. Du et Zheng [70] 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. [72] ont synthétisé un nanocomposite halloysite/oxydes métalliques/carbone, par dépôt de nanoparticules d'oxydes

métalliques (ZnO et TiO₂) 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 photocatalytique. Li et al. [74] ont préparé un nanocomposite hybride de CeO₂-AgBr, fixé sur une halloysite par micro-onde (figure I.22.a). Les effets de CeO₂ et AgBr ont considérablement favorisé l'activité photocatalytique et l'introduction des espèces AgBr (figure I.22.b).

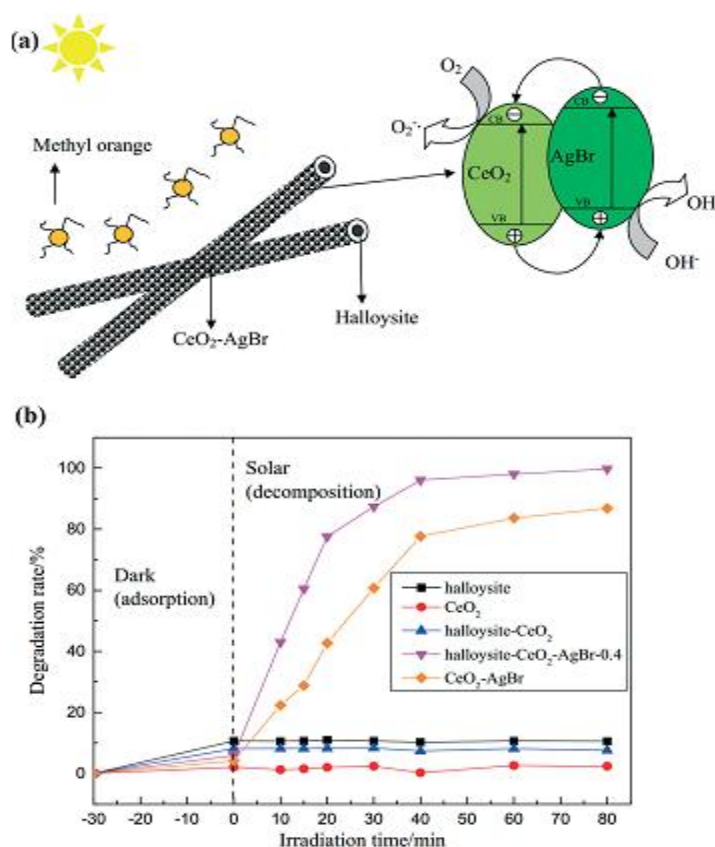


Figure I.22. a) Mécanisme de synthèse de nanocomposite de halloysite/CeO₂/AgBr, b) dégradation photocatalytique de méthyle orange à partir de phase aqueuse sous irradiation de la lumière solaire.

Zou et al. [73] ont synthétisé un catalyseur à base de halloysite et Ag. Le but est de décomposer photocatalytiquement le bleu de méthylène, en utilisant des polyphénols en tant qu'agent réducteur (Figure I.23). 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.

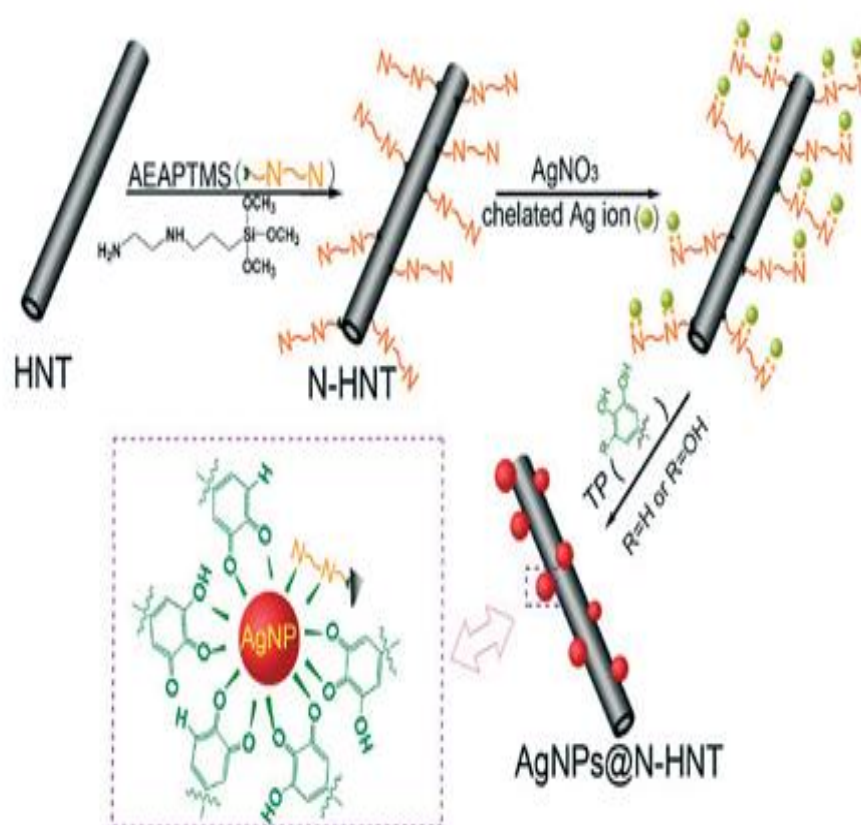


Figure I.23. synthèse d'un catalyseur de AgNPs sur l'halloysite.

I.4. POLLUANTS

I.4.1. Pentachlorophénol

Le pentachlorophénol (PCP) est un fongicide de la famille des organochlorés qui a été largement utilisé en agriculture depuis les années 30 et dans les préparations de produits de traitements des bois. Les principales sources de pentachlorophénol se trouvent dans les sites de traitement du bois, dans certains bois traités, bois de charpentes, lambris, poutres, supports de bardages, planchers. Les cuirs et les tissus peuvent en contenir mais à un degré moindre ainsi que les colles de papier.

Le PCP est une molécule phénolique à cinq atomes de chlore (Figure I.24).

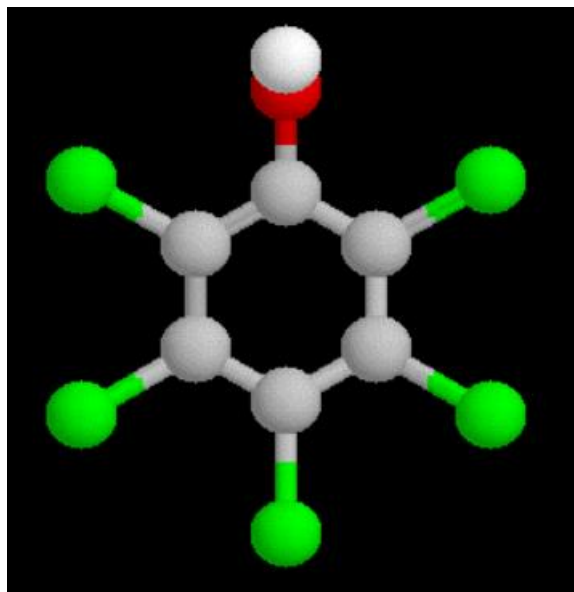


Figure I.24. Structure moléculaire du PCP.

I.4.1.1. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques de PCP sont regroupées dans le tableau I.2. [75, 76].

TABLEAU I.2. Caractéristiques physicochimiques du PCP.

Poids moléculaire	266,35 g mol ⁻¹
Point de fusion	191 °C
Point d'ébullition (760 mm Hg)	310 °C
Pression de vapeur	1,6 (10 mm Hg (25 °C) 1,2 (10 mm Hg (100 °C) 40 mm Hg (211 °C)
Solubilité dans l'eau	20 ppm (30 °C)
Solubilité du sel sodé dans l'eau	33 g /100 g (25 °C)
Réfraction molaire	53.5
pKa	4,71
Coefficient de partage (Kp), à 25°C, dans hexane-eau et octanol-eau	1,03 *10 ⁵ (log Kp 5,01)

Le PCP est un composé organique stable et ne se décompose pas lorsqu'on le chauffe à des températures au-dessous de son point d'ébullition (310 °C). Il se dissout facilement dans les solvants organiques non polaires (huiles), les graisses et les cires. En conséquence, chez l'être humain, nous sommes dotés de lipides cutanés, ce qui accroît la capacité du PCP à pénétrer dans la peau, après un contact dermique. Sa nature hydrophobe et ses autres propriétés facilitent son absorption au niveau de l'intestin [77]. Le PCP est aussi un acide faible. Il est relativement peu soluble dans l'eau, surtout à pH légèrement acide (pKa 4,7) [78].

I.4.1.2. Applications industrielles

En industrie, le PCP peut être synthétisé soit par chlorination de phénol (procédé Boehringer), soit par hydrolyse alcaline de l'hexachlorophénol (procédé Dow). Le PCP technique n'est constitué en réalité que de 85% de PCP. Il contient des impuretés telles que tétrachlorophénol, hexachlorobenzène, polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes, à l'état de traces [79]. Les compagnies qui utilisent le bois traité utilisaient presque exclusivement des poteaux traités au PCP. Le PCP entre également dans la composition des peintures antifouling et dans des huiles minérales pour moteur [80].

I.4.1.3. Problèmes causés à l'environnement

Dans l'environnement, la biodégradation de PCP est lente et peu efficace [81]. Ces propriétés physicochimiques et sa toxicité en font une substance d'intérêt hautement prioritaire, pour la préservation de l'environnement et la santé humaine [82].

La présence de pentachlorophénol dans l'environnement est uniquement anthropique. Le pentachlorophénol libéré dans l'atmosphère, par les bois traités, pose une problématique pour la santé humaine et la préservation de la qualité de l'environnement. Les émissions liées à la fabrication du produit sont insignifiantes. Le traitement du bois, le lessivage des sols contaminés et les dépôts de provenance atmosphérique induits par les précipitations, contribuent à la contamination des eaux de surface et souterraines.

Le PCP a été classé comme polluant prioritaire dans l'eau par l'agence de protection de l'environnement des États-Unis, qui a fixé son niveau maximal dans l'eau potable à 1 µg L⁻¹. Au Canada, le critère de qualité pour le PCP dans l'eau de consommation est fixé à 42 µg L⁻¹. Le critère de qualité environnementale du PCP (EQC) a été fixé, dans les sols, à 7,6 mg/kg [83].

I.4.2. Chrome hexavalent

A la différence du chrome (III), les complexes du chrome hexavalent, Cr(VI), sont faiblement absorbés sur les surfaces inorganiques et constituent, ainsi, la forme la plus mobile du chrome.

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile; c'est un puissant oxydant. Il présente une très grande solubilité qui lui confère une grande mobilité en milieu aqueux. Il se trouve essentiellement sous forme d'oxo-anions, comme le montre la figure I.25 [84].

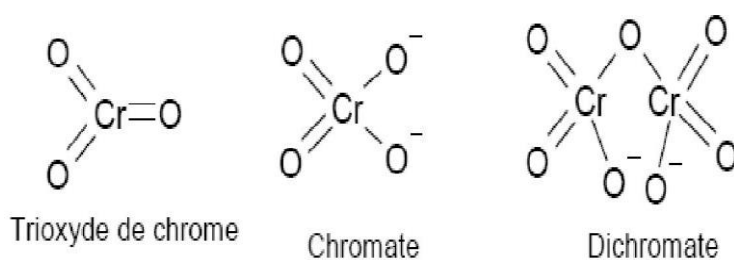


Figure I.25. Différentes structures du chrome hexavalent.

I.4.2.2. Propriétés physicochimiques

Les propriétés physicochimiques des chromates figurent dans le tableau 1.3.

Tableau I.3. Divers propriétés physiques du chromate [85].

Etat ordinaire	solide
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Oxyde	acide
Point de fusion	1875 °C
Point d'ébullition	2671 °C
Énergie de fusion	$16,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$344,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$
Pression de vapeur	990 Pa à 1 856,85 °C

I.4.2.1. Applications industrielles

Le chrome trouve plusieurs applications industrielles et joue un rôle important à savoir : 76% dans le secteur métallurgique, 13% dans l'industrie réfractaire et 11% dans les activités chimiques.

a. Métallurgie

- Alliages ferreux

L'addition du chrome à l'acier augmente sa passivité vis-à-vis de nombreux agents corrosifs et améliore ses propriétés mécaniques. On rencontre des alliages à moins de 3% de chrome, pour les équipements automobiles. La principale application industrielle se situe, cependant, dans la fabrication d'aciers inox (teneur en chrome > 12%).

- Alliages non ferreux

Bien que plus coûteux que les alliages ferreux, ils sont utilisés dans le cas où la présence de fer est indésirable. Leurs applications industrielles sont surtout dans des réacteurs nucléaires, moteurs des avions et turbines.

b. Industrie réfractaire

L'industrie des matériaux réfractaires fait usage de chromites à forte teneur en aluminium et à teneur relativement faible en fer et en silice. Les réfractaires à base de chrome sont utilisés dans une variété de matériaux : verre, ciment, briques réfractaires pour hauts fourneaux, aciers et alliages au fer et nickel.

c. Industrie chimique

Actuellement, soixante-dix composés du chrome ont une utilisation commerciale ; seuls quelques-uns sont produits en grande quantité et on les rencontre dans les domaines suivants :

- Tannage

Introduit au milieu du XIX^e siècle, il est fondé sur la tendance du Cr(III) à former des complexes stables avec les protéines. Cette réaction rend le cuir résistant aux attaques bactériennes et augmente sa stabilité dans l'environnement ambiant. Les sulfates basiques du chrome utilisés sont produits directement à partir du bichromate de sodium ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

- Colorants (pigments, teintures)

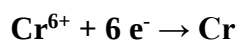
Ils se subdivisent en deux catégories : ceux qui restent sous forme de Cr(VI) et ceux qui se réduisent en Cr(III).

Dans les colorants au chrome (VI), les principaux cations liés à l'anion chromate sont : le plomb, le strontium, le baryum et le zinc. Le chromate de plomb est un pigment jaune essentiellement employé en peintures et en plastiques, grâce à la grande stabilité et à l'intensité de la couleur qu'il leur procure. Les chromates de strontium et de zinc sont utilisés dans les pigments de peintures résistants à la corrosion, notamment dans l'industrie aéronautique. Les chromates de strontium et de baryum sont employés pour la fabrication des feux d'artifices.

Les colorants à base d'oxyde de chrome (III) sont faits à partir d'un mélange de dichromate de sodium et d'acide borique, dans un four à haute température, pour produire l'oxyde vert de Cr(III). Ce type de colorants est utilisé dans les cosmétiques (produits de beauté, savon, poudre à laver).

d. Chromage

C'est un procédé de revêtement, par électrolyse, qui permet de déposer du chrome sur une pièce métallique. Cette dernière est placée comme électrode dans une solution d'acide chromique, en présence d'un catalyseur (généralement de l'acide sulfurique). Le dépôt électrolytique de chrome se fait par réduction des ions chrome à la cathode :



Les composés du chrome trouvent également des applications en tant que catalyseurs, dans la formulation de préservation du bois et dans la fabrication des bandes magnétiques.

I.4.2.3. Problèmes causés à l'environnement

La plupart du chrome de l'air se dépose, finalement, et finit dans l'eau ou dans le sol. Le chrome se lie fortement aux particules du sol et, par conséquent, il ne se déplace pas jusqu'aux eaux souterraines. Dans l'eau, le chrome est absorbé sur des sédiments et devient immobile. Seule une petite partie du chrome qui se retrouve dans l'eau finit par se dissoudre.

Le chrome (VI) est principalement toxique pour les organismes. Il peut altérer le matériel génétique et provoquer des cancers.

Les cultures possèdent un système contrôlant la consommation de chrome. Mais, lorsque la quantité de chrome dans le sol augmente, cela peut mener à des concentrations plus élevées dans les cultures. L'acidification des sols influence aussi la consommation de chrome par les cultures.

Le chrome n'est pas connu pour s'accumuler dans le corps des poissons, mais, des concentrations élevées en chrome, du fait du rejet de produits en métal dans les eaux de surfaces, peuvent endommager les ouïes des poissons nageant dans des eaux proches du point rejet.

Chez les animaux, le chrome peut provoquer :

- ❖ des problèmes respiratoires.
- ❖ une capacité plus faible à lutter contre les maladies.
- ❖ des défauts à la naissance.
- ❖ une infertilité ou la formation de tumeurs.

I.5. 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. Nous nous sommes intéressés à la modification thermique, chimique, intercalation, exfoliation et fonctionnalisation de l'halloysite, un minéral argileux de type 1:1. Une attention particulière a été prêté aux travaux réalisés au sein du laboratoire SEA2M, par notre équipe de recherche. L'étude bibliographique a montré que l'halloysite est utilisée dans la synthèse des zéolithes, comme support catalytique et, en combinaison avec des membranes, dans le traitement des eaux. Ces différentes applications doivent leur existence aux propriétés fortes intéressantes de l'halloysite: un minéral nanotubulaire, creux, dont le diamètre interne, appelé lumen, est capable d'encapsuler des macromolécules, notamment des médicaments, ADN, protéines, produits anticorrosifs ... Nous avons terminé ce chapitre par rappeler les propriétés physicochimiques, domaines d'utilisation et conséquence sur la santé humaine et environnement, de deux polluants ayant fait l'objet du thème de cette thèse: pentachlorophénol et chromates.

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.
- [3] N. Kohyama, K. Fukushima, A. Fukami, Clay Clay Miner. 26 (1978) 25.
- [4] G.J. Churchman, T.J. Davy, L.A.G. Aylmore, R.J. Gilkes, P.G. Self, Clay Miner. 30 (1995) 89.
- [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.
- [7] E.S. Goda, M.A. Gab-Allah, B.S. Singu, K.R. Yoon, Microchemical Journal, 147 (2019) 1083.
- [8] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, 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.
- [12] P. Ptáček, D. Kubátová, J. Havlica, J. Brandstetr, F. Soukal, T. Opravil, Powder Technol. 204 (2010) 222.
- [13] K. Heide, M. Foldvari, Thermochim. Acta, 446 (2006) 106.
- [14] K. Nahdi, P. Llewellyn, F. Rouquerol, R.J.N.K. Ariguib, M.T. Ayedi, Thermochim. Acta, 390 (2002) 123.
- [15] I. Lapidés, S. Yariv, N. Lahav, M. Dvorachek, Thermochim. Acta, 318 (1998) 251.
- [16] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, P. Blanchart, ceramics, Int. 27 (2001) 517.
- [17] É. Kristóf, A.Z. Juhász, I. Vassányi, Clays Clay Miner. 41 (1993) 608.
- [18] R.L. Frost, E. Horváth, É. Makó, J. Kristóf, Á. Rédey, Thermochim. Acta, 408 (2003) 103.
- [19] J.G. Cabrera, M. Eddleston, Thermochim. Acta 70 (1983) 237.
- [20] G. Qiu, T. Jiang, G. Li, X. Fan, Z. Huang, Scandinavian J. metallurgy, 33 (2004) 121.
- [21] H. Koyuncu, A.R. Kul, N. Yildiz, A. Calimli, H.Ceylan, J. Hazar Mater, 141 (2007) 128.
- [22] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Gener-Batonneau, A. Khelifa, Microporous Mesoporous Mater. 158 (2012) 47.
- [23] S. Kadi, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Desalination and Water Treatment,

- 113 (2018) 213.
- [24] G.K. Bhattacharyya, S.S. Gupta, Colloids surf A : Physicochem. Eng. Aspects, 277 (2006) 191.
- [25] J.P. Nguetnkam, R. Kamga, F. Villiéras, G.E. Ekodeck, A. Razafitianamaharavo, J. Yvon, Appl. Clay Sci. 52 (2011) 122.
- [26] E. Abdullayev, A. Joshi, W.B. Wei, Y.F. Zhao, Y. Lvov, ACS Nano, 6 (2012) 7216.
- [27] D. Lu, H.B. Chen, J.S. Wu, C.M. Chan, J. Nanosci. Nanotechnol. 11 (2010) 7789.
- [28] B. Lecouvet, J. Horion, C.D. Haese, C. Bailly, B. Nysten, Nanotechnology 24 (2013) 10.
- [29] R.D. White, D.V. bavykin, F.C. Walsh, Nanotechnology, 23 (2012) 6.
- [30] A.K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. singh, Colloids surf. A : Physicochem. Eng. Aspects 363 (2010) 98.
- [31] C. Volzone, J. Ortega, Appl clay Sci, 32 (2006) 87.
- [32] J.D.D. Melo, T.C.C. Costa, A. Medeiros, C.A. Paskocimas, Ceramics Inter., 36 (2010) 33.
- [33] A.G. Cristobal, R. Castello, M.A.M. Luengo, C. Vizcayno, Mater. Res Bulletin, 44 (2009) 2103.
- [34] M.H. Karaoglu, M. Dogan, M. Alkan, Microporous Mesoporous Mater. 122 (2009) 20.
- [35] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.D. Comparot, A. Khelifa, Colloids Surf. A. 421 (2013) 26.
- [36] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Desalination and Water Treatment, 57 (2016) 14609.
- [37] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Inter. J. Env. Sci. Technol. 16 (2019) 4253.
- [38] R. Asmatulu, Turkish, J Eng. Env. Sci. 26 (2002) 447.
- [39] R. L. Frost, J. Kristof, J. M. Schmidt, J. T. Klopogge, Spectrochim Acta A 57 (2001)

603.

- [40] R.L. Frost, J. Kristof, L. Rintoul, J. T. Klopogge, *Spectrochim Acta*, A. 56 (2000) 1681.
- [41] K.B. Brandt, T.A. Elbokl, C. Detellier, *J. Mater. Chem.* 13 (2003) 2566.
- [42] B. Zhang, Y. Li, X. Pan, X. Jia et X. Wang B, *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 135.
- [43] Y. Deng, J. B. Dixon, G. N. White, *J Colloid Interface Sci.* 257 (2003) 208.
- [44] S. Olejnik, A. M. Posner, J. P. Quirk, *Clay Miner.* 8 (1970) 421.
- [45] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J. T. Klopogge, *Spectrochim Acta*, A. 56 (2000) 171.
- [46] B.P. Kelleher, D. Sutton, T. F. Odwyer, *J Colloid Interface Sci.* 255 (2002) 219.
- [47] C.R. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, *J. Colloid Interface Sci.* 313 (2007) 537.
- [48] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, *Composite Interfaces*, 22 (2015) 403.
- [49] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 230.
- [50] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf, J. Schott, A. Khelifa, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 716.
- [51] S. Hillier, P.C. Ryan, *Clay Min.* 37 (2002) 487.
- [52] K.A. Carrado, *Appl Clay Sci.* 17 (2000) 1.
- [53] K.J. Range, A. Range, A. weiss, *Proceedings of the international clay conference Tokyo*, 1969.
- [54] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Appl. Clay Sci.* 15(1999) 241.
- [55] J. Gardolinski, G. Lagaly. *Clay Mine*, 40 (2005) 547.
- [56] S. Letaief, C. Detellier, 25 (2009) 10975.
- [57] E.J.A .Pope, J.D. Mackenzie, *J. Non. Cryst. Solids*, 87 (1986) 185.
- [59] M. M. Weissenbach K, "Silane Coupling Agents. In Xantos M (éditeur), *Functional*

- Wiley-VCH," *Fill. Plast.* pp. 59–84, 2007.
- [60] H.J. Kang, W. Meesiri, F.D. Blum, *Mater. Sci. Eng. A–Structural Mater.* 126 (1990) 265.
- [61] Wacker Chemical AG publication. Products information brochure: organofunctional silanes from Wacker. www.wacker.com.
- [62] de Monredon–Senani S. Interaction organosilanes/silice de précipitation. Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux. Thèse, Université Paris VI, 2004.
- [63] W. Jinhua, Z. Xiang, Z. Bing, Z. Yafei, Z. Rui, L. Jindun, C. Rongfeng, *Desalination*, 259 (2010) 22.
- [64] J. Matusik, A. Gawel, E. Bielanska, W. Osuch, K. Bahranowski, *Clay Clay Miner.* 57 (2009) 452.
- [65] Y. Zhao, B. Zhang, X. Zhang, J. Wang, J. Liu and R. Chen, *J. Hazard. Mater.* 178 (2010) 658.
- [66] Y. Zhao, B. Zhang, X. Zhang, J. Wang, J. Liu and R. Chen, *Water Sci. Technol.* 62 (2010) 937.
- [67] K. Yang, X. Zhang, C. Chao, B. Zhang, J. Liu, *Carbohydr. Polym.* 107 (2014) 103.
- [68] Y. Zhao, B. Zhang, Y. Zhang, J. Wang, J. Liu, R. Chen, *Sep. Sci. Technol.* 45 (2010) 1066 .
- [69] J. Zhang, Y. Zhang, Y. Chen, L. Du, B. Zhang, H. Zhang, J. Liu, K. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 3081.
- [70] R. Price , B. Gaber , Y. Lvov , *J. Microencapsulation*, 18 (2001) 713 .
- [71] Y. Du, P. Zheng, *Korean J. Chem. Eng.* 31 (2014) 2051.
- [72] Y. Zhang, J. Ouyang, H. Yang, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 252.
- [73] M. Zou, M. Du, H. Zhu, C. Xu, Y. Fu, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 325302.
- [74] X. Li, C. Yao, X. Lu, Z. Hu, Y. Yin, C. Ni, *Appl. Clay Sci.* 104 (2015) 74.
- [75] P. Williams, *Am. Ind. Assoc. J.* 43 (1982) 799.
- [76] J.G. Steiert, Ph. D.Thesis, Univ. Min. Etats-Unis (1987).
- [77] IPCS International Programme on Chemical Safety, "Environmental health criteria 71

- pentachlorophenol", Genève, World Health Organization, pp 11-66 , 1987.
- [78] A.J. Cessna, R. Grover, J. Agric. Food. Chem. 26 (1978) 289.
- [79] B. Fisher,. Pentachlorophenol: Toxicology and environmental fate. J. Pesticide Reform, 11 (1991) 2.
- [80] INERIS. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France: PCP. Paris, France, pp 14, 2005.
- [81] Environmental Protection Agency. « Technical factsheet on: Pentachlorophenol ». Washington D.C., United States, pp 4, 2012.
- [82] Carex Canada. « Agents cancérogènes: Pentachlorophénol ». Vancouver, Canada Carex: Canada, pp 4, 2009.
- [83] Canadien Environmental Quality guidelines. Includes factsheets for guidelines (water, sediment, soil and tissue quality) and CCME protocols to develop Canadien Environment Quality Guidelines, 1999.
- [84] D. Bacha, Begriche, Elaboration de membranes d'affinité pour la récupération du chrome hexavalent, Mémoire de magister, Chimie de l'environnement, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou (2011).
- [85] Ikhlass Marzouk Trifi. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Autre. Université Paris-Est, 2012.

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DE L'INTERCALATION D'HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM

II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique d'une halloysite intercalée chimiquement. Une solution de HDTMA-Br équivalente à six fois la capacité d'échange cationique de l'halloysite a été préparée et mélangée avec une quantité appropriée d'argile halloysite. Trois temps d'intercalation ont été examinés : 2, 7 et 14 jours.

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 du matériau intercalé. Les analyses granulométrique par diffraction laser (échantillon de référence), spectroscopique par infrarouge à transformée de Fourier et texturale par adsorption d'azote, à 77 K, parachèvent l'étude physicochimique. En recoupant les différents résultats, un mécanisme d'insertion de HDTMA dans l'espace interfoliaire a été proposé.

Cette étude plus ou moins exhaustive est indispensable, car la caractérisation structurale des halloysites intercalées, leur comportement chimique, leur morphologie, leur porosité et 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'ARGILE DE DEPART

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 donnée 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
Proportions (%)	49,13	46,16	1,25	0,94	0,21	0,31	0,54	1,44

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de ce matériau. La présence de MnO confère à cette argile la coloration grise. 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 échangée 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.

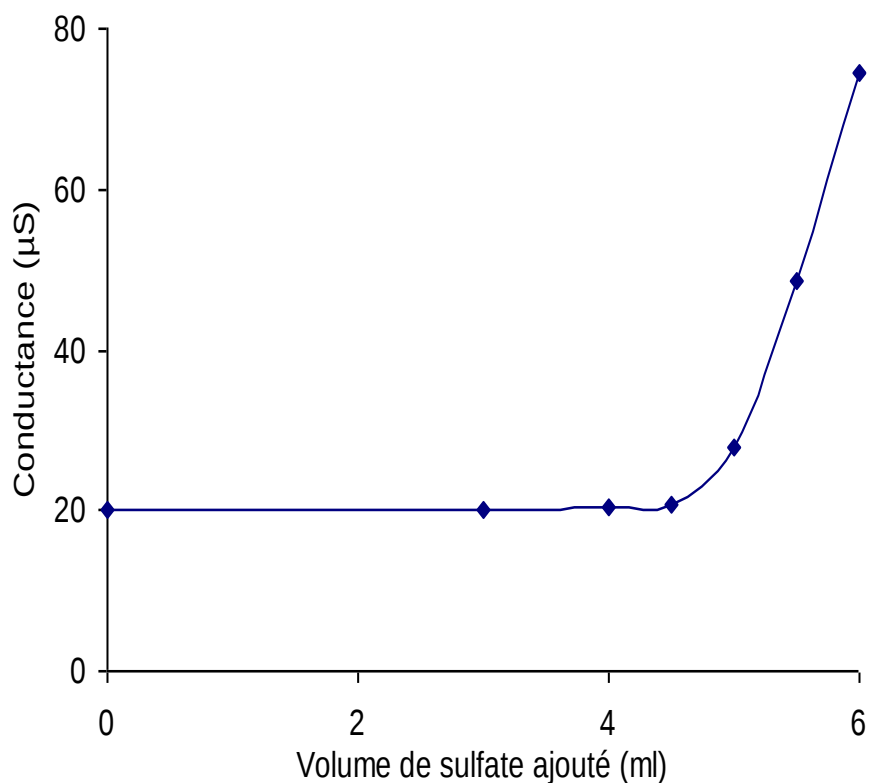


Figure II.1. Dosage conductimétrique de l'argile de départ.

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.

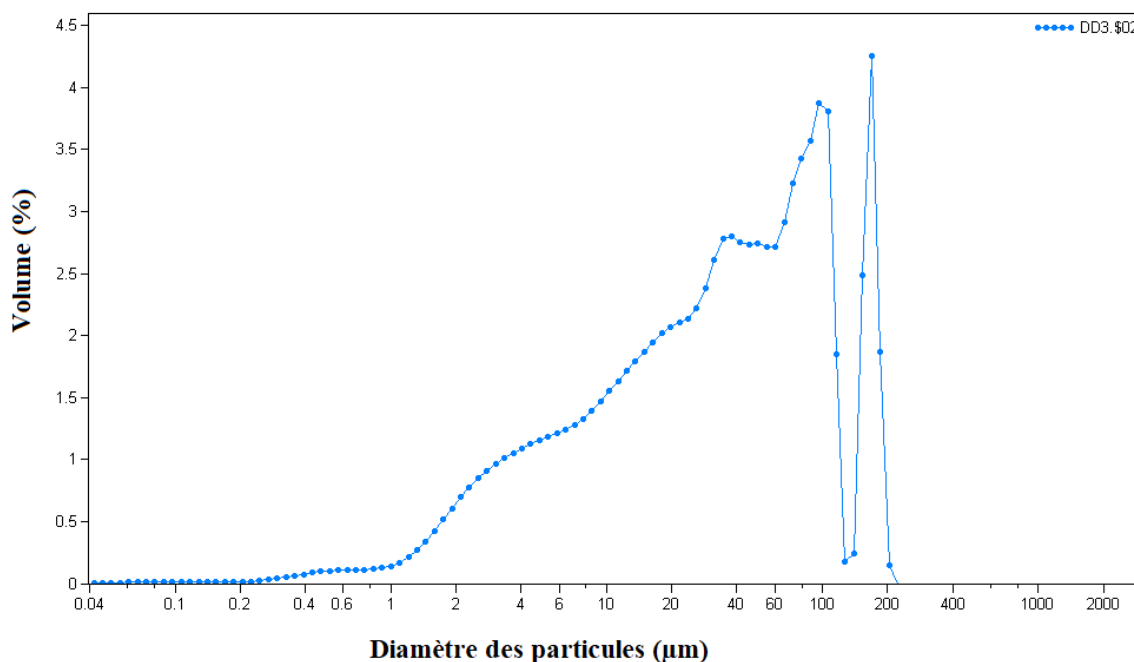


Figure II.2. Evolution de la distribution granulométrique de l'argile de départ.

La distribution granulométrique de l'argile de départ 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 gisement provenant de cavités karstiques [2].

II.2.4. 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.3 et II.4, 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 [3][4]. 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.

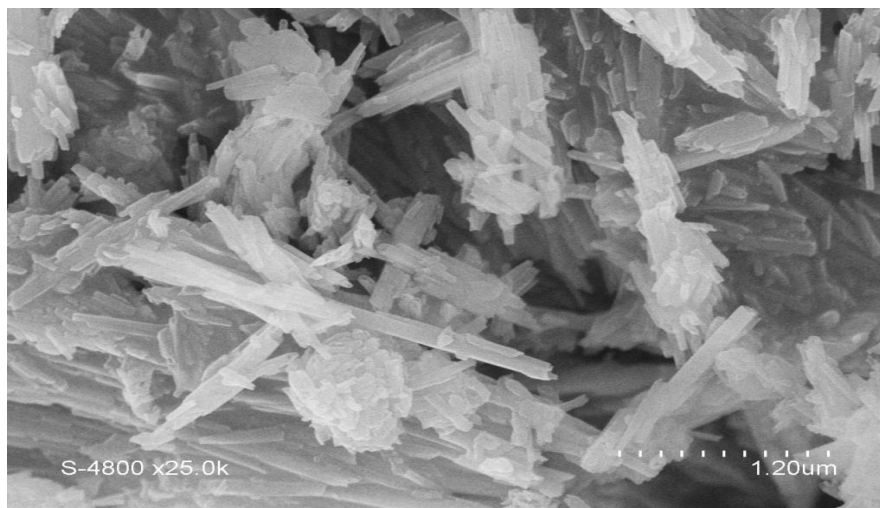


Figure II.3. Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 25000 fois.

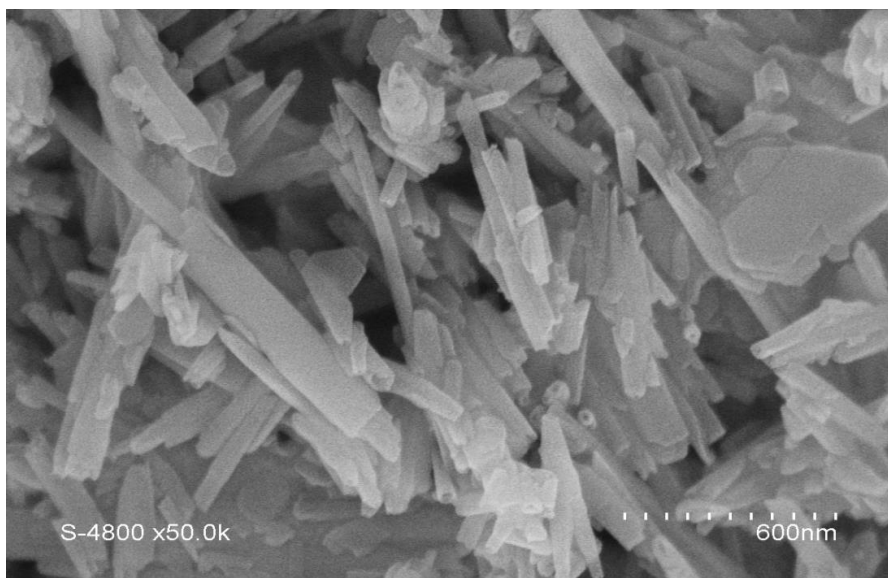


Figure II.4. Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 50000 fois.

II.2.5. 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.5 met en évidence l'évolution du potentiel zêta de DD3, composé principalement d'halloysite, mis en contact avec des solutions aqueuses de différents pH.

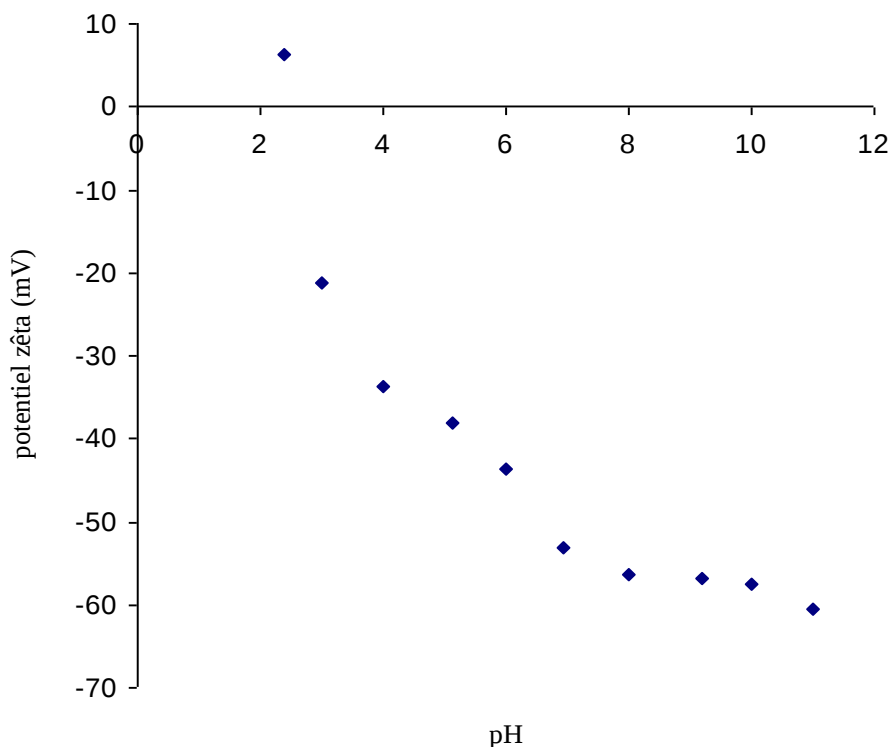


Figure II.5. Evolution du potentiel zêta de l'halloysite en fonction du pH.

D'après la figure II.5, 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.6.) [5], idem pour celle issue de Portugal [6].

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).

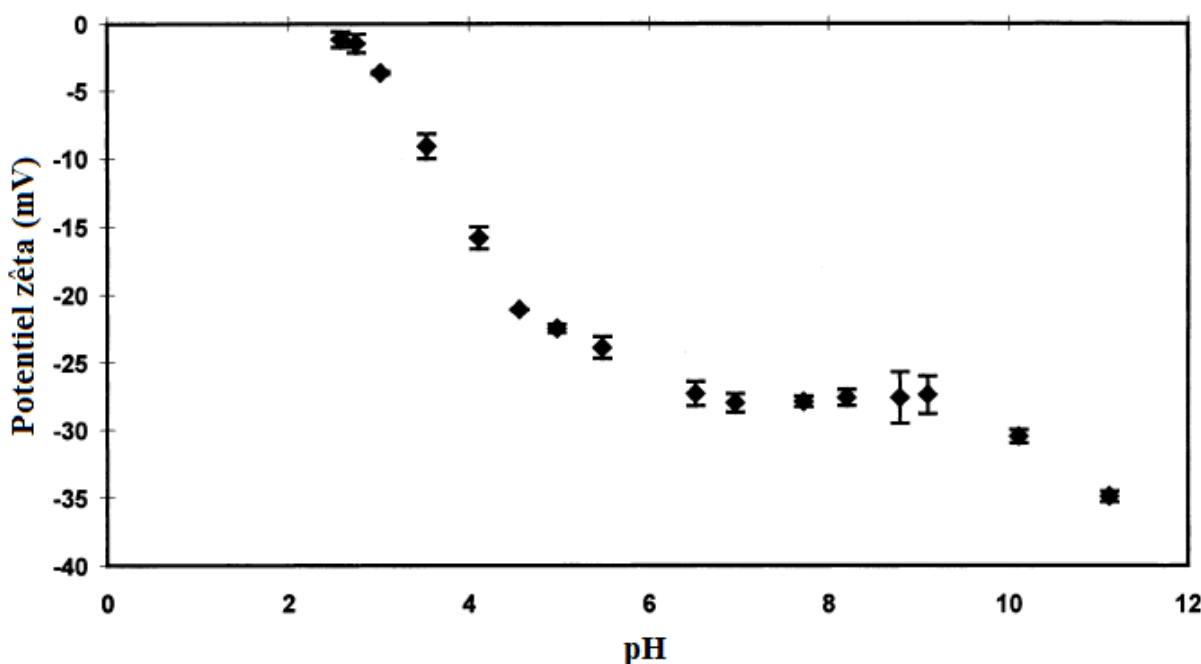


Figure II.6. Evolution du potentiel zêta de l'halloysite de Nouvelle Zélande en fonction de pH.

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 [3], < 2,4 [7], 2,8 [8], 4 [9] et 5,5-6 [10], ont été reportées.

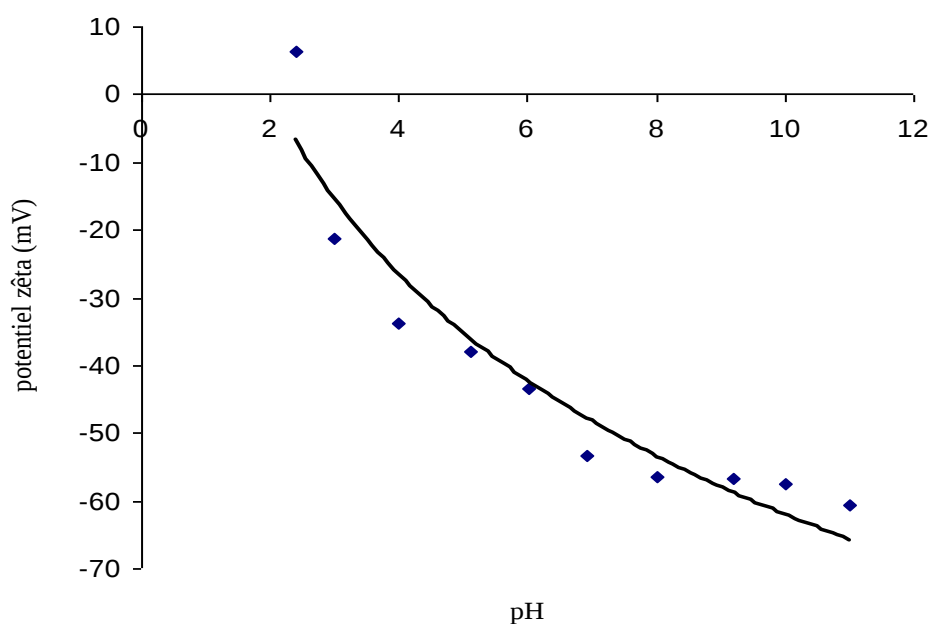
La courbe de tendance de l'halloysite de Djebel Debbagh est de forme logarithmique (Figure II.7.). La même tendance a été trouvée dans le cas d'un kaolin qui est également une argile de type 1:1, à l'instar de l'halloysite. Le tableau II.2. regroupe les paramètres de régression de ce type d'allure.

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	$y = - 38,713 \ln(x) + 27,122$	0,912
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.7.** Courbe de tendance de l'évolution du potentiel zêta de l'halloysite.

II.3. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE INTERCALEE

II.3.1. Préparation des halloysites modifiées par HDTMA

Une solution de HDTMA-Br équivalente à six fois la capacité d'échange cationique de l'halloysite a été préparée et mélangée avec une quantité appropriée de l'argile de départ, puis agitée à température ambiante. La variable considérée étant le temps de contact, nous avons choisi 2, 7 et 14 jours. A la fin de chaque temps de contact, la suspension a été centrifugée pendant 30 minutes. Le surnageant a été jeté et l'argile organique récupérée, lavée cinq fois à l'eau distillée, séchée pendant une nuit à 343 K et stockée pour un usage ultérieur. L'halloysite de départ et les argiles organiques ont été abrégées en H, HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J (H: halloysite; H: HDTMA-Br; 6: 6 fois CEC; nJ: n jours de temps d'agitation de la suspension HDTMA–halloysite).

II.3.2. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été recueillis sur des échantillons de poudre à l'aide d'un diffractomètre Bruker Advance D8 avec rayonnement $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0,1541$ nm). Les données DRX ont été recueillies sur un intervalle 2θ de $2-60^\circ$ (Figure II.8).

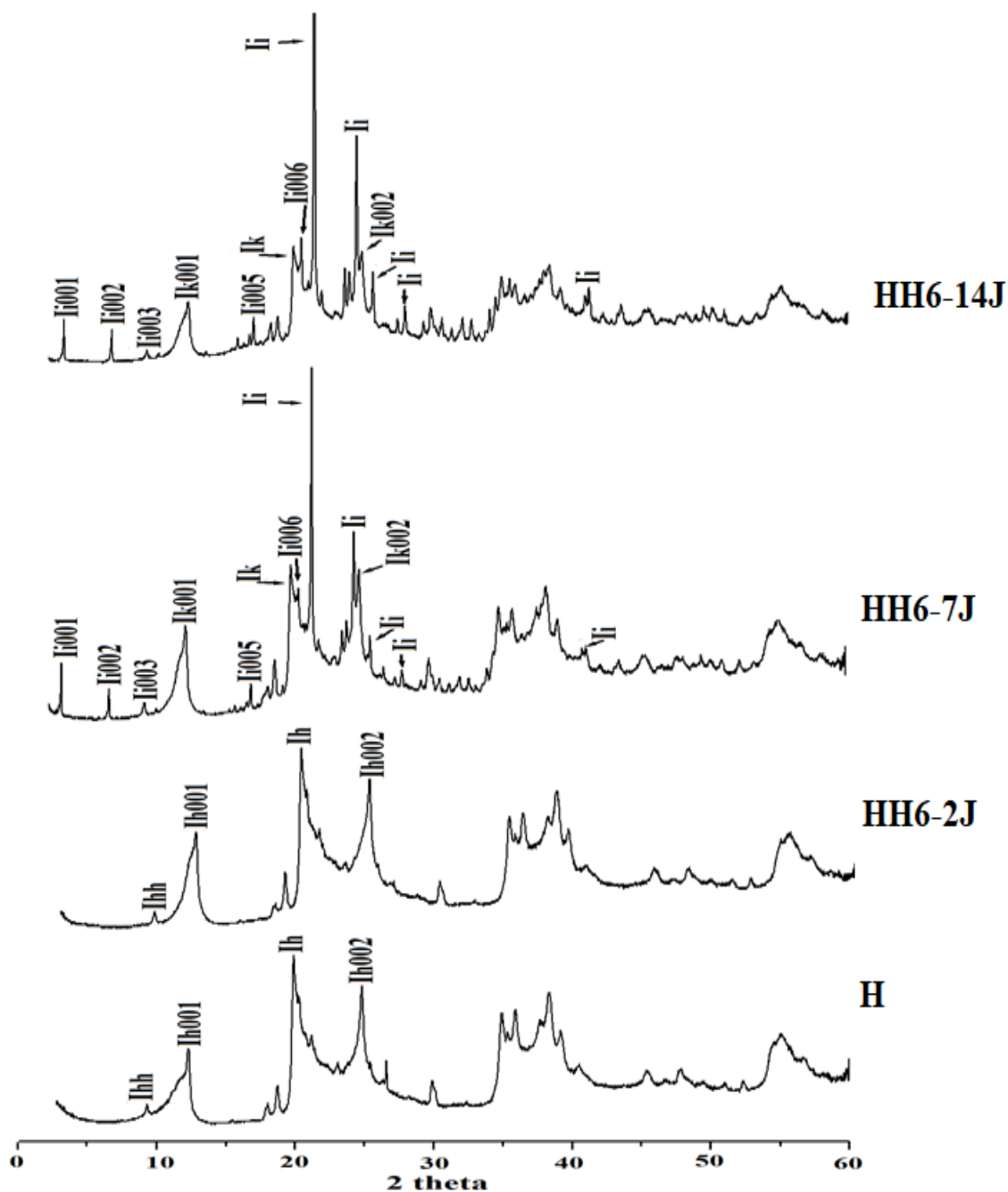


Figure II.8. Diagrammes DRX de H, HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J.

Le diffractogramme de l'argile non modifiée montre une réflexion basale à 7,3 Å ($2\theta = 12,1^\circ$; Ih001) associée au plan (001), et identifiée comme Ih001. La faible réflexion trouvée à 10,0 Å ($2\theta = 8,8^\circ$; Ihh) révèle une halloysite partiellement hydratée, tandis que le pic très intense à 4,4 Å ($2\theta = 20,2^\circ$; Ih) correspond à des réflexions (020/110) et caractérise les halloysites tubulaires.

L'insertion de HDTMA^+ dans l'édifice halloysitique ne produit pas de modification significative dans la structure du HH6-2J, car son diffractogramme est presque similaire à celui de l'argile non modifiée. Par conséquent, un temps d'agitation de 2 jours semble insuffisant pour provoquer la modification de la structure de HH6-2J.

Pour un temps de contact de 7 jours (HH6-7J), une expansion du réseau se produit, conduisant à une réflexion basale d'ordre 1, de la phase intercalée, de 26,0 Å (Ii001). Des réflexions basales d'ordre supérieur correspondant à Ii002, Ii003, Ii005 et Ii006 ont été également identifiées ; idem pour les réflexions non basales (Ik). Une forte augmentation de l'espacement basal est toujours synonyme de l'insertion de l'agent intercalant, HDTMA^+ , dans l'espace interfoliaire.

Toutes les réflexions présentes pour HH6-7J persistent pour HH6-14J, de sorte que la différence entre leurs deux diffractogrammes soit faibles. Nous distinguons, en particulier, une réduction de l'intensité des réflexions résiduelles basales (Ik001 et Ik002) et non basales (Ik). Les diffractogrammes de HH6-7J et HH6-14J mettent en évidence un bruit de fond faible, indiquant une intercalation ordonnée de HDTMA^+ .

Pour suivre le degré d'insertion, le taux d'intercalation, IR, a été estimé à partir de l'expression de Wiewióra et Brindley [11].

$$\text{IR} = \text{Ii001} / (\text{Ii001} + \text{Ik001}) \quad (\text{II.2})$$

où Ii001 et Ik001 représentent respectivement les intensités de la réflexion basale d'ordre 1 des phases intercalée et résiduelle, c'est à dire non intercalée.

Le taux d'intercalation en fonction du temps de contact Hdtma^+ -halloysite est représenté sur la figure II.9.

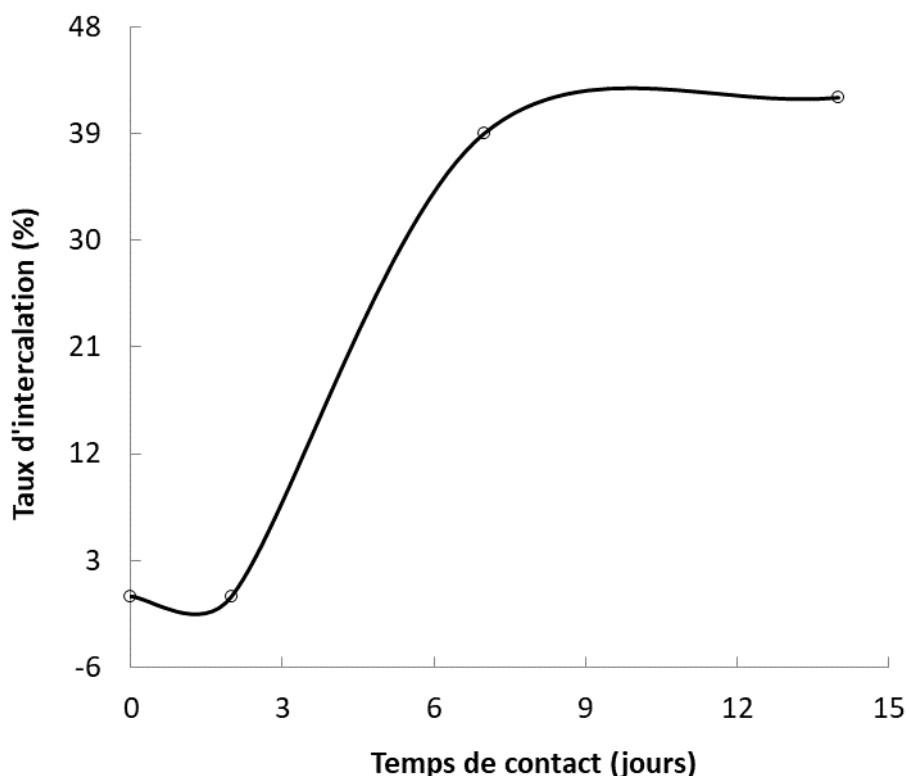


Figure II.9. Taux d'intercalation en fonction du temps de contact solution

HDTMA⁺–halloysite.

La proportion d'halloysite intercalée avec HDTMA⁺ (Figure II.9) reste insignifiante jusqu'à 2 jours, puis augmente progressivement jusqu'à 7 jours. Entre 7 et 14 jours, la courbe atteint un plateau. Entre 7 et 14 jours d'agitation, les taux d'intercalation sont respectivement de 39 et 42%, soit un gain de 3% pour une semaine supplémentaire. Cela signifie que l'intercalation des cations HDTMA⁺ commence par une période de latence pendant laquelle ces espèces interagissent avec la surface externe de l'halloysite. De 2 à 7 jours, elles diffusent dans la matrice halloysitique et s'insèrent dans l'espace interfoliaire, entraînant une expansion de 26,0 Å. Entre 7 et 14 jours, le processus d'intercalation atteint un état de saturation, justifiant la forme en S trouvée dans cette étude. Différents auteurs [12] [13] ont constaté que l'étape initiale est le réarrangement des groupements OH, en raison de l'influence du moment dipolaire des agents intercalants, à l'instar de HDTMA⁺, adsorbés sur la surface externe des feuillets de type 1:1. Par la suite, une déformation élastique du réseau se produit, ce qui provoque l'ouverture de l'espace interfoliaire.

II.3.3. Caractérisation par FTIR

Les spectres infrarouges ont été enregistrés dans l'intervalle $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sur un spectromètre Shimadzu Prestige 21 (résolution 4 cm^{-1}), en utilisant des pastilles KBr contenant 0,5% de l'échantillon.

Une comparaison des spectres FTIR du matériau de départ et des halloysites intercalées est présentée sur la figure II.10. Dans le domaine $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, le spectre du matériau de départ (H) met en évidence deux bandes à 3694 et 3625 cm^{-1} , attribuées respectivement à la vibration de valence des hydroxyles de la surface interne et des hydroxyles internes [14]. La large bande à 3444 cm^{-1} est due au chevauchement des elongations antisymétriques et symétriques des groupes hydroxyles appartenant aux molécules d'eau disponibles sur la surface externe [15]. Dans cet ordre d'idées, les bandes disponibles dans l'intervalle $1700\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ sont causées par la vibration de déformation de l'eau adsorbée. Les bandes de la gamme $1100\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux modes $\nu(\text{Si-O-Si})$ [16], tandis que les bandes 696 , 535 et 468 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes $\nu(\text{Si-O})$, $\delta(\text{Al-O-Si})$ et $\delta(\text{Si-O-Si})$ [17].

Après intercalation, des changements significatifs se produisent dans le spectre vibrationnel. La diminution de l'intensité de la bande 3702 cm^{-1} de HH6-7J et HH6-14J indique que les cations HDTMA^+ interagissent avec les hydroxyles de la surface interne. Les bandes à 2922 et 2843 cm^{-1} sont la conséquence des elongations antisymétrique et symétrique des groupements CH_2 . L'intensité de ces bandes augmentent progressivement avec le temps de contact. Elles ont été identifiées à 2920 et 2851 cm^{-1} pour la kaolinite intercalée par HDTMA^+ [18]. Le fait que l'introduction des cations HDTMA^+ dans la matrice de HH6-2J n'est pas perceptible par diffraction des rayons X, prouve que ces cations se fixent aussi sur la surface externe du cristal halloysitique. Pour chaque nanotube d'halloysite, la surface externe est constituée de groupes siloxane (Si-O-Si), tandis que la surface interne est composée de groupes aluminol (Al-OH) [17]. L'adsorption de HDTMA^+ par les groupes siloxane n'est pas identifiable par DRX.

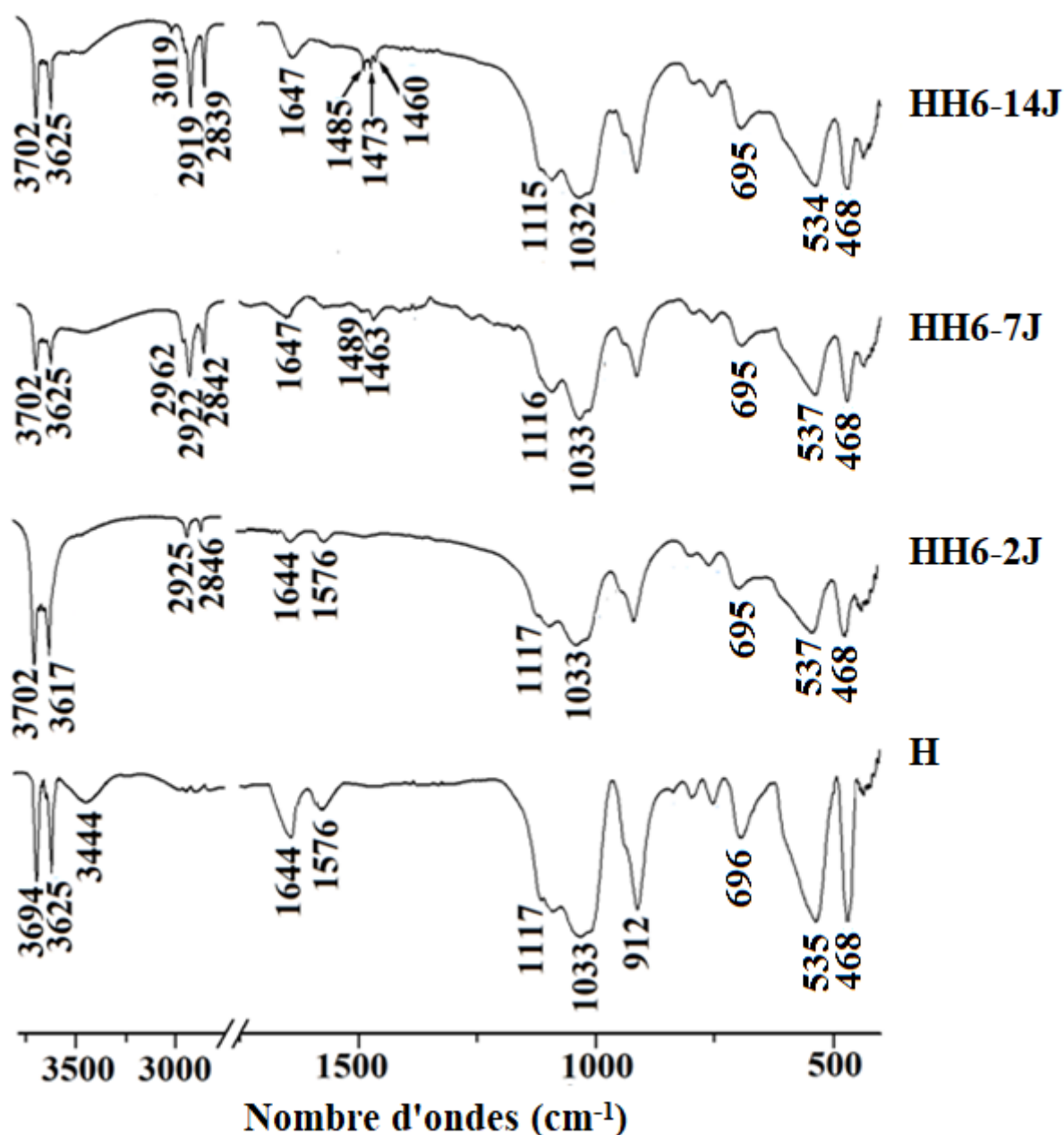


Figure II.10. Spectres FTIR de H, HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J.

L'intensité des bandes de siloxane diminue significativement, ce qui indique l'implication profonde des groupes Si–O–Si dans l'adsorption de HDTMA⁺. Ceci montre que les nanotubes de HH6-2J interagissent avec HDTMA⁺ principalement à travers leur surface externe. En tant qu'espèces actives, les groupes Si–O–Si fournissent une charge négative permanente, mais relativement faible [19] [20], qui favoriserait leur interaction électrostatique avec les

HDTMA⁺. L'adsorption de ces cations sur la surface des nanotubes persiste également pour les hybrides HH6-7J et le HH6-14J, parallèlement à leur intercalation dans l'espace interfoliaire.

Pour le HH6-14J, la fréquence 3019 cm⁻¹ est due à l'élongation symétrique des groupes CH₃-N du triméthylammonium [21]. Gammoudi et al. [22] ont indiqué que la bande d'élongation N-H à 3016 cm⁻¹ (3019 cm⁻¹ dans notre cas) apparaît après l'insertion d'une forte concentration de HDTMA⁺ dans l'interfeuillet. Par rapport à H, la bande à 3444 cm⁻¹ diminue drastiquement pour HH6-nJ, indiquant l'élimination de l'eau physisorbée et une amélioration de l'hydrophobicité des argiles organiques [23]. Dans ce contexte, l'intensité de la vibration de déformation de l'eau, à 1644 cm⁻¹, diminue aussi, révélant l'hydrophobisation de la surface. Dans les spectres des échantillons d'organohalloysite, l'intervalle 1490-1450 cm⁻¹ est particulièrement intéressante. On distingue trois vibrations pour HH6-14J à 1485, 1473 et 1460 cm⁻¹, correspondant respectivement à la déformation antisymétrique de l'alkyle appartenant à N(CH₃)₃ et à la vibration de cisaillement (scissoring) des groupes méthylène (1473 et 1460 cm⁻¹).

II.3.4. Analyse thermique

Les mesures de TG-ATD ont été effectuées sur un appareil NETZSCH STA 449 F3. Environ 26 mg de HH6-14J ont été chauffés dans un creuset en alumine avec une vitesse de chauffage de 5 °C min⁻¹ sous une atmosphère dynamique d'argon de 40 mL min⁻¹.

Les courbes de l'analyse thermique sont représentées sur la figure II.11. Dans l'intervalle 25-170 °C, la courbe ATD montre deux endothermes centrés autour de 91 et 107 °C, correspondant respectivement à la libération d'eau hygroscopique et physiquement adsorbée, avec une perte totale de 1,2 %. Cette eau a déjà été mise en évidence par FTIR à partir du pic à 1644 cm⁻¹. Park et al. [24] ont indiqué que la température de décomposition du HDTMA-Br pur est 194 °C, ce qui devrait être inférieure à celle de HDTMA ayant interagit avec le réseau halloysitique. L'élimination de ce dernier commence à 200 °C. A partir de cette température, la courbe d'analyse thermique met en évidence une succession d'étapes liées à l'élimination de HDTMA⁺ et autres espèces. Chaque étape a été considérée à la suite d'un changement de concavité de la courbe.

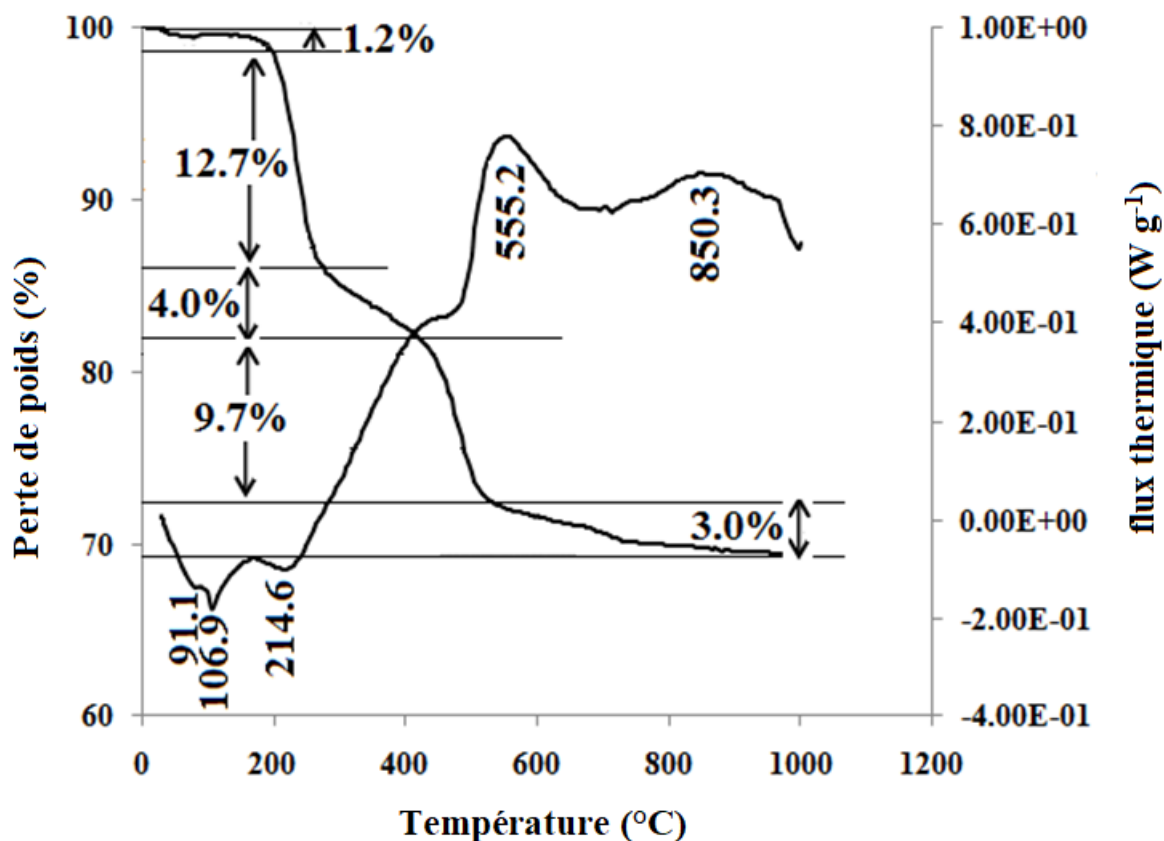


Figure II.11. Courbes ATD et TG de HH6-14J.

La décomposition des molécules de tensioactifs situées sur la surface externe s'effectue jusqu'à 275 °C (12,7 %), tandis que celles situées dans l'espace interfoliaire se décomposent entre 275 et 420 °C (4,0 %), ces dernières nécessitant une température de décomposition supérieure [25]. Dans un article précédent, Belkassa et al. [26] ont trouvé que la déshydroxylation de l'halloysite non modifiée (H) se déroule entre 480 et 640 °C. Par contre, la déshydroxylation de HH6-14J se produit dans l'intervalle 420-535 °C et se traduit par une perte de 9,7% due à la libération des groupements hydroxyles octaédriques. Gładysz-Płaska et al. [27] ont montré que l'insertion des cations HDTMA⁺ dans la réseau halloysitique entraîne une diminution de la température de déshydroxylation, en raison du "relâchement" de la structure minérale argileuse. Dans un travail précédent, un pic de déshydroxylation centré autour de 491 °C a été trouvé, lors de l'intercalation du DMSO [28]. Nous n'avons pas trouvé d'endotherme entre 420 et 535 °C, car en présence d'une grande quantité de HDTMA⁺, le pic de déshydroxylation est recouvert par un pic exothermique [25]. A partir de 535 °C, un pic exothermique important centré autour de 555 °C se produit, correspondant à la pyrolyse du

charbon formé par la décomposition de HDTMA^+ , alors qu'à 850 °C, le pic est dû à la pyrolyse de la matière carbonée résiduelle, suivie de sa volatilisation [25]. La poursuite de la libération de fragments volatils est à l'origine de la diminution progressive de la ligne de base de la courbe TG, jusqu'à 1000 °C.

La quantité maximale de HDTMA^+ qui a réellement réagi avec le réseau halloysitique a été calculée comme suit [29]:

$$SL = \frac{S * 10^5}{(M\text{HDTMA}^+) \times (100 - S) \times CEC} \quad (\text{II.3})$$

où SL est la quantité maximale de HDTMA^+ insérée dans le réseau; S est le pourcentage de HDTMA^+ libéré de la structure (19,7 %) ; M est la masse molaire de HDTMA^+ (284,6 g mol⁻¹) ; CEC = 19,2 méq/100 g.

A partir de la formule II.3, on trouve une valeur SL de 4,49 fois la CEC, ce qui indique que HDTMA^+ fixé dans HH6-14J est inférieur au mélange initial (6 CEC), soit 0,862 méq par gramme d'argile.

II.3.5. Analyse par Microscopie électronique à transmission

Les modifications de surface de l'halloysite non modifiée (H) et HH6-14J ont été observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission (microscope électronique JEOL 2100). L'échantillon d'argile a été préalablement dispersé par ultrasons dans l'éthanol pendant 5 min.

Les images MET sont présentées sur la figure II.12. Les particules de H sont cylindriques et contiennent une zone centrale transparente qui s'étend longitudinalement le long du cylindre, révélant des particules nanotubulaires creuses, à extrémité ouverte (Figure 12a). Leur diamètre interne, appelé lumen, est d'environ 10 nm, tandis que leur diamètre externe varie de 50 à plus de 100 nm. Ces tubes enroulés sont constitués de feuillets aluminosilicates courbés et étroitement serrés. Les surfaces externe et interne de chaque nanotube d'halloysite (HNT) sont composées respectivement de groupes siloxane (Si-O-Si) et aluminol (Al-OH) [30].

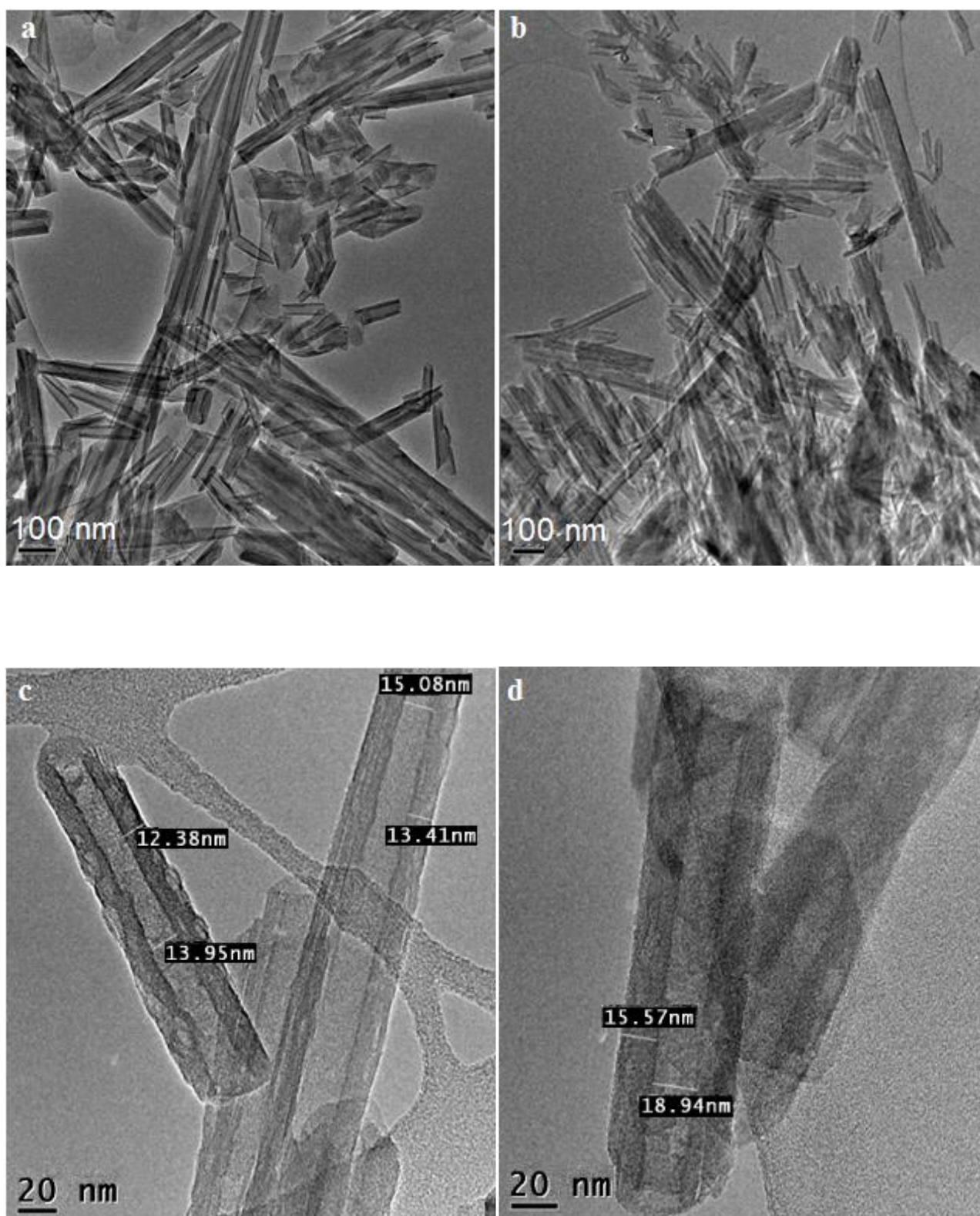


Figure II.12. Images MET de l'halloysite non modifiée, H (a) et de HH6-14J (b,c et d).

Après intercalation, l'image MET de HH6-14D révèle des nanotubes polydispersés en longueur avec une certaine irrégularité dans l'épaisseur du diamètre (Figure II.12b), parce que tous les nanotubes ne sont pas impliqués dans l'intercalation, comme montré par DRX. Les nanotubes intercalés ont un diamètre extérieur de 30-50 nm et un diamètre de lumen de 10-20 nm (Figure II.12c,d). L'expansion de la distance basale jusqu'à 26,0 Å affaiblit la liaison entre les feuillets, de sorte que peu d'entre eux (feuillets) s'enroulent, entraînant ainsi une diminution du diamètre extérieur des nanotubes intercalés. Le cas extrême serait l'exfoliation. L'élargissement du diamètre intérieur (lumen) jusqu'à 20 nm, contrairement aux 10 nm de l'halloysite non modifiée, présente de nombreux avantages. Il peut accueillir de grandes quantités d'espèces actives pour des applications telles que l'immobilisation d'enzymes, les inhibiteurs de corrosion, les cosmétiques, l'encapsulation de médicaments et leur libération contrôlée ...[31].

II.3.6. Analyse texturale

L'évaluation de la surface spécifique et des propriétés texturales, de façon générale, a été réalisée par adsorption-désorption d'azote à 77 K, à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2020. Avant adsorption, les échantillons ont été dégazés à 623 K pendant 5 h sous vide secondaire.

La Figure II.13 montre les isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H et HH6-14J. L'adsorption de N₂ suit le type IIb [32], indiquant une adsorption multicouche et présence de mésopores. L'hystérésis de chaque matériau présente une boucle de type H3. Cette dernière est obtenue pour des particules contenant des pores en forme de fente. La surface spécifique BET de H et HH6-14J est respectivement 63,0 et 36,6 m² g⁻¹. Ces résultats prouvent que la surface spécifique diminue lorsque l'halloysite est modifiée par HDTMA-Br.

Naranjo et al. [33] ont également obtenu une diminution de la surface BET pour une bentonite modifiée par HDTMA⁺. Sachant que nous avons utilisé une concentration en tensioactif de 6 fois la CEC, l'excès d'HDTMA⁺ occuperait les mésopores, empêchant ainsi le passage des molécules de N₂.

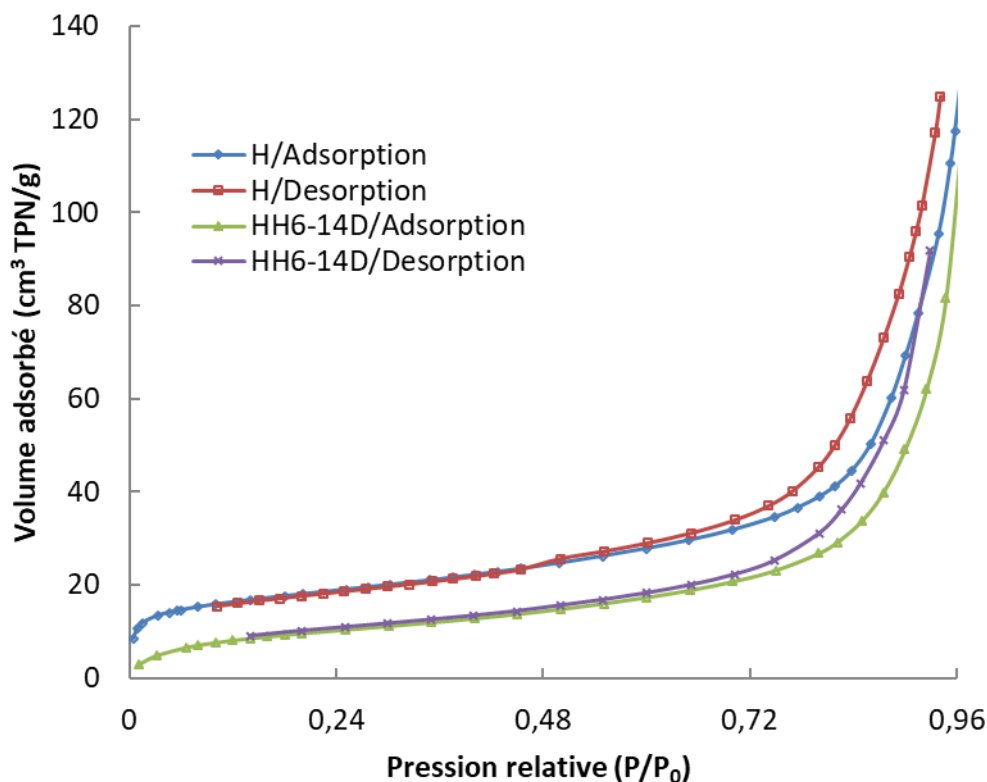


Figure II.13. Adsorption–désorption de N₂ par H et HH6-14J.

II.3.7. Mécanisme d'intercalation des cations HDTMA⁺ dans l'espace interfoliaire

La diffraction des rayons X et la spectroscopie IR ont été utilisées pour comprendre la disposition des cations HDTMA⁺ dans l'espace interfoliaire. Selon la longueur de la chaîne hydrocarbonée, la densité de regroupement du surfactant et l'espacement basal calculé, les molécules de surfactant peuvent adopter différents arrangements dans l'espace interfoliaire, à l'instar d'une monocouche latérale, une bicouche latérale, une monocouche de type paraffine et une bicouche de type paraffine [34]. Pour un temps de contact de 14 jours, l'espacement basal calculé a été de 26,0 Å. Comme la longueur de la chaîne HDTMA⁺ est de 23,6 Å[35], il est raisonnable d'envisager une configuration monocouche de type paraffine. Cette hypothèse est renforcée par la longueur de la chaîne hydrocarbonée et la concentration de l'agent tensioactif utilisée, soit six fois la CEC [36].

Pour calculer l'angle d'inclinaison de HDTMA⁺ dans l'espace interfoliaire, nous avons utilisé l'expression suivante :

$$\alpha = \sin(-1) \frac{d - d_0}{L} \quad (\text{II.4})$$

α : angle d'inclinaison entre la chaîne hexadécyle et la surface basale de l'halloysite intercalée;

L : longueur de HDTMA^+ , soit 23,6 Å;

d : distance interréticulaire, basale, d'ordre 1, de la phase intercalée, soit $d_{i001} = 26,0$ Å;

d_0 : distance interréticulaire, basale, d'ordre 1, d'halloysite non intercalée, soit $d_{h001} = 7,27$ Å.

Une valeur de α de $52,5^\circ$ a été trouvée, indiquant une orientation oblique de HDTMA^+ par rapport à la surface (Figure II.14). Cet angle est en étroite concordance avec les valeurs de $53,6^\circ$ et $59,2^\circ$, trouvées, respectivement, pour HDTMA^+ -Séricite [37] et HDTMA^+ -Vermiculite [35]. Dans cet ordre d'idées, des concentrations de HDTMA^+ atteignant 15 et 4,5 fois la CEC ont été mélangées à la séricite et vermiculite.

Yu et al. [38] ont constaté que l'augmentation de la concentration des tensioactifs de 1 à 3 la CEC conduit à un arrangement plus ordonné des cations HDTMA^+ dans l'espace interfoliaire, c'est-à-dire à une configuration de type solide [36]. L'étude FTIR a montré que lorsque le temps de contact solution HDTMA^+ -halloysite augmente de 2 à 14 jours, les fréquences de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ et $\nu_s(\text{CH}_2)$ se déplacent vers des nombres d'onde plus faibles.. A titre d'illustration, la fréquence de $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ varie comme suit : 2925, 2922 et 2919 cm^{-1} , respectivement pour HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J. Un déplacement des modes vibratoires de CH_2 vers les basses fréquences, combiné à la forte concentration de l'agent tensioactif utilisé, aboutirait à une configuration de type solide des cations HDTMA^+ dans l'espace interfoliaire. À cet égard, la chaîne hydrocarbonée interfoliaire adopterait une configuration trans [23] (Figure II.14).

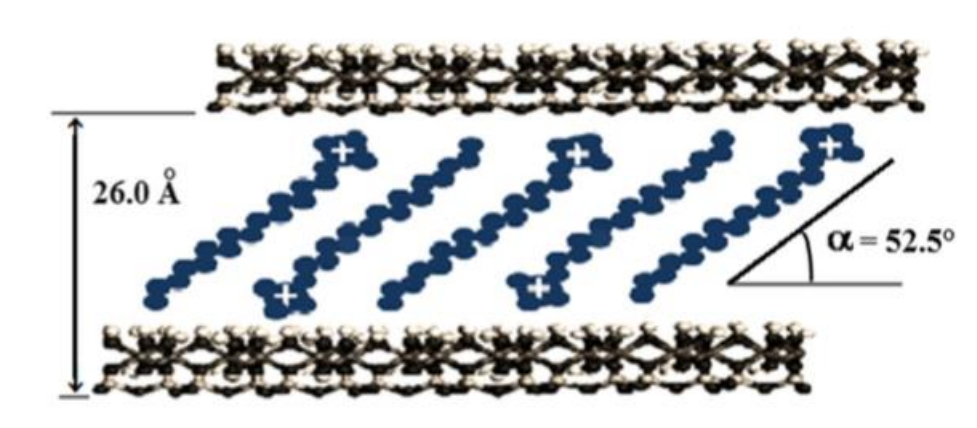


Figure II.14. Représentation schématique de la disposition des cations HDTMA^+ intercalés dans l'espace interfoliaire de HH6-14J.

II.4. CONCLUSION

La réaction des cations HDTMA^+ avec le réseau halloysitique débute par leur interaction avec les groupes siloxanes de la surface externe des nanotubes. Entre deux et sept jours, ils s'intercalent progressivement dans l'espace interfoliaire, atteignant une saturation entre sept et quatorze jours, pour un taux d'intercalation de 42% et un espacement basal de 26,0 Å. L'insertion dans l'espace interfoliaire a été confirmée par la spectroscopie FTIR qui a mis en évidence l'implication des groupes hydroxyles de la surface interne. L'analyse thermique a confirmé la présence de HDTMA^+ , à la fois, sur la surface externe et dans l'espace interfoliaire. C'est ainsi que la décomposition de ces cations s'effectue sur deux intervalles de températures, respectivement : 200–275 °C et 275–420 °C. L'analyse MET a révélé des nanotubes polydispersés, en longueur, avec une certaine irrégularité dans l'épaisseur du diamètre, étant donné que ce n'est pas tous les nanotubes halloysitiques qui sont impliqués dans l'intercalation. L'analyse MET a aussi mis en évidence l'élargissement du diamètre intérieur des nanotubes (lumen) intercalés, jusqu'à 20 nm, contre 10 nm pour l'halloysite non modifiée. L'interaction HDTMA^+ –halloysite conduit à une diminution de la surface spécifique, puisque les molécules de tensioactif occuperaient des sites censés être occupés par les molécules de N_2 . La disposition de HDTMA^+ dans l'espace interfoliaire reflète une configuration monocouche de type paraffine, trans, avec un angle d'inclinaison de 52,5°.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Senoussi, H. Osmani, C. Courtois, MeH. Bourahli, Bol. Soc. Española Cerámica Vidrio, 55 (2016) 121.
- [2] C. Renac, F. Assassi, Sedimentary Geology, 217 (2009) 140.
- [3] S.R. Levis, P.B. Deasy, Int. J. Pharm. 243 (2002) 125.
- [4] S.Y. Lee, S.J. Kim, J. Appl. Clay Sci. 22 (2002) 55.
- [5] M.J. Wilson, Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [6] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J.M.F. Ferreira, J. Colloid Interface Sci. 210 (1999)

360.

- [7] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, Micropor. Mesopor. Mater. 83 (2005) 51.
- [8] C. Appel, L.Q. Ma, R.D. Rhue, E. Kennelley, Geoderma, 113 (2003) 77.
- [9] Y. Hu, H. Jiang, D. Wang, Miner. Eng. 16 (2003) 1221.
- [10] I. Heidmann, I. Christl, C. Leu, R. Kretzschmar, J. Colloid Interface Sci. 282 (2005) 270.
- [11] A. Wiewióra, G.W. Brindley, Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. In: Heller, L (ed), Proceedings of the International Clay Conference Tokyo. Israel University Press, Jerusalem, pp 723–733, 1969.
- [12] A. Weiss, J.H. Choy, H. Meyer, H.O. Becker, Hydrogen reorientation, a primary step of intercalation reactions into kaolinite. In: Proceedings of the International Clay Conference, Bologna, Pavia, Abstracts 331, 1981.
- [13] G. Lagaly, Smectitic clays as ionic macromolecules. In: Wilson AD, Prosser HJ (eds), Developments of Ionic Polymers, vol. 2. Elsevier, London, pp 77–140, 1986.
- [14] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, Colloid Interface Sci. 226 (2000) 318.
- [15] J. Madejová, Vib. Spectrosc. 31 (2003) 1.
- [16] J. Madejová, M. Pentrák, H. Pálková, P. Komadel, Prop. Inorg. Organomet. Compd. 41 (2010) 22.
- [17] P. Yuan, P.D. Southon, Z. Liu, Green MER, J.M. Hook, S.J. Antill, J. Kepert, Phys. Chem. C, 112 (2008) 15742.
- [18] Z. Li, L. Gallus, Colloids Surf. A, 264 (2005) 61.
- [19] C. Kannan, T. Sundaram, T. Palvannan. J. Hazard Mater, 157 (2008) 137.
- [20] Y. Pei, M. Wang, D. Tian, X. Xu, L. Yuan. J. Colloid Interface Sci. 453 (2015) 194.
- [21] R.A. Campbell, S.R. Parker, J.P.R. Day, C.D. Bain, Langmuir, 20 (2004) 8740.
- [22] S. Gammoudi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, Appl. Clay Sci. 69 (2012) 99.

- [23] M. Shirzad-Siboni, A. Khataee, Hassani A, S Karaca. C.R. Chimie, 18 (2015) 204.
- [24] Y. Park, G.A. Ayoko, J. Kristof, E. Horváth, R.L. Frost. J. Therm. Anal. Calorim, 110 (2012) 1087.
- [25] I. Lapidés, M. Borisover, S.Yariv. J. Therm. Anal. Calorim, 105 (2011) 921.
- [26] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.D. Comparot, A. Khelifa, Colloids Surf. A, 421 (2013) 26.
- [27] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, S. Pikus, D.Sternik, Chem. Eng. J, 179 (2012) 140.
- [28] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa. Compos. Interfaces, 22 (2015) 403.
- [29] Z. Sun, Y. Park, S. Zheng, G.A.Ayoko, R.L.Frost, Thermochim. Acta, 569 (2013) 151.
- [30] W.O. Yah, A. Takahara, Y. Lvov. J. Am. Chem. Soc. 134 (2012) 1853.
- [31] E. Abdullayev, Y. Lvov. Halloysite for controllable loading and release. In: P. Yuan, A. Thill, F. Bergaya (eds), Nanosized tubular clay minerals: Halloysite and imogolite. Elsevier, Amsterdam, Chapter 22, 2016.
- [32] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by powders & porous solids, principles, methodology and applications. Academic Press, London, 1999.
- [33] P.M. Naranjo, J. Molina, E.L. Sham. Quim Nova, 38 (2015) 166.
- [34] R.A. Vaia, R.K. Teukolsky, E.P. Giannelis. Chem Mater, 6 (1994) 1017.
- [35] L. Wang, Z. Chen, X. Wang, S. Yan, J. Wang, Y. Fan, Appl. Clay Sci. 51 (2011) 151.
- [36] H. He , J. Galy, J.F. Gerard. J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 13301.
- [37] Y. Liang, H. Ding, Y. Wang, N. Liang, G. Wang. Appl. Clay Sci. 74 (2013) 109.
- [38] W.H. Yu, Q.Q. Ren, D.S. Tong, C.H. Zhou, H. Wang, Appl. Clay Sci. 97–98 (2014) 222.

CHAPITRE III

ADSORPTION DE PENTACHLOROPHENOL ET CHROMATES PAR DES HALLOYSITES INTERCALEES

III.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les halloysites intercalées par HDTMA⁺ dans l'adsorption de pentachlorophénol et des anions chromate, à partir de phase aqueuses. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps, la concentration de la solution, la température, la désorption par plusieurs solvants et la régénération du meilleur adsorbant, grâce à des cycles d'adsorption-désorption. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption, en utilisant la régression non linéaire, une étude thermodynamique et une étude par infrarouge avant et après adsorption.

III.2. CONDITIONS OPERATOIRES

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution du polluant, 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 déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale. Les tableaux III.1a-d regroupent les conditions opératoires considérées.

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 (mg L^{-1});

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1});

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^{-1});

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1}).

Tableau III.1a. Conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de pentachlorophenol.

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	100	1	6,9 8,1 10,2 12,1	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
1	100	1	6,9	25 40 55
3				
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
3 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	40 60 80 100 150 200 300 400 600	1	6,9	25 40 55
Les adsorbants sont:				
Halloysite brute: H				
Halloysites intercalées par HDTMA: HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J.				

Tableau III.1b. Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

1/Désorption (PCP)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
240	600	Méthanol Ethanol Acétone Chloroforme Eau Eau+ méthanol	6,9	25
2/ Régénération (HH6-14J)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L ⁻¹)	Solvant	Nombre de cycles	Température (°C)
240	600	Méthanol	0 1 2 3 4 5	25
Adsorbant : HH6-14J.				

Tableau III.1c. Conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de chromates.

1 / pH				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	78,1	1	2,1 3,6 5,1 6,1 8,1 10,1	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
1	78,1	1	2,1	25
3				
5				
10				40
20				
40				
60				55
120				
240				
3 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution	Température (°C)
120	7,8	1	2,1	25
	11,7			
	15,6			
	19,5			
	29,3			40
	39,1			
	78,1			
	117,2			55
	156,2			
	195,3			
4 / Température				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration adsorbant/solution (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	7,8	1	2,1	25
	11,7			
	15,6			
	19,5			
	29,3			40
	39,1			
	78,1			
	117,2			55
	156,2			
	195,3			

Les adsorbants sont :
Halloysite non intercalée : H
Halloysite intercalée par HDTMA: HH6-14J.

Tableau III.1d. Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

1/Désorption (Cr⁶⁺)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
240	195,3	Méthanol Ethanol Acétone Chloroforme Eau Eau + méthanol	6,1	25
2/ Régénération HH6-14J				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvant	Nombre de cycles	Température (°C)
240	195,3	Méthanol	0 1 2 3 4 5	25
Adsorbant : HH6-14J.				

III.3. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE

III.3.1. Balayage

Avant d'obtenir les courbes d'étalonnage de pentachlorophénol et Cr⁶⁺, un balayage entre 200 et 750 nm a été effectué, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale pour chaque polluant. Les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur les figures III.1 et III.2. Le pentachlorophénol et Cr⁶⁺ introduit par le biais de K₂Cr₂O₇, utilisés lors de nos expériences, sont de pureté analytique et fournis respectivement par Aldrich et Riedel-de Haën.

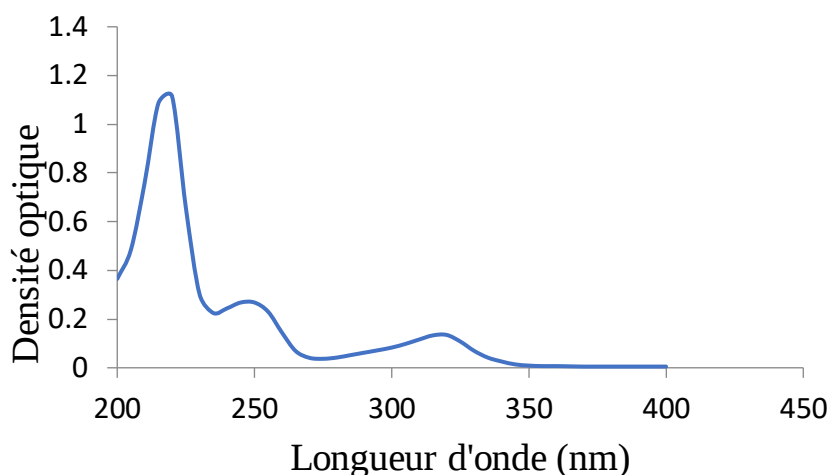


Figure III.1. Evolution du spectre d'absorption de PCP en fonction de la longueur d'onde.

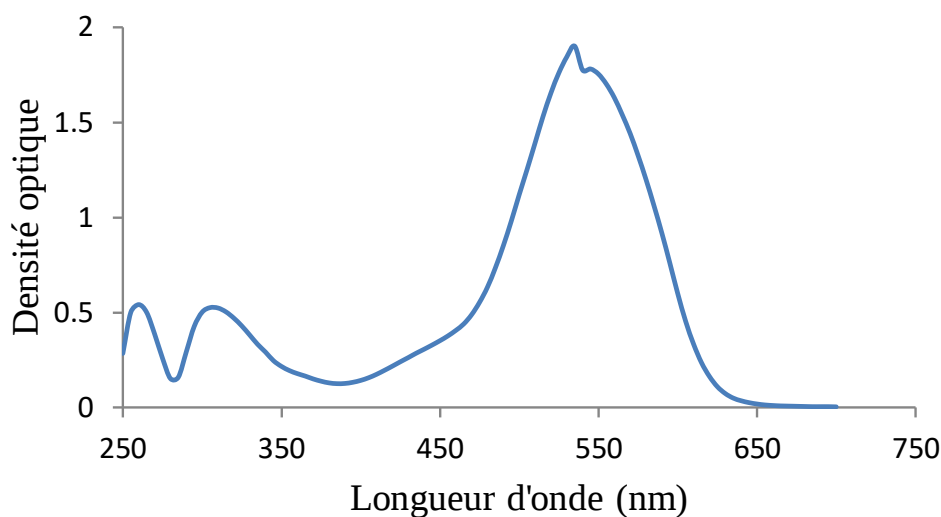


Figure III.2. Evolution du spectre d'absorption de Cr⁶⁺ en fonction de la longueur d'onde.

Nous remarquons que les spectres de pentachlorophénol et chromates sont assez homogènes avec des longueurs d'ondes caractéristiques, respectivement à 318,5 et 542 nm. Ces dernières seront utilisées pour établir la courbe d'étalonnage de chacun des polluants et pour la suite des travaux.

III.3.2. Courbe d'étalonnage

Les solutions aqueuses de pentachlorophénol sont préparées à partir d'une solution mère de 600 mg L⁻¹ dans 0,006 mol L⁻¹ de NaOH. 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.

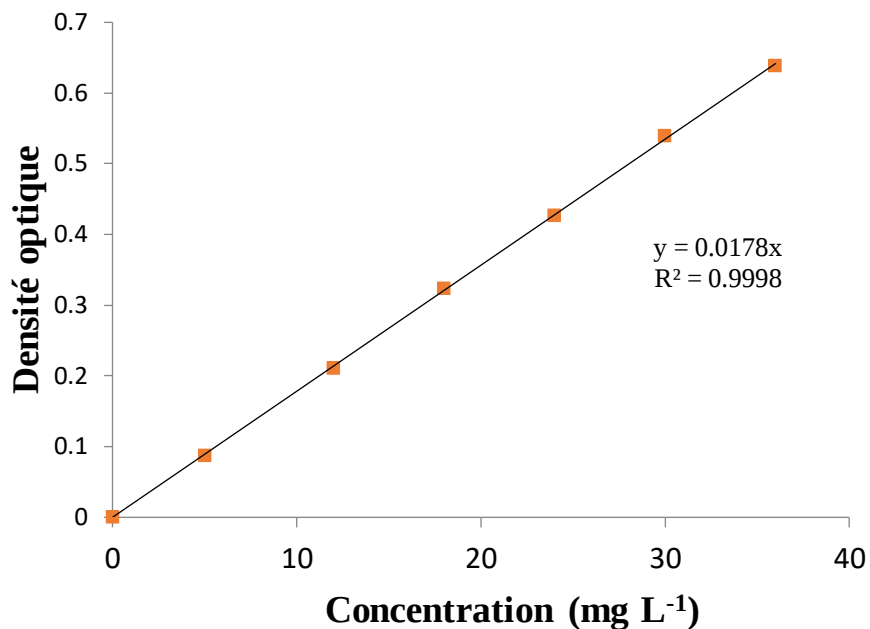


Figure III.3. Obtention de la courbe d'étalonnage du pentachloropénol, à 318,5 nm.

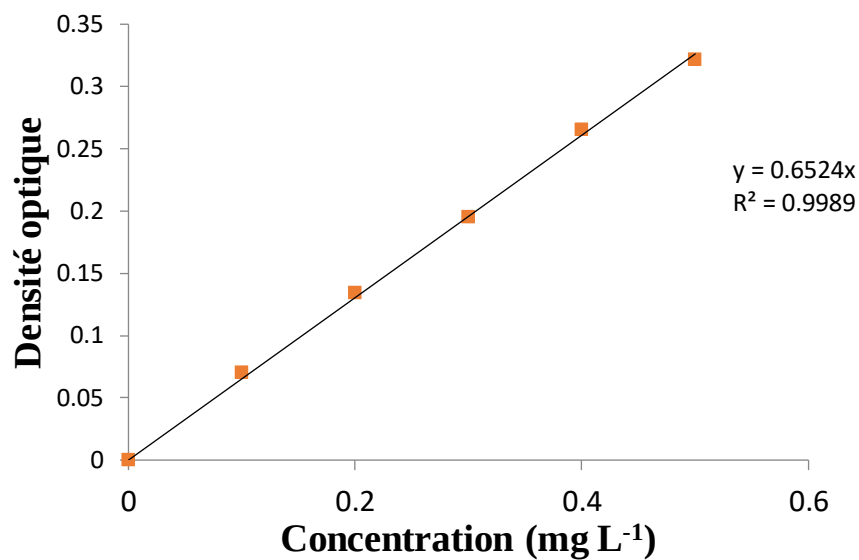


Figure III.4. Obtention de la courbe d'étalonnage des chromates, à 542 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire pour les deux polluants, avec des coefficients de détermination, R^2 , égaux à 0,999.

III.4. EFFET DU pH

III.4.1. Pentachlorophénol

La figure III.5 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution. L'exposition des solutions de PCP à la lumière a été minimisée, pour éviter une éventuelle photodégradation. La variation de la concentration de PCP, dans la phase aqueuse, est ainsi due uniquement à l'adsorption par les matériaux.

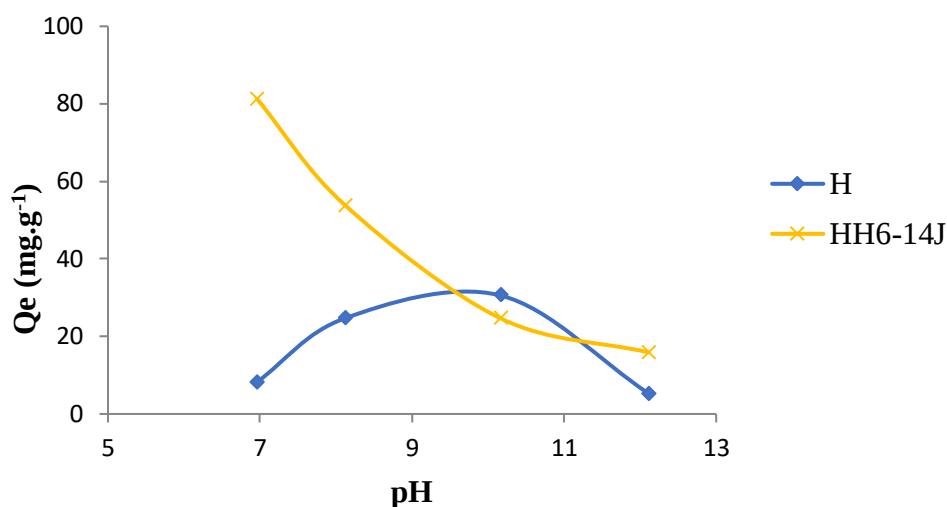


Figure III.5. Effet du pH sur l'adsorption de pentachlorophénol.

Pour HH6-14J, la quantité adsorbée diminue de 81,29 à 15,88 mg g⁻¹, entre 6,9 et 12,11. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6,9. Jianlong et al. [1], ont abouti à une telle évolution, dans le cas de la fixation de PCP par une biomasse. Mollah et Robinson [2] ont montré également que l'élimination de PCP par un charbon actif diminue avec l'augmentation de pH.

La plus grande quantité de PCP adsorbée par les halloysites modifiées par HDTMA a été obtenue à pH 6, laquelle diminue rapidement par la suite. La diminution s'expliquerait par la concurrence entre les anions pentachlorophénolate et OH⁻ dans leurs interactions avec HDTMA⁺, un tensioactif cationique.

Le point isoélectrique, IEP, de l'halloysite de Djebel Debbagh a été estimé à 2,5. De ce fait, la surface de cette argile se charge positivement à $\text{pH} < 2,5$ et négativement à $\text{pH} > 2,5$. Le pentachlorophénol est constitué, à la fois, d'une partie polaire et d'une partie hydrophobe. Il possède une très faible solubilité dans l'eau, laquelle est fonction du pH. Selon ce dernier, il présente un caractère hydrophile ou hydrophobe [3], pouvant être mis en évidence à partir des réactions suivantes [3]:



Lorsque le $\text{pH} < \text{pK}_a$, la forme protonée, PCP° , est prédominante, tandis que dans le cas contraire, la forme ionisée est prépondérante. De ce fait, la solubilité des chlorophénols augmente avec le pH. A ce titre, le PCP précipite à pH inférieur à 5,5.

III.4.2. Chromates

La figure III.6 montre la variation de la quantité adsorbée de Cr^{6+} , à l'équilibre, en fonction du pH de la solution.

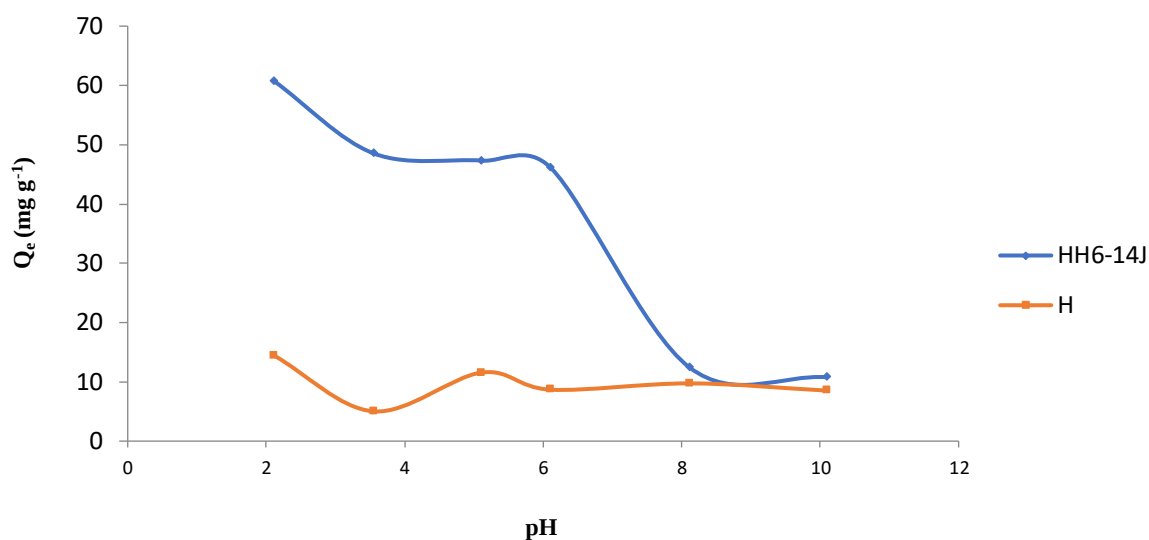


Figure III.6. Effet du pH sur l'adsorption de chromates.

La quantité adsorbée diminue légèrement entre pH 2 et 6, soit de 60,8 à 46,1 mg g^{-1} . Entre pH 6 et 8, l'adsorption chute passant de 46,1 à 12,5 mg g^{-1} . Au-delà, la diminution n'est pas significative.

Considérant que le point isoélectrique du lumen de l'halloysite est environ à $8,25 \pm 0,25$ [4], 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.7.

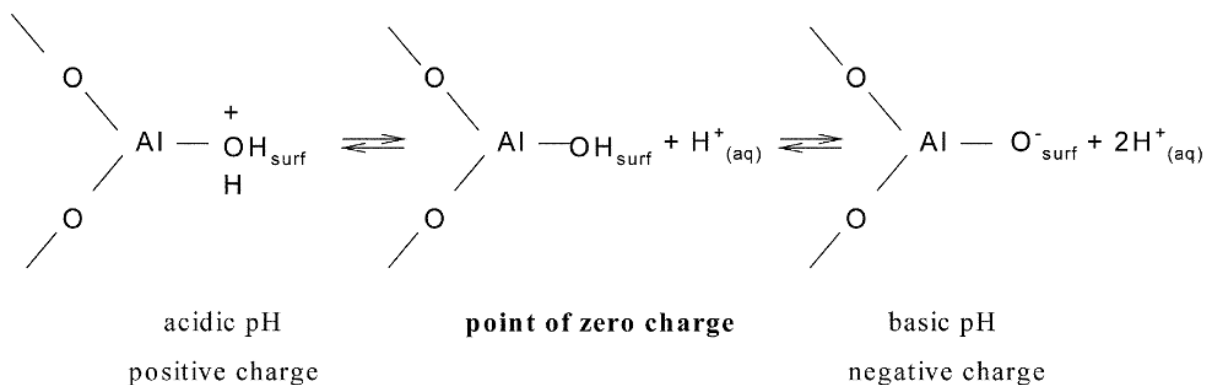


Figure III.7. Influence du pH sur le comportement de la surface interne [5].

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.7). Ces derniers interagissent avec les anions chromate, en plus de l'interaction $\text{HDTMA}^+ - \text{Chromates}$. A pH très acide, l'interaction chromate-solide halloysitique serait de type électrostatique entre les sites cationiques et le polluant chargé négativement. Au-delà d'une valeur de pH 8, la surface du lumen devient négativement chargée, de sorte que les chromates réagissent principalement avec HDTMA^+ .

L'influence de pH sur la quantité adsorbée par l'halloysite non modifiée n'est pas significative. Quelque soit le pH, l'adsorption est pratiquement la même.

III.5. 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 [6]. 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 [7].

L'évolution de la quantité adsorbée de PCP et Cr^{6+} en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée respectivement sur les figures III.8a et III.8b.

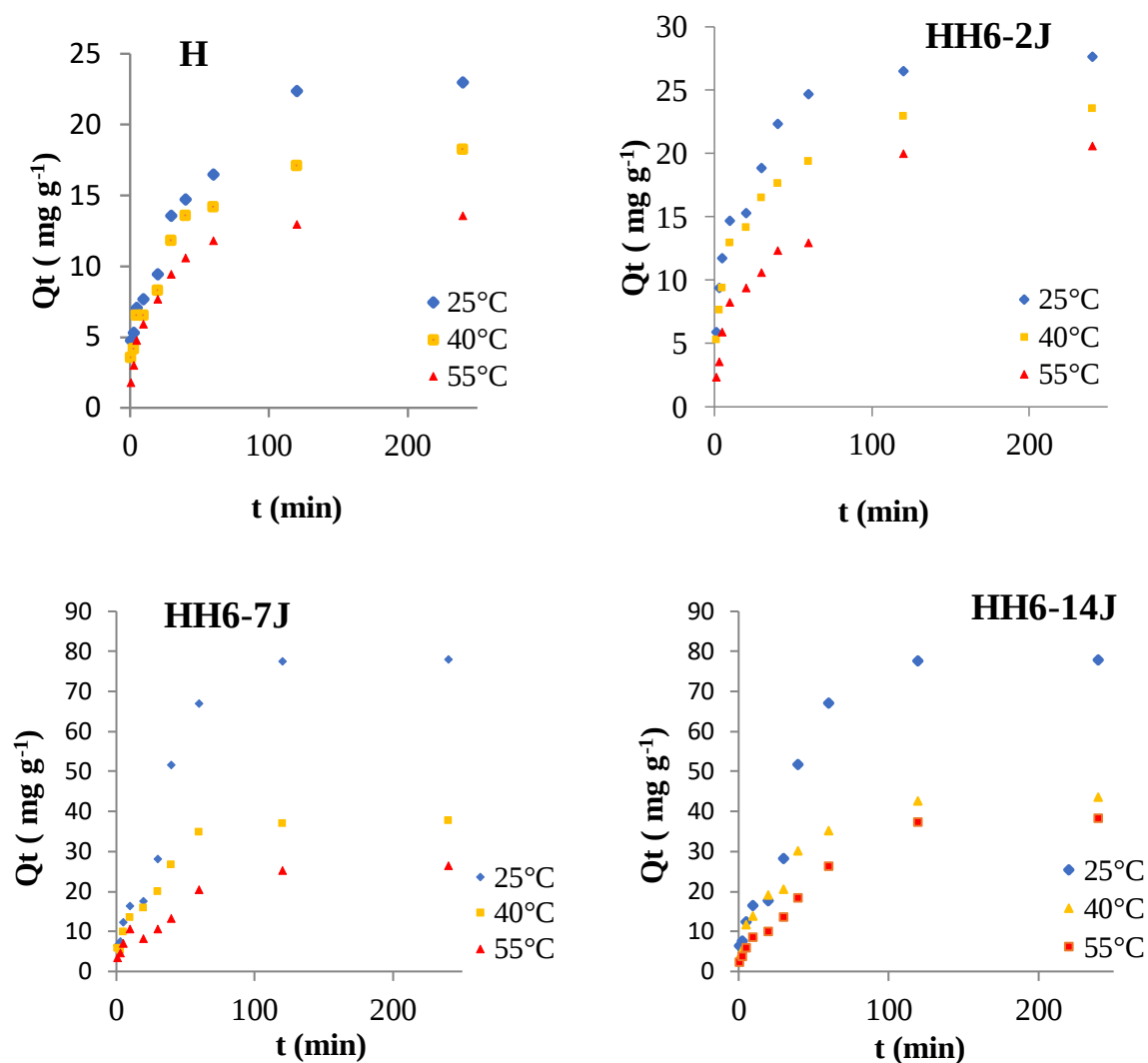


Figure III.8a. Evolution de la quantité adsorbée de PCP en fonction du temps et de la température, par : H, HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J.

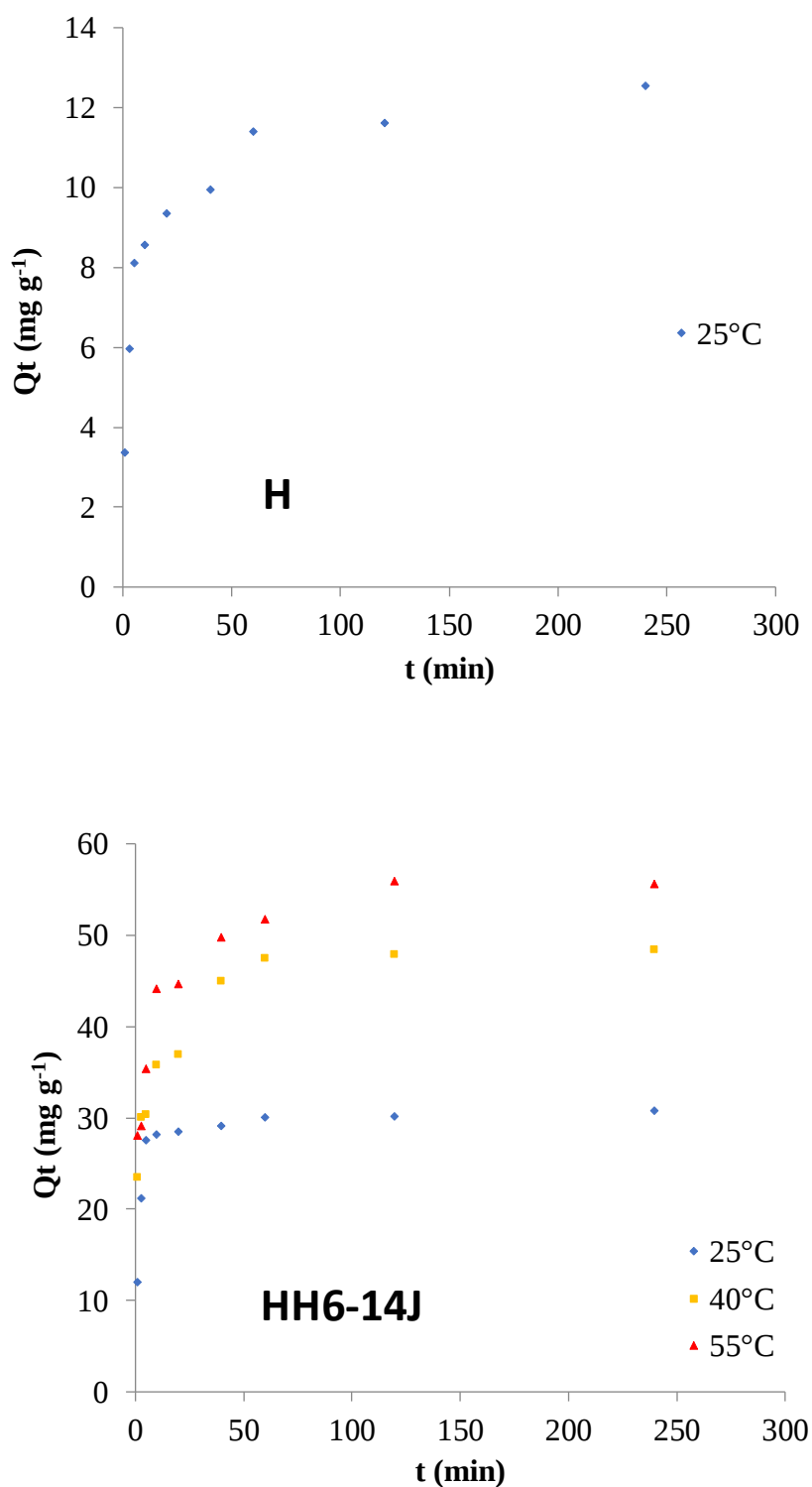


Figure III.8b. Evolution de la quantité adsorbée de Cr^{6+} en fonction du temps et de la température, par : H et HH6-14J.

L'adsorption de PCP est très rapide au cours des vingt premières minutes (Figure III.8a), pour l'ensemble des échantillons. 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 [8, 9]. De nombreux travaux, concernant la fixation de PCP par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [10, 11]. Nous remarquons que les HH6-nJ adsorbent selon l'ordre : HH6-14J > HH6-7J > HH6-2J > H.

L'adsorption de Cr^{6+} est très rapide au cours des cinq premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Elle dépasse 90% pour HH6-14J. Wang et al. [12] ont reporté que l'élimination des chromates, à partir de solutions aqueuses, s'approche de 90% de la capacité maximale, dans les cinq premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été mis à contribution.

III.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [13] 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 :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III.4})$$

Où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation III.4 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{III.5})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

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 PCP selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
H	25	22,35	17,59	0,019	0,975
	40	17,06	13,39	0,027	0,954
	55	12,94	10,78	0,037	0,996
HH6-2J	25	26,47	20,09	0,038	0,973
	40	22,94	15,45	0,025	0,964
	55	20,00	15,55	0,014	0,899
HH6-7J	25	77,64	84,91	0,030	0,898
	40	37,05	38,28	0,040	0,302
	55	25,29	24,42	0,021	0,898
HH6-14J	25	81,17	87,03	0,031	0,927
	40	48,53	39,42	0,026	0,966
	55	37,35	36,35	0,018	0,956

Tableau III.3. Paramètres cinétiques de Cr⁶⁺ selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	T (C°)	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2
H	25	11,60	21,48	0,038	0,810
HH6-14J	25	30,12	9,77	0,108	0,626
	40	47,85	26,42	0,069	0,934
	55	55,81	24,96	0,037	0,882

Nous constatons que pour les deux polluants ce modèle ne s'applique pas pour une bonne majorité d'échantillons. Une différence considérable existe, pour Cr⁶⁺, entre les quantités

adsorbées expérimentales, Q_{exp} , et calculées, Q_{ecal} (Tableau III.3). L'évolution du coefficient de détermination pour plusieurs échantillons confirme également la non validité de ce modèle.

III.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [14] ont représenté le modèle de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.6})$$

En intégrant l'équation III.6 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue, après réarrangement, devient:

$$t/Q_t = (1/K_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{III.7})$$

où K_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

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

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.8})$$

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

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

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{ecal} (mg g^{-1})	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
H	25	22,35	24,63	1,27	0,0021	0,989
	40	17,06	19,23	1,21	0,0032	0,993
	55	12,94	14,20	1,13	0,0056	0,999
HH6-2J	25	26,47	28,65	2,89	0,0035	0,997
	40	22,94	24,39	2,36	0,0039	0,997
	55	20,00	22,17	1,00	0,0020	0,970
HH6-7J	25	77,64	76,92	2,23	0,0006	0,919
	40	37,05	41,85	2,13	0,0013	0,988
	55	25,29	29,23	1,05	0,0012	0,952
HH6-14J	25	81,17	83,33	2,85	0,0003	0,956
	40	48,53	48,07	2,09	0,0009	0,988
	55	37,35	45,66	1,02	0,0005	0,946

Tableau III.5. Paramètres cinétiques de Cr^{6+} selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	T (°C)	Modèle du pseudo second ordre				
		Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
H	25	11,60	12,58	2,22	0,0139	0,998
HH6-14J	25	30,12	31,25	20,00	0,0205	0,999
	40	47,85	50,00	15,87	0,0063	0,999
	55	55,81	58,82	16,95	0,0049	0,999

Les résultats montrent que l'adsorption de pentachlorophénol et chromate suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont respectivement $\geq 0,95$ et $> 0,997$. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il a été appliqué avec succès dans un certain nombre de systèmes pentachlorophénol–adsorbant et chromates–adsorbant.

En considérant la vitesse initiale d'adsorption de Cr^{6+} , h, HH6-14J adsorbe, à 25 °C, 9 fois plus rapidement les chromates que le matériau non intercalé. Ce matériau pourrait ainsi se révéler très efficace quant à l'élimination des métaux lourds des eaux usées. Le temps de contact est un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

III.5.3. 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 [15] 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 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 [16] 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 :

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{III.9})$$

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

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 PCP et Cr^{6+} sont représentés dans les tableaux III.6 et III.7, respectivement.

Tableau III.6. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire de PCP.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q_{exp} (mg g^{-1})	K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	l (mg g^{-1})	l_{moy}	R^2
H	25	22,35	3,07	3,16	2,8	0,915
	40	17,06	2,56	3,03		0,869
	55	12,94	2,25	2,34		0,983
HH6-2J	25	26,47	3,16	8,73	6,5	0,979
	40	22,94	3,18	6,77		0,965
	55	20,00	2,15	4,15		0,947
HH6-7J	25	77,64	7,18	4,07	5,4	0,930
	40	37,05	4,62	5,46		0,999
	55	25,29	1,28	6,52		0,435
HH6-14J	25	81,17	10,14	1,30	3,7	0,969
	40	48,53	4,38	7,41		0,897
	55	37,35	3,51	2,35		0,998

Tableau III.7. Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire de Cr^{6+} .

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q_{exp} (mg g ⁻¹)	K_{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	l_{moy}	R^2
H	25	11,60	0,89	7,118	7,18	0,972
HH6-14J	25	30,12	0,07	26,87	27,1	0,995
	40	47,85	6,57	23,60		0,972
	55	55,81	6,27	30,68		0,911

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 dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat 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 d'adsorption. 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.

La validité du modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas évidente pour le PCP, car plusieurs valeurs de R^2 sont relativement faibles. A l'opposé, ce modèle convient mieux pour l'adsorption des chromates.

L'augmentation de l , lors de l'adsorption des chromates, 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 fixation des chromates. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir.

III.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{III.10})$$

Pour simplifier cette équation, Wu et al. [17] supposent $\alpha\beta t \gg 1$.

En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (III.10) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{III.11})$$

Où :

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

α : Vitesse d'adsorption initiale ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g mg^{-1})

Les paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich figurent dans le tableau III.8.

Tableau III.8. Paramètres cinétiques de modèle d'Elovich.

Adsorbant		ELOVICH			
		$Q_{\text{eexp}}(\text{mg g}^{-1})$	$\alpha (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	$\beta (\text{mg g}^{-1})$	R^2
H	25°C	11,60	25,90	0,63	0,948
HH6-14J	25°C	30,12	1657,83	0,35	0,703
	40°C	47,85	306,2863	0,1997	0,952
	55°C	55,81	340,2179	0,1730	0,947

A une exception près, le modèle d'Elovich s'applique pour l'adsorption de Cr^{6+} par H et HH6-14J. Cela signifie que cette interaction est énergétiquement activée. Les valeurs de α élevées, obtenues pour H et HH6-14J, indiquent une diffusivité plus rapide des anions chromates dans leur réseau respectif. En revanche, les faibles valeurs de β montrent qu'il est relativement difficile de désorber les anions chromates à partir de ces adsorbants. La figure III.9 illustre l'évolution des courbes $Q_t = f(\ln t)$.

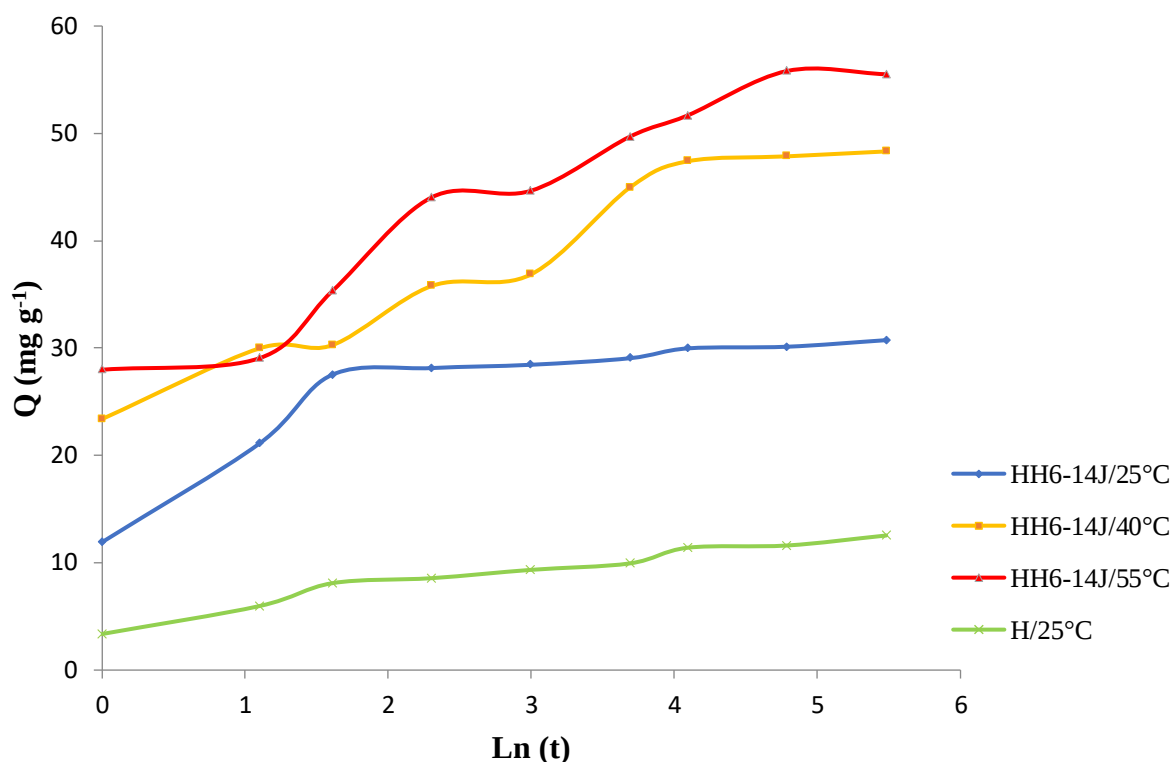


Figure III.8. Evolution de la quantité de Cr^{6+} adsorbée en fonction de $\ln(t)$ par H et HH6-14J.

III.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de pentachlorophénol et chromates, à 25, 40 et 55 °C, par les solides halloysitiques, sont représentées sur les figures III.10ab, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la concentration de soluté

restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 min a été considéré pour la suite des travaux.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes de PCP mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente, signifiant ainsi que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, HH6-14J adsorbe respectivement 285,9 et 172,9 mg g⁻¹, à 25 et 55 °C. Une température élevée réduit considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

A l'opposé, les isothermes relatives à Cr⁶⁺ mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente, révélant ainsi un processus endothermique. A titre d'exemple, HH6-14J adsorbe respectivement 58,1 et 85,6 mg g⁻¹, à 25 et 55 °C.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [18] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, à partir de 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) (Figures III.10ab). Ce type 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.

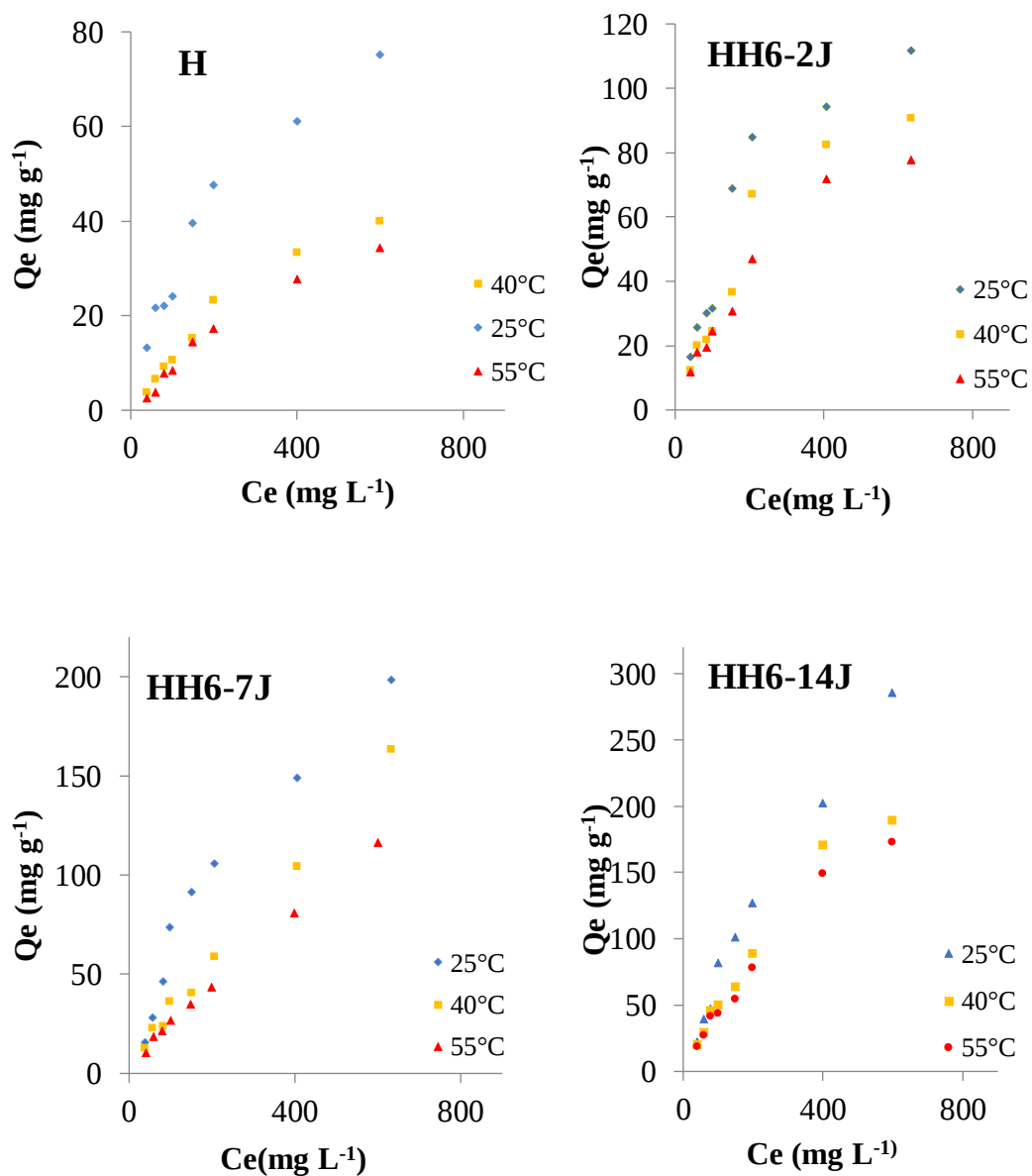


Figure III.9a. Isothermes d'adsorption de PCP par : H, HH6-2J ; HH6-7J ; HH6-14J.

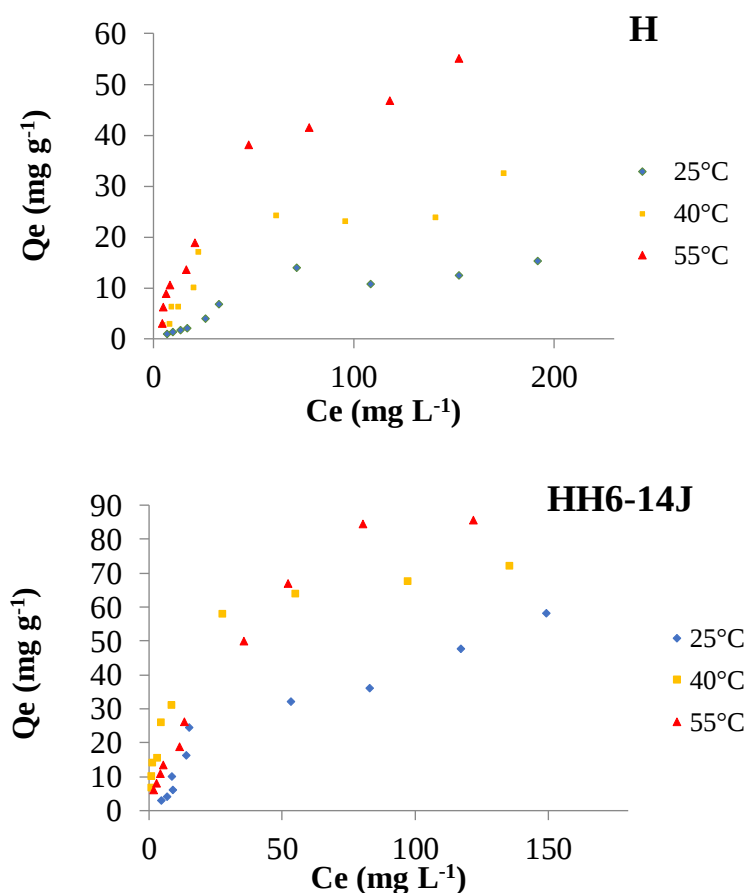


Figure III.9b. Isothermes d'adsorption de Cr^{6+} par H et HH6-14J.

III.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de pentachlorophénol ou chromates 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.11 et III.12.

Pour le pentachlorophénol, nous remarquons que HH6-14J présente la plus grande affinité, tandis que H manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence est la suivante:

$$\text{HH6-14J} > \text{HH6-7J} > \text{HH6-2J} > \text{H}$$

Une comparaison entre H et HH6-14J montre que ce dernier a une capacité de récupération presque 4 fois plus élevée.

Pour les chromates, HH6-14J présente la plus grande affinité, tandis que l'halloysite non modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est:

HH6-14J > H

Une comparaison entre l'halloysite brute et HH6-14J montre que ce dernier a une capacité de récupération 1,6 fois plus élevée, de sorte que l'agent intercalant, HDTMA^+ , interagisse non seulement avec le pentachlorophénol mais aussi Cr^{6+} .

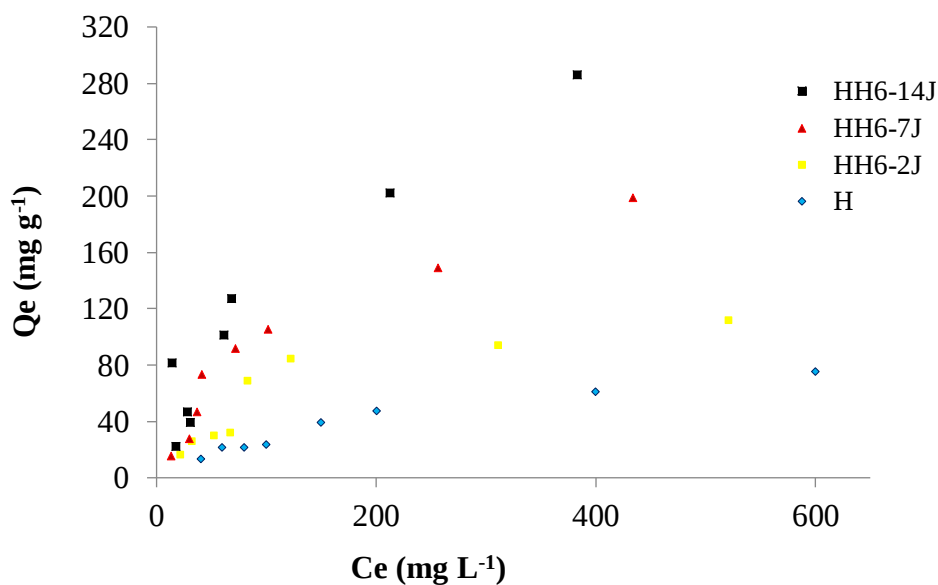


Figure III.10. Affinité d'adsorption de PCP par les solides halloysitiques, à 25 °C.

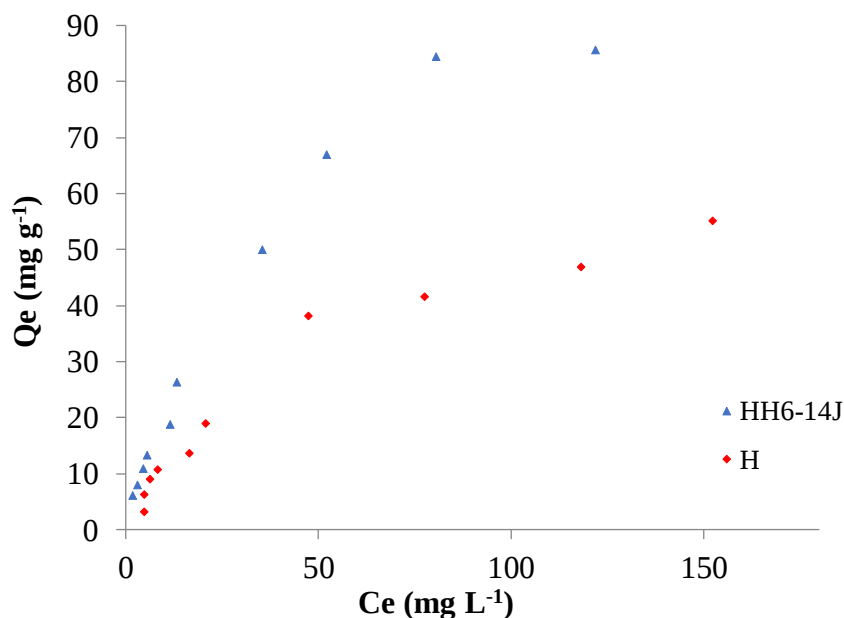


Figure III.11. Affinité d'adsorption de Cr^{6+} par les solides halloysitiques, à 55 °C.

III.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.8.1. Généralités

Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser, à travers 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 et/ou Langmuir-Freundlich, deux modèles mathématiques à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prennent en considération les propriétés de surface du matériau.

III.8.2. 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:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.12})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1});

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g^{-1});

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1});

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}).

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

$$C_e/Q_e = 1/(Q_m K_L) + C_e / Q_m \quad (\text{III.13})$$

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 $1/(Q_m K_L)$.

Les paramètres de linéarisation relatifs à PCP et Cr^{6+} figurent respectivement dans les tableaux III.9 et III.10.

Tableau III.9. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au PCP.

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	Erm (%)
H	25	119,04	0,0064	0,968	8,5
	40	92,60	0,0014	0,829	5,5
	55	91,74	0,0007	0,365	11,2
HH6-2J	25	149,20	0,0059	0,914	27,9
	40	144,90	0,0035	0,871	13,3
	55	119,47	0,0036	0,935	10,0
HH6-7J	25	303,03	0,0045	0,608	15,0
	40	400,00	0,0012	0,523	13,4
	55	243,90	0,0016	0,809	7,8
HH6-14J	25	454,54	0,0041	0,706	21,6
	40	303,03	0,0040	0,870	12,3
	55	303,03	0,0030	0,825	11,2

Tableau III.10. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au Cr⁶⁺.

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L mg ⁻¹)	R ²	Erm (%)
H	25	30,58	0,0053	0,653	15,6
	40	40,65	0,0153	0,861	19,0
	55	77,51	0,0151	0,891	16,1
HH6-14J	25	91,74	0,0050	0,698	40,0
	40	75,75	0,1081	0,997	12,7
	55	120,48	0,0060	0,960	62,8

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

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

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_{i=0}^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{III.14})$$

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 l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est dans la majorité des cas $< 0,90$. L'erreur, E_{rm} , est supérieure à 10% dans la majorité des cas de PCP et la totalité des isothermes de Cr^{6+} . Pour les chromates, une valeur aussi élevée que 62,8% a été trouvée.

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

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (\text{III.15})$$

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.13 et III.14. Quelque soit l'échantillon, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci prouve que l'adsorption de pentachlorophénol et chromates par les halloysites modifiées est un processus favorable.

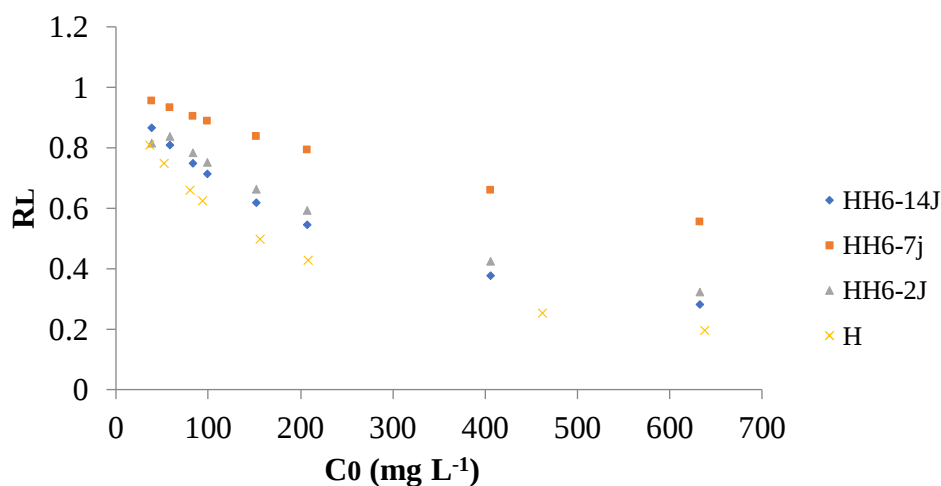


Figure III.13. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de PCP.

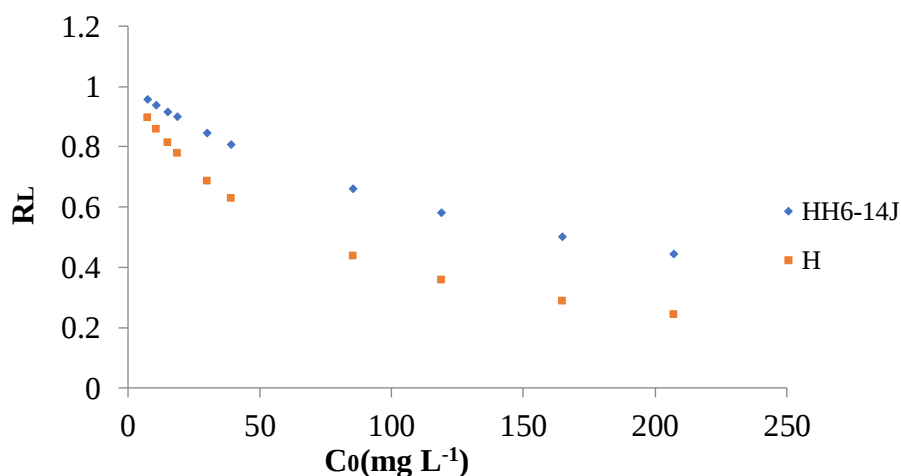


Figure III.14. Evolution du facteur R_L en fonction de la concentration initiale de Cr^{6+} .

III.8.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il ya 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:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.16})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹);

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹);

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g⁻¹);

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.11 et III.12.

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

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm (%)
H	25	3,07	1,96	0,947	11,7
	40	0,23	1,19	0,966	10,6
	55	1,12	1,07	0,953	13,6
HH6-2J	25	2,93	1,62	0,857	20,2
	40	1,41	1,44	0,923	14,6
	55	1,45	1,53	0,969	10,2
HH6-7J	25	3,50	1,42	0,893	23,8
	40	1,06	1,24	0,967	12,0
	55	0,92	1,29	0,986	6,6
HH6-14J	25	6,69	1,57	0,956	30,3
	40	3,10	1,63	0,943	19,7
	55	2,32	1,38	0,959	51,6

Tableau III.12. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au Cr^{6+} .

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm (%)
H	25	0,21	1,16	0,931	20,8
	40	1,29	0,77	0,876	90,1
	55	0,50	1,43	0,926	73,6
HH6-14J	25	1,31	1,31	0,866	29,8
	40	10,40	2,28	0,934	18,7
	55	4,41	1,48	0,988	8,5

D'après le tableau III.11, le modèle de Freundlich ne décrit pas les isothermes expérimentales car les valeurs de Erm sont 11 fois sur 12 supérieures à 10.0%. A titre d'illustration, elle atteint 51,6% pour HH6-14J, à 55°C. Le coefficient n est pratiquement constant pour HH6-nJ. Sa valeur moyenne est $1,44 \pm 0,20$. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa constance est due au fait que les molécules de PCP interagissent probablement avec les mêmes espèces, vraisemblablement les cations HDTMA⁺.

Les mêmes considérations restent valables pour Cr^{6+} (Tableau III.12), en ce sens que les valeurs de Erm sont élevées. C'est ainsi qu'un maximum de 90,1% a été atteint.

III.8.4. Modèles de régression non linéaire

Le modèle de Redlich-Peterson [19], applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad (\text{III.17})$$

avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1});

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg L^{-1});

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

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

Le modèle de Langmuir-Freundlich est représenté par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{K_{LF} C_e^\beta}{1 + a_{LF} C_e^\beta} \quad (\text{III.18})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

K_{LF} : Constante d'équilibre de Langmuir-Freundlich

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

a_{LF} et β : paramètres du modèle de Langmuir-Freundlich

III.8.4.1. Modèles de régression non linéaire relatifs au PCP

L'ajustement des paramètres K_{RP} , a_{RP} , K_{LF} , a_{LF} et β , par régression non linéaire, nous a permis de les déterminer et de les regrouper dans le tableau III.13.

Tableau III.13. Paramètres de régression non linéaire relatifs au pentachlorophénol.

Echantillon	Température (°C)	Modèle	K_{RP} ou K_{LF} (L g ⁻¹)	β	a_{RP} ou a_{LF} (mg L ⁻¹) ^{-β}	R ²	Erm (%)
H	25	L-F	1,6332	0,7265	0,0122	0,9735	8,6
	40	L-F	0,0313	1,3670	0,0006	0,9937	5,6
	55	L-F	0,0244	1,3544	0,0005	0,9951	8,3
HH6-2J	25	RP	0,8161	1,4161	0,0004	0,9165	11,9
	40	L-F	0,0519	1,560	0,0005	0,9456	11,7
	55	L-F	0,2469	1,1298	0,0023	0,9778	9,2
HH6-7J	25	RP	1,9504	0,8926	0,0149	0,9692	11,4
	40		5,7675	0,1454	6,4913	0,9908	10,3
	55		5,5546	0,2215	5,9415	0,9968	6,1
HH6-14J	25	RP	36,58	0,4262	3,5386	0,9469	15,0
	40		22,17	0,4033	3,9833	0,9399	9,8
	55		17,17	0,3670	4,3678	0,9559	9,4

Les valeurs de E_{rm} sont inférieures à $< 12.0\%$ et $R^2 \geq 0,94$, à une exception. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé dans le cas du pentachlorophénol–bentonite [20] et pentachloropénol–charbon actif fibreux [21]. Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la température pour H et HH6-14J, conformément à la quantité adsorbée. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour HH6-7J et HH6-14J, indiquant une adsorption favorable. Les figures III.15ab confirment les valeurs du tableau et montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales de PCP et théoriques obtenues d'après les équations de Redlich-Peterson ou Langmuir-Freundlich.

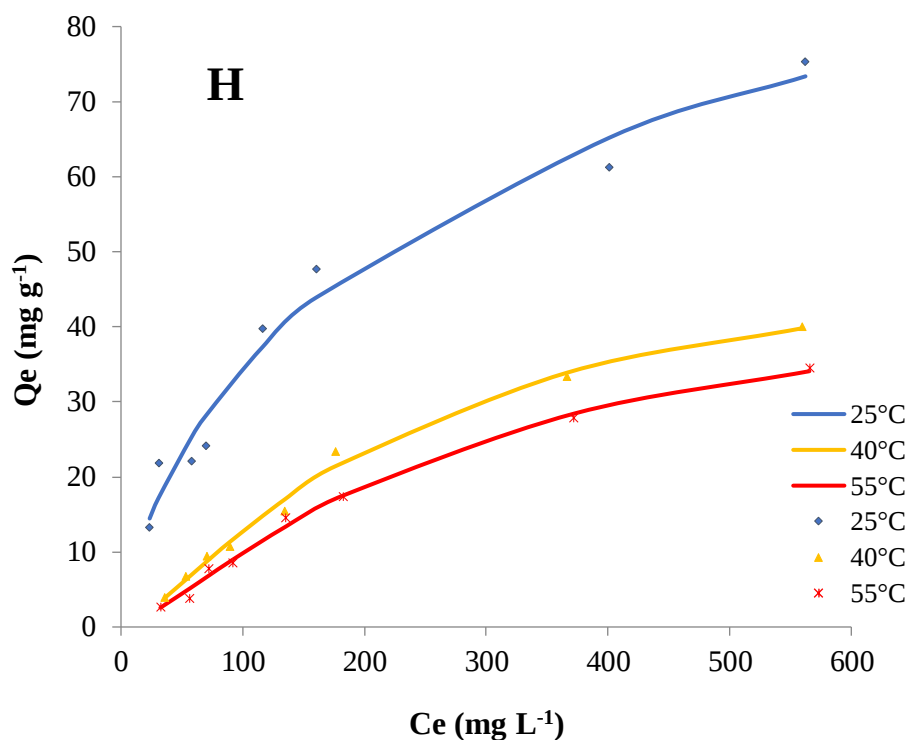


Figure III.15a. Isothermes de PCP expérimentales (. . .) et théoriques d'après les modèles de Redlich-Peterson ou Langmuir-Freundlich (—), pour H.

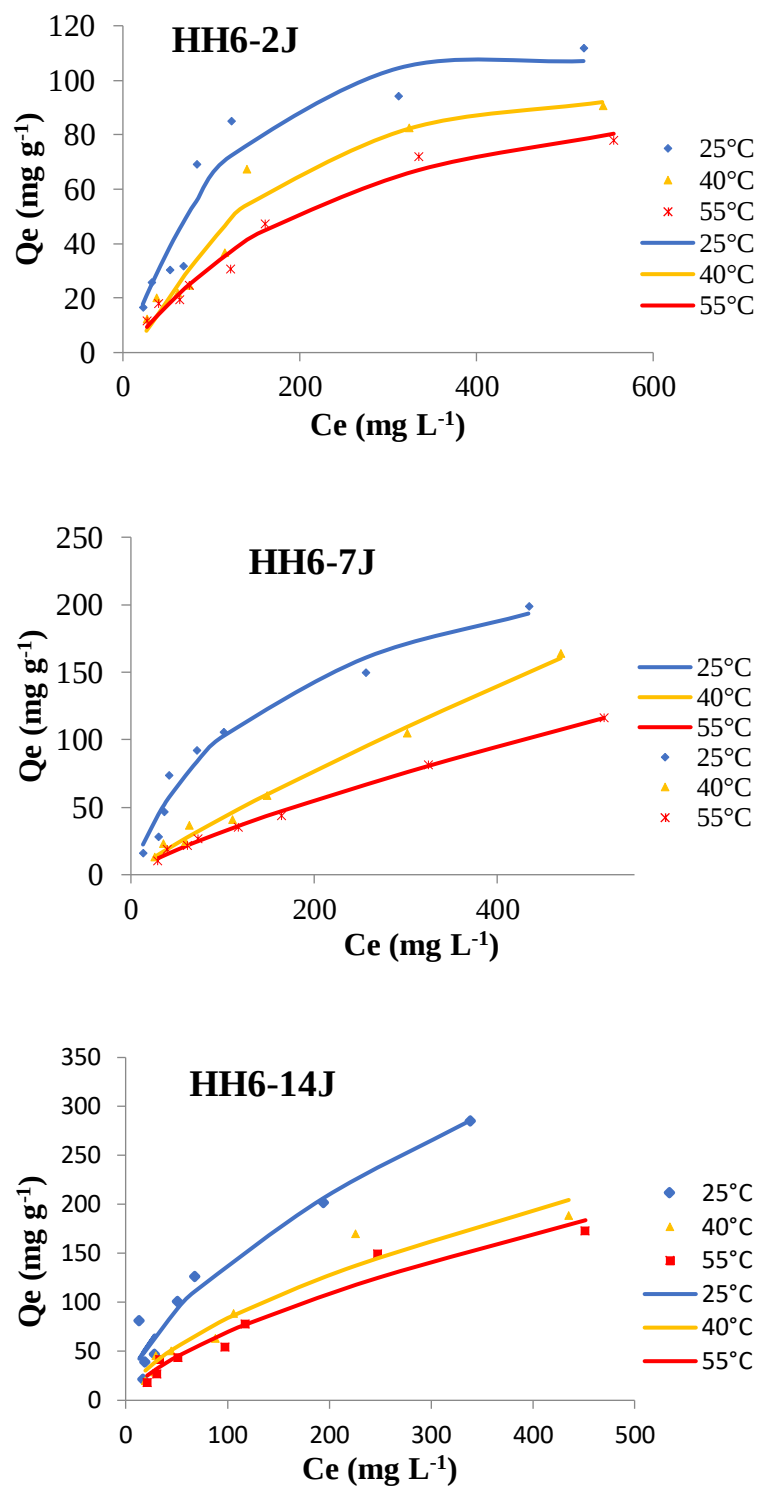


Figure III.15b. Isothermes de PCP expérimentales (. . .) et théoriques d'après les modèles de Redlich-Peterson ou Langmuir-Freundlich (—) pour : HH6-2J, HH6-7J et HH6-14J.

III.8.4.2. Modèles de régression non linéaire relatifs au Cr^{6+}

L'ajustement des paramètres K_{LF} , a_{LF} et β , par régression non linéaire, nous a permis de les déterminer et de les regrouper dans le tableau III.14.

Tableau III.14. Paramètres de régression non linéaire relatifs aux chromates.

Echantillon	Température (°C)	Modèle	K_{LF} (L/g)	β	a_{LF} (mg L^{-1}) $^{-\beta}$	R^2	Erm (%)
H	25	L-F	0,0022	2,4987	0,0002	0,9478	12,8
	40	L-F	0,1914	1,5684	0,0066	0,9357	14,4
	55	L-F	1,0805	1,0763	0,0159	0,9846	9,2
HH6-14J	25	L-F	2,4568	0,6720	0,0095	0,9443	14,9
	40	L-F	9,1134	0,8797	0,1137	0,9886	9,7
	55	L-F	2,0706	1,0749	0,0174	0,9904	8,2

Les isothermes d'adsorption de Cr^{6+} ont été tous ajustées par le modèle de Langmuir-Freundlich. Les valeurs de Erm sont $\leq 15,0\%$ et $R^2 \geq 0,94$. Les paramètres de validation de ce modèle sont de loin meilleurs que ceux de Langmuir et Freundlich. Le modèle de Langmuir-Freundlich a décrit convenablement les isothermes d'adsorption de Cr^{6+} par maghémite [22]. Les valeurs de β sont supérieures à 1 pour l'halloysite non modifiée, ce qui signifie que l'adsorption n'est pas favorable, à l'opposé de HH6-14J où β est inférieur à 1. La figure III.15c confirme les valeurs du tableau III.14 et montre une bonne corrélation entre les données expérimentales de Cr^{6+} et théoriques obtenues par l'équation de Langmuir-Freundlich.

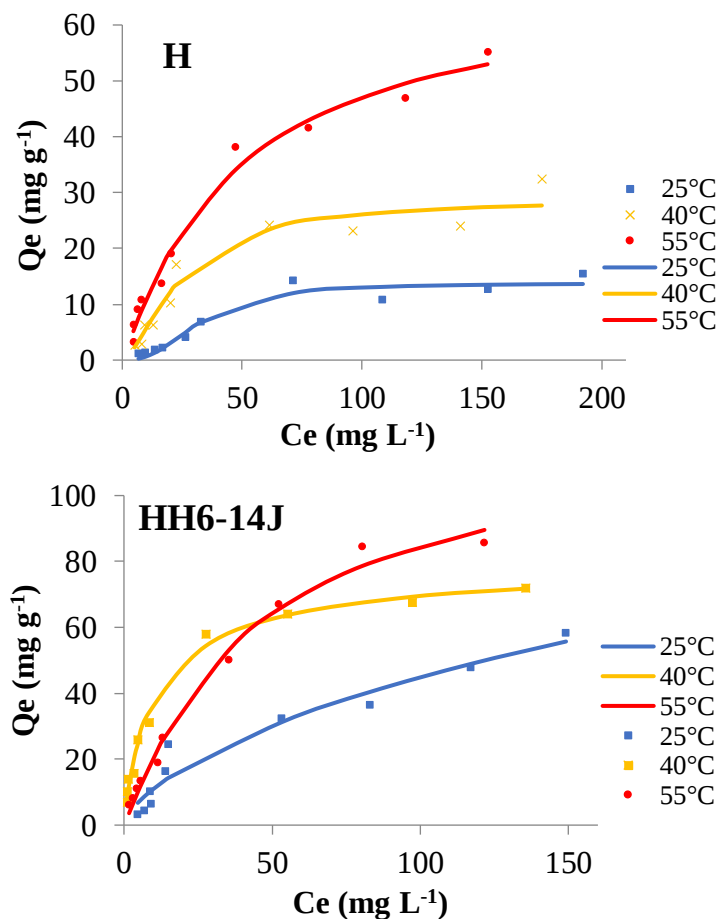


Figure III.15c. Isothermes de Cr^{6+} expérimentales (...) et théoriques d'après le modèle de Langmuir-Freundlich (—) pour : H et HH6-14J.

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 [23, 24] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur ΔH° est un des critères qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ / R.T) + (\Delta S^\circ / R) \quad (\text{III.19})$$

Où :

K_d : Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie (Joule mole⁻¹)

ΔS° : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹)

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.20})$$

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 standard, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.21})$$

Les tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, relatifs au pentachlorophénol et chromates, sont respectivement représentés sur les figures III.16 et III.17.

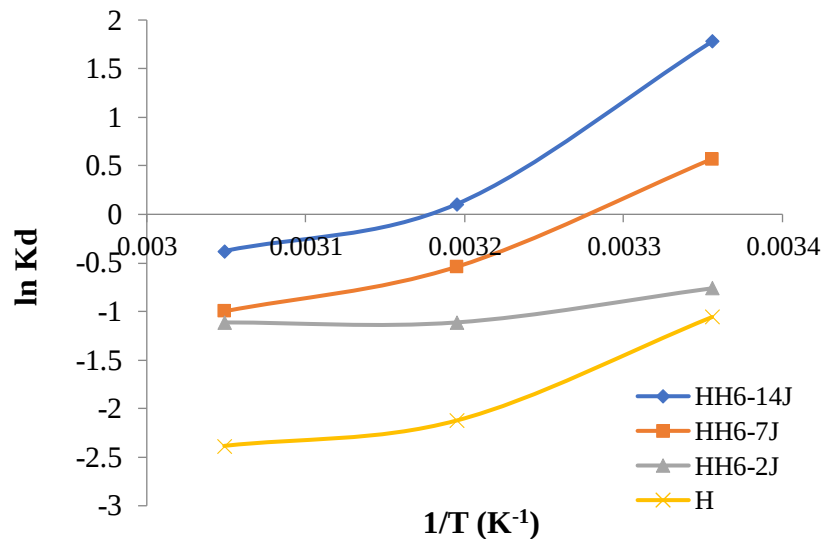


Figure III.16. Evolution de $\ln K_d$ relative à l'adsorption de PCP en fonction de $1/T$.

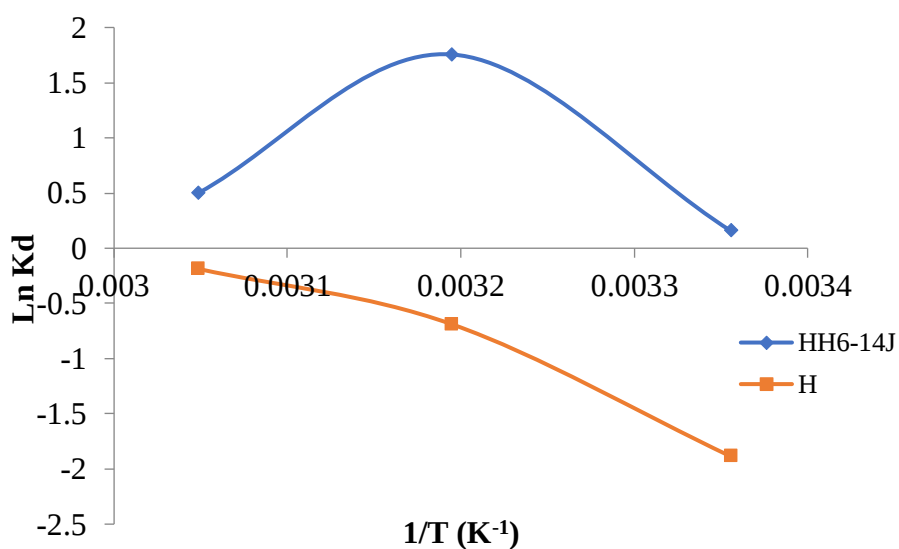


Figure III.17. Evolution de $\ln K_d$ relative à l'adsorption de Cr^{6+} en fonction de $1/T$.

A partir des tracés des figures III.16 et III.17, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans les tableaux III.15 et III.16.

Tableau III.15. Grandeurs thermodynamiques relatives au pentachlorophénol.

Echantillon	ΔH° (kJ mole ⁻¹)	ΔS° (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mole ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-36,23	-0,131	2,90	4,87	6,84
HH6-2J	-9,66	-0,039	-2,01	2,60	3,19
HH6-7J	-42,73	-0,139	-1,19	0,91	3,00
HH6-14J	-58,86	-0,184	-3,98	-1,22	1,55

Tableau III.16. Grandeurs thermodynamiques relatives aux chromates.

Echantillon	ΔH° (kJ mole ⁻¹)	ΔS° (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ/mole)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	46,26	0,140	4,432	2,326	0,221
HH6-14J	10,54	0,040	-1,503	-2,110	-2,716

Les valeurs de ΔG° sont négatives, à 25 °C, pour l'adsorption de PCP par les solides halloysitiques traités chimiquement. Ceci implique la spontanéité du processus. Le caractère spontané diminue avec l'augmentation de la température. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont négatives, ce qui est en accord avec les travaux de León-Santestebán et al. [25] relatifs à la fixation de pentachlorophenol sur la fibre de nylon. Elles montrent la nature exothermique du processus d'adsorption, avec obtention de systèmes adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonnés ($\Delta S^\circ < 0$). L'élimination de PCP est vraisemblablement de nature physique.

La rétention des chromates est spontanée pour HH6-14J, quelque soit la température. La spontanéité augmente avec la température, de sorte que son augmentation favorise la fixation de Cr^{6+} . En outre, l'adsorption de ces anions est endothermique, car les valeurs de ΔH° sont positives. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de ΔS° suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. A l'opposé, l'argile non modifiée, H, met en évidence un caractère non spontané, endothermique avec augmentation de désordre.

III.10. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.17 compare la quantité maximale adsorbée par notre meilleur adsorbant, HH6-14J, vis-à-vis de l'adsorption de pentachlorophénol et chromates par des matériaux de nature différente.

Tableau III.17. Capacités d'adsorption de pentachlorophénol et chromates par différents adsorbants.

Adsorbant	Pentachlorophénol		Adsorbant	Chromates	
	Q _e (mg g ⁻¹)	Réf.		Q _e (mg g ⁻¹)	Réf.
Polymère PNIPAM	1,7	[26]	Zéolithes modifiées par HDTMA	0,719	[27]
organozéolithes	6,89	[28]	Cowlesite modifiée par HDTMA	3,83	[29]
Chitosane	24,37	[30]	Nanozéolithe modifiée par HDTMA	14,16	[31]
Charbon actif de coquille de noix de coco	72,77	[32]	Clinoptilolite	19,9	[33]
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ -MWCNTs	124,4	[34]	Zéolithe TBA	29,5	[35]
Charbon actif fibre	260,08	[36]	Zéolithe-HDTMA	43,11	[37]
Fibre de nylon	273,2	[25]	Feuilles de Neem	62,97	[38]
HH6-14J	285,88	Cette étude	HH6-14J	85,63	Cette étude

Les résultats montrent que HH6-14J présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à celles d'autres matériaux tels que zéolithe, charbon actif, fibre synthétiques chitosane et nanotubes de carbone.

III.11. DESORPTION ET REGENERATION

III.11.1. Désorption de pentachlorophénol et chromates par différents solvants

Les valeurs de désorption et de régénération donnent un aperçu sur le type d'interaction adsorbat-adsorbant et la possibilité de régénération de l'adsorbant. L'échantillon HH6-14J présente la plus grande capacité d'adsorption vis à vis de PCP et Cr⁶⁺. Nous l'avons ainsi considéré pour les études de désorption et de régénération.

20 mg de HH6-14J ont été mélangés avec 20 mL d'une solution de PCP, ou Cr⁶⁺, et agités pendant 2 h à 25 °C. Au total, sept solvants ont été employés pour extraire ces polluants de HH6-14J. Les résultats sont illustrés sur les figures III.18 et III.19.

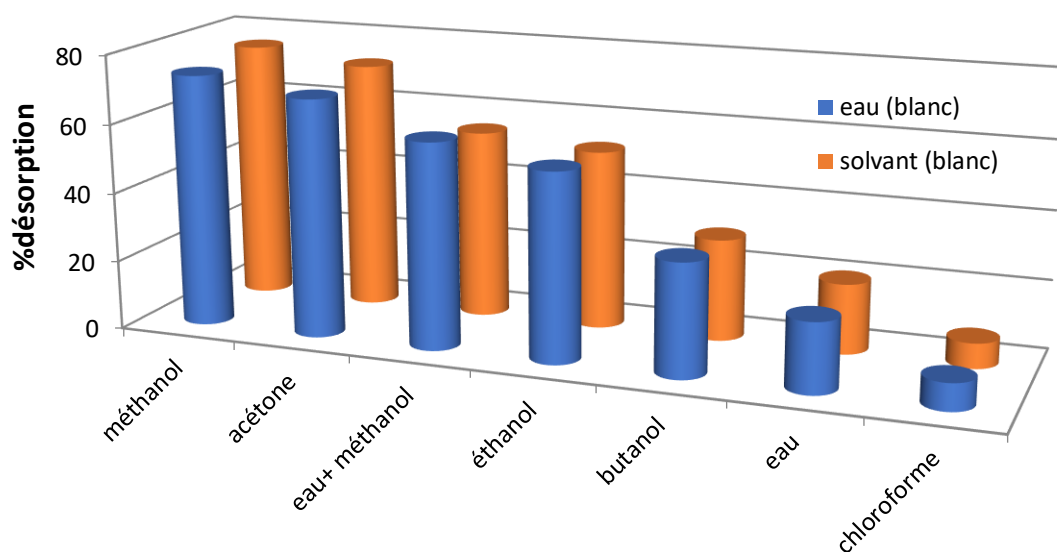


Figure III.18. Désorption de PCP par différents solvants à partir de HH6-14J.

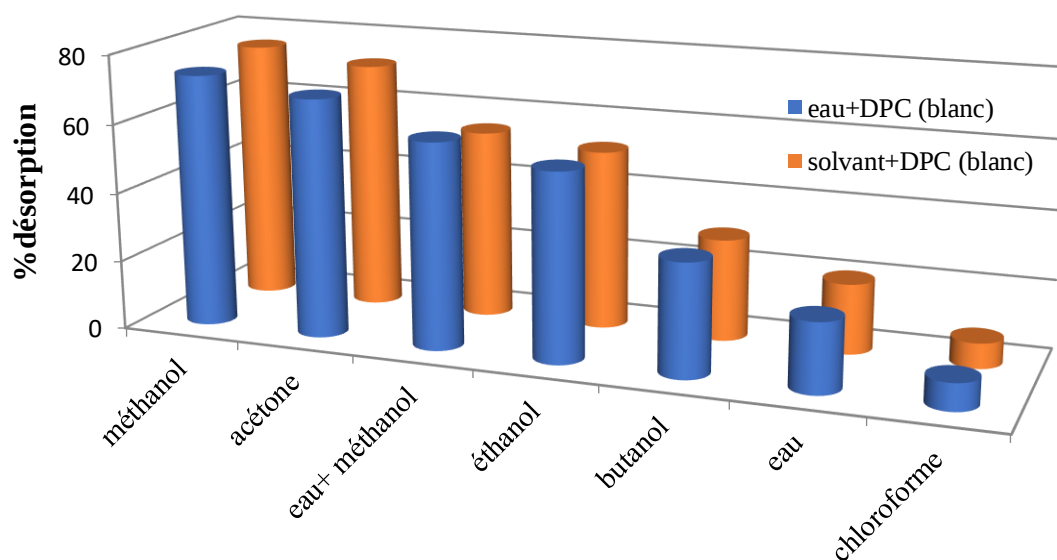


Figure III.19. Désorption de Cr^{6+} par différents solvants à partir de HH6-14J.

L'eau et le chloroforme se révèlent de très faibles agents d'extraction. Parmi les autres éluants, le méthanol manifeste la plus grande capacité de désorption. Elle atteint respectivement 83 et 75% de la capacité totale de PCP et Cr^{6+} adsorbée.

III.11.2. Régénération par le méthanol

L'étude de la régénération a consisté en l'évaluation de cinq cycles d'adsorption–désorption, en utilisant le méthanol comme éluant. Les résultats sont représentés sur les figures III.20 et III.21.

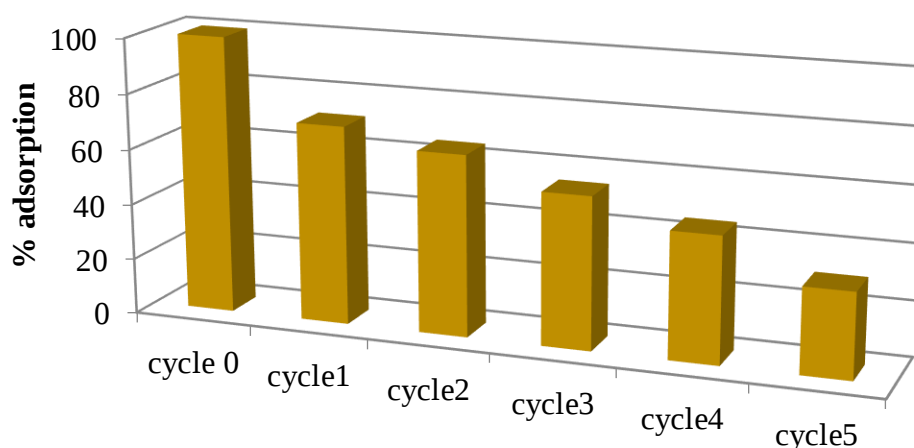


Figure III.20. Régénération de HH6-14J par méthanol/adsorption de PCP, à 25 °C.

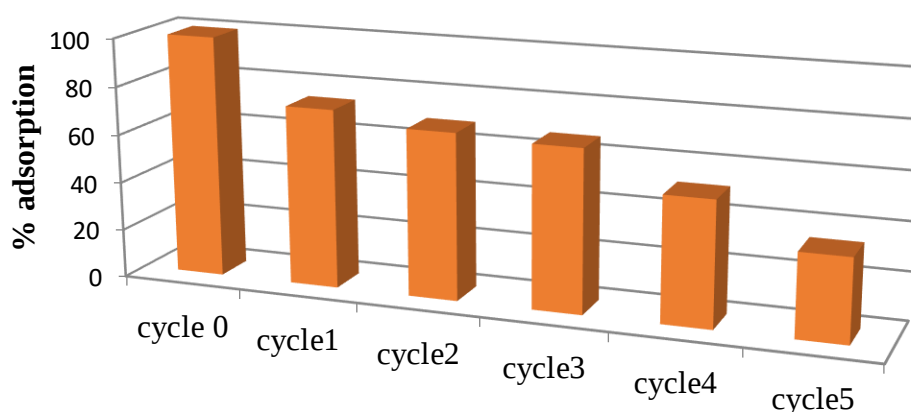


Figure III.21. Régénération de HH6-14J par méthanol/adsorption de Cr^{6+} , à 25 °C.

Pour les trois premiers cycles, HH6-14J maintient globalement sa capacité d'adsorption vis-à-vis de PCP et Cr^{6+} , c'est-à-dire une valeur autour de 73%. Elle diminue pour le quatrième cycle et atteint 33%, pour le dernier cycle. 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 [39]. Ceci justifierait pourquoi l'adsorption diminue à partir d'un certain nombre de cycles.

III.12. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération de pentachlorophénol (PCP) et chromates (Cr^{6+}) par des matériaux halloysitiques intercalés par HDTMA⁺. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-visible, respectivement, aux longueurs d'onde caractéristiques de 318,5 et 542 nm. L'étude a été effectuée en mode monosoluté. Les paramètres considérés, suite à une optimisation, sont une concentration solide/solution : 1 g L⁻¹, pH de la solution : 6, temps de contact à l'équilibre : 120 min.

L'adsorption de PCP et Cr^{6+} est rapide au cours des 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, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution : les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. L'adsorption des deux polluants suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre.

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

$$\text{HH6-14J} > \text{HH6-7J} > \text{HH6-2J} > \text{H}$$

La quantité de PCP adsorbée est ainsi fonction de la fraction intercalée. La séquence suivie pour les chromates est:

$$\text{HH6-14J} > \text{H}$$

Les équations de Redlich-Peterson et/ou Langmuir-Freundlich décrivent très convenablement les isothermes relatives à PCP et Cr^{6+} . Il s'agit de deux équations mathématiques, à trois paramètres, ajustés par régression non linéaire, qui prend en considération les propriétés de surface du matériau.

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé la nature physique, spontanée à 25 °C et exothermique du processus de fixation de pentachlorophénol. La rétention des chromates est spontanée pour HH6-14J, quelque soit la température. La spontanéité augmente avec la

température, de sorte que son augmentation favorise la fixation de Cr^{6+} . En outre, l'adsorption de ces anions est endothermique.

L'eau est un désorbant médiocre, car seulement 12,3% de PCP ont été désorbés. Un taux comparable a été trouvé lors de la désorption de Cr^{6+} . Le méthanol est l'éluant le plus efficace pour les deux polluants, la désorption atteint une valeur moyenne de $79 \pm 4\%$, en faveur de PCP. L'étude de la régénération a consisté en l'évaluation de cinq cycles d'adsorption–désorption, en utilisant le méthanol comme éluant. La capacité d'adsorption a été maintenue durant 3 cycles. La diminution à partir du quatrième cycle est due, en partie, à des difficultés techniques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. Jianlong, Q. Yi, N. Horan, E. Stentiford, 75 (2000) 157.
- [2] AH.Mollah, C.W Robinson, *Wat. Res.* 30 (1996) 2901.
- [3] P.G. Wightman, J.B. Fein, *Applied Geochemistry*, 14 (1999) 319-331.
- [4] R. Zhai, B. Zhang, L. Liu, Y. Xie, H. Zhang, J. Liu, *Catal. Commun.* 12 (2010) 259.
- [5] B. Kasprzyk-Hordern, *Adv. Colloid Interface Sci.* 110 (2004) 19..
- [6] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [7] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [8] B. Antizar-Ladislao, N.I. Galil, *Water Research*, 38 (2004) 267.
- [9] T. Mathialagan, T. Viraraghavan, *Bioresource Technology*, 100 (2009) 549.
- [10] S. Deng, R. Ma, Q. Yu, J. Huang, G. Yu, *J. Hazard. Mater.* 165 (2008) 408.
- [11] M. Cea, J.C. Seaman, A. Jara, M.L. Mora, M.C. Diez, *Chemosphere*, 78 (2010) 86.
- [12] J.H. Wang, X.A. Zhang, B. Zhang, Y.F. Zhao, R. Zhai, J.D. Liu, R.F. Chen, *Desalination*, 259 (2010) 22.
- [13] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (1898) 1.
- [14] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem*, 34 (1999) 451.
- [15] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 237.
- [16] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Div.* 89 (1963) 31.
- [17] F. C. Wu, R. L. Tseng, and R. S. Juang, *Chem. Eng. J.* 150 (2009) 366.
- [18] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973
- [19] O. Redlich, D.L. Peterson, *J. Phys. Chem.* 63 (1959) 1024.

- [20] Y. Zhang *et al*, *Appl. Clay Sci.* 69 (2012) 93.
- [21] P. E. Diaz-flores, R. Leyva-ramos, R. M. Guerrero-coronado, 17 (2010) 330.
- [22] W. Jiang, M. Pelaez, D.D. Dionysiou, M.H. Entezari, D. Tsoutsou, K. O'Shea, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 527.
- [23] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [24] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, *Separ. Purif. Technol.* 53 (2007) 97.
- [25] H. León-Santiestebán, M. Meraz, K. Wrobel, A. Tomasini, *J. Hazard. Mater.* 190 (2011) 707.
- [26] B. Yang, D. Xu, X. Wu, Z. Li, L. Lei, X. Zhang, *J. Ind. Eng. Chem.* 25 (2015) 67.
- [27] V. Swarnakar, N. Agrawal, R. Tomar, *Int. J. Sci. Eng. Re- search*, 33 (2012) 919.
- [28] M. Marković, A. Dacovic, G.E. Rottinghaus, M. Kragovic, 151 (2017) 324.
- [29] R. P. Rodríguez, I. Ávila, M. Rodríguez, B. Gener, M. Ccepción, M. Rebollar, Betancourt, R. Covarrubias, "Arriagada and R. García, "New Materials for Chromium (III) and (VI) from Industrial Waste," Iberoamerican Con- gress of Metallurgy and Materials, Habana, 2006.
- [30] A. Shankar, M. Kongot, V. Kumar, A. Kumar, *J. Chem.* 271 (2018) 155.
- [31] H.R. Tashauoei, H. Movahedian, M. Kamali, M.A Misbahul, *Int. J. Environ. Re- search*, 4 (2010) 491.
- [32] C. Namasivayam, D. Kavitha, *J.Environ.Sci.Eng.* 46 (2004) 217.
- [33] E. Chimieleweska, *F. Turkish J. Chem.* 27 (2003) 639.
- [34] L. Zhou, S. Pan, X. Chen, Y. Zhao, B. Zou, M. Jin, *Chem. Eng. J.* 257 (2014) 10.
- [35] P. D. kumar, S. Jadhav, S. Rayalu and S. Devotta, *Curr. Sci.* 92 (2007) 512.
- [36] R. Pelech, E. Milchert, *Adsorpt. Sci. Technol.* 26 (2008) 251.
- [37] L.V.A. Gurgel, J. C. Perin de Melo, J.C. de Lena, L. F. Gil, *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 3214.
- [38] B.V. abu, S. Gupta, *Adsorption*, 14 (2008) 85.
- [39] J.M. Chern, C.Y. Wu, *Water Res.* 35 (2001) 4159.

CHAPITRE IV

COADSORPTION DE PENTACHLOROPHENOL ET CHROMATES

PAR L'HALLOYSITE INTERCALEE

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 polluants sont généralement présents et la multiplicité peut affecter leur comportement. Il peut y avoir des interactions entre différents polluants. Leurs effets antagoniste ou synergique ne devraient pas être ignorés. Dans cet ordre d'idées, pour se rapprocher quelque peu de la réalité, nous avons mélangé le pentachlorophénol (PCP) et les chromates (Cr^{6+}), pour obtenir une solution synthétique complexe.

Ce chapitre s'inscrit dans la continuité du précédent, dans lequel nous avons étudié les différents paramètres influençant l'adsorption de PCP ou Cr^{6+} . Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la coadsorption de pentachlorophénol et chromates par les halloysites non modifiée, H, et modifiée, HH6-14J. 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 PCP- Cr^{6+} a été analysée par spectrophotométrie UV-Vis, dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 200 et 700 nm. Le but est de vérifier si la composition du mélange n'influe pas sur la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque polluant. Les spectres de pentachlorophénol et dichromate, en mode monosoluté, montrent des λ_{max} à 318,5 et 542 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 polluant absorbe à sa longueur d'onde, maximale, caractéristique.

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

Chaque polluant a été dosé à 318,5 et 542 nm. Ce qui fait que PCP et Cr^{6+} disposent de deux courbes d'étalonnage, chacun. Le tracé de ces quatre courbes est représenté sur les figures IV.1 et IV.2. L'évolution de la densité optique est linéaire avec un coefficient de détermination, R^2 , $> 0,99$.

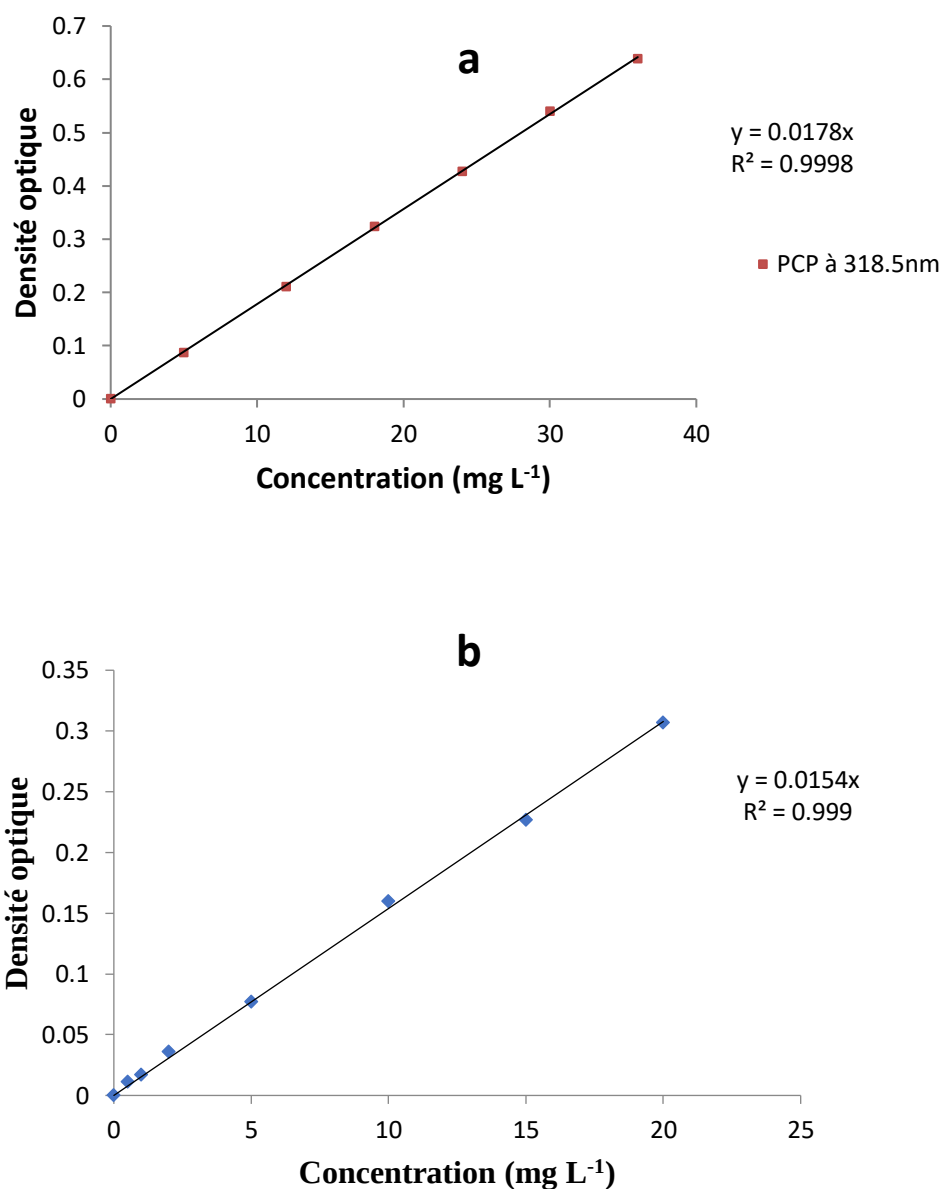


Figure IV.1. a: courbe d'étalonnage de PCP à 318,5 nm;
b: courbe d'étalonnage de Cr^{6+} à 318,5 nm.

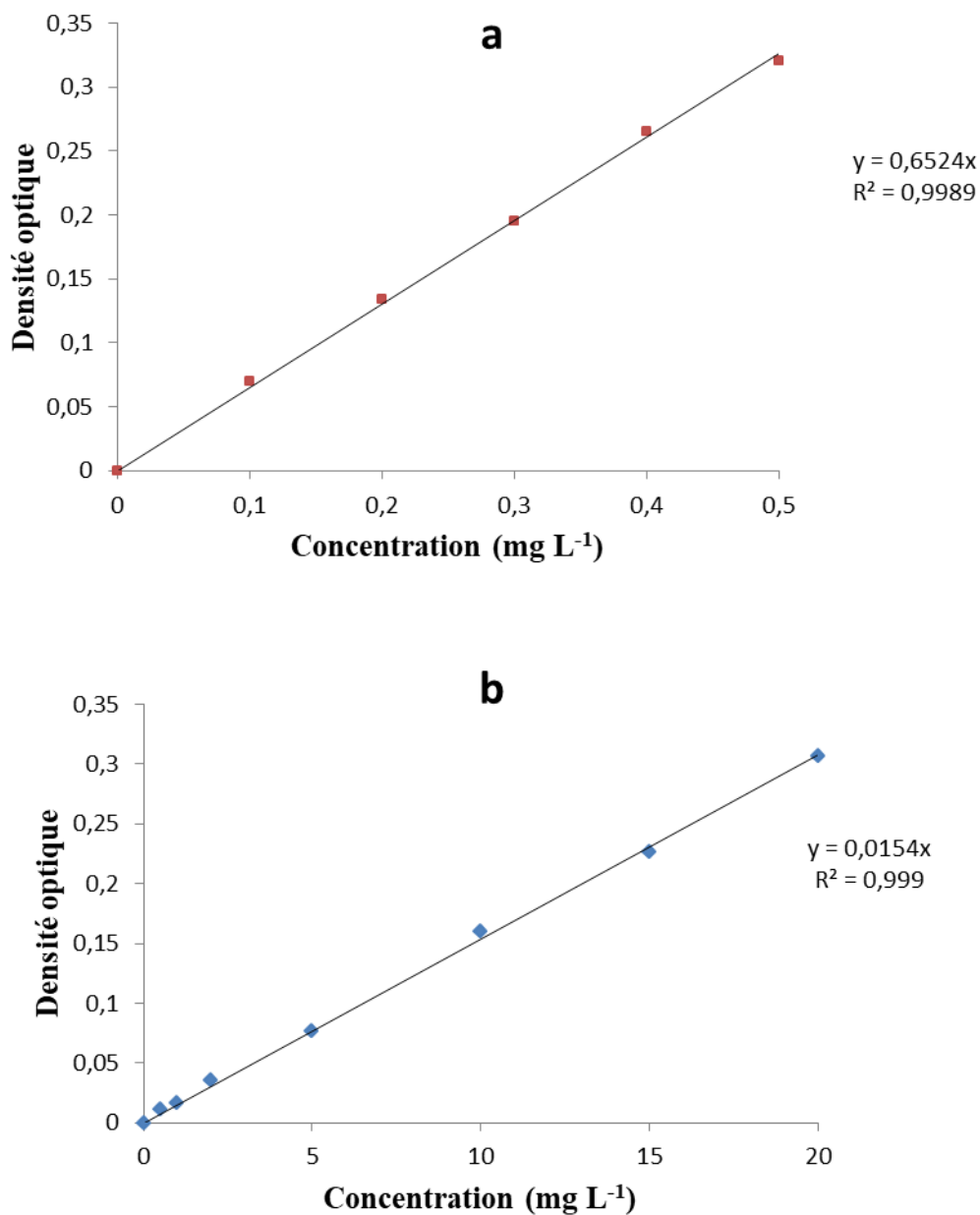


Figure IV.2. a : courbe d'étalonnage de Cr⁶⁺ à 542 nm;

b : courbe d'étalonnage de PCP 542 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 PCP et Cr⁶⁺, à la concentration désirée. Le tableau IV.1 regroupe les quantités utilisées pour chaque concentration du mélange.

Tableau IV.1. Quantités de PCP et Cr^{6+} nécessaires pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg L ⁻¹)	Quantité de pentachlorophénol (mg L ⁻¹)	Quantité de chromate (mg L ⁻¹)
47,8	40	7,8
71,7	60	11,7
95,6	80	15,6
119,5	100	19,5
179,3	150	29,3
239,1	200	39,1
478,1	400	78,1
717,2	600	117,2
956,2	800	156,2
1195,3	1000	195,3

Nous avons étudié, dans ce chapitre, l'effet de pH, temps de contact, données à l'équilibre et paramètres thermodynamiques, relatifs à l'adsorption compétitive de ces deux polluants par H et HH6-14J. Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de PCP et Cr^{6+} .

1/ pH				
Temps de Contact (h)	Concentration du mélange (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
2	717,2	1	6	25
			8	
			10	
			12	
2 / Cinétique				
Temps de Contact (min)	Concentration du mélange (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
1	717,2	1	6	25
3				
5				
10				
20				40
40				55
60				
120				
240				
3 / Isothermes de coadsorption				
Temps de contact (h)	Concentration du mélange (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
2	47,8	1	6	25
	71,7			
	95,6			
	119,5			
	179,3			40
	239,1			
	478,1			
	717,2			
	956,2			55
	1195,3			
Les adsorbants sont : H et HH6-14J.				

IV.3. EFFET DU pH

Les figures IV.3 et IV.4 montrent l'évolution de la quantité adsorbée, à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

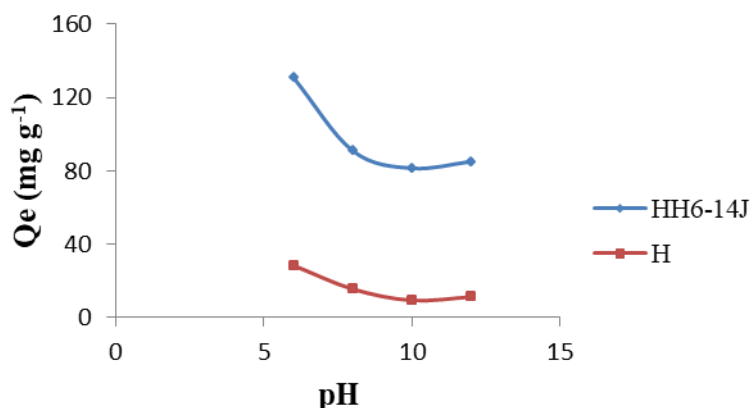


Figure IV.3. Evolution de la quantité de PCP adsorbée par H et HH6-14J en fonction du pH.

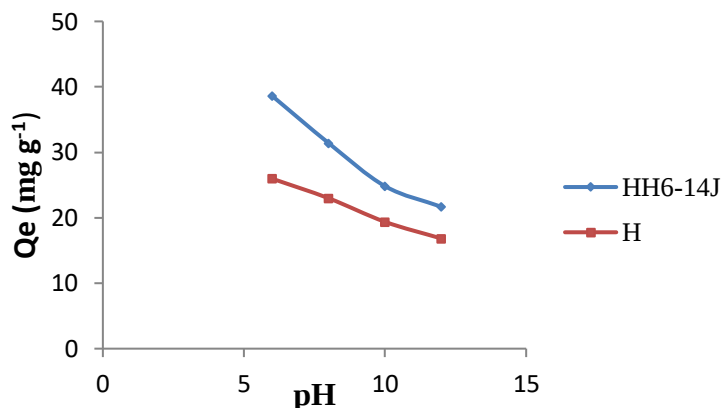


Figure IV.4. Evolution de la quantité de Cr^{6+} adsorbée par H et HH6-14J en fonction du pH.

Les changements dans l'adsorption de Cr^{6+} et PCP, par nos solides halloysitiques, à différents pH sont illustrés sur les figures IV.3 et IV.4. Globalement, la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le pH augmente. La diminution s'expliquerait par le fait qu'à partir de pH 7, la concentration de $[\text{OH}^-]$ augmente au détriment de celle des $[\text{H}_3\text{O}^+]$. Comme PCP et Cr^{6+} s'adsorbent sous forme d'anions pentachlorophénolate ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$) et chromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$), la rétention de ces espèces anioniques est concurrencée par celles des OH^- . HH6-14J adsorbe plus que H, car la présence de HDTMA^+ , à la surface externe des nanotubes halloysitiques ainsi que dans l'espace interfoliaire, renforce l'interaction électrostatique entre la fraction positive du matériau (HDTMA^+) et les espèces anioniques adsorbées. Des résultats similaires ont également été signalés dans des études antérieures [1-3]. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6.

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 pentachlorophénol–chromates est $717,2 \text{ mg L}^{-1}$. La cinétique a été étudiée à 25, 40 et 55 °C. Les courbes sont représentées sur les figures IV.5 et IV.6.

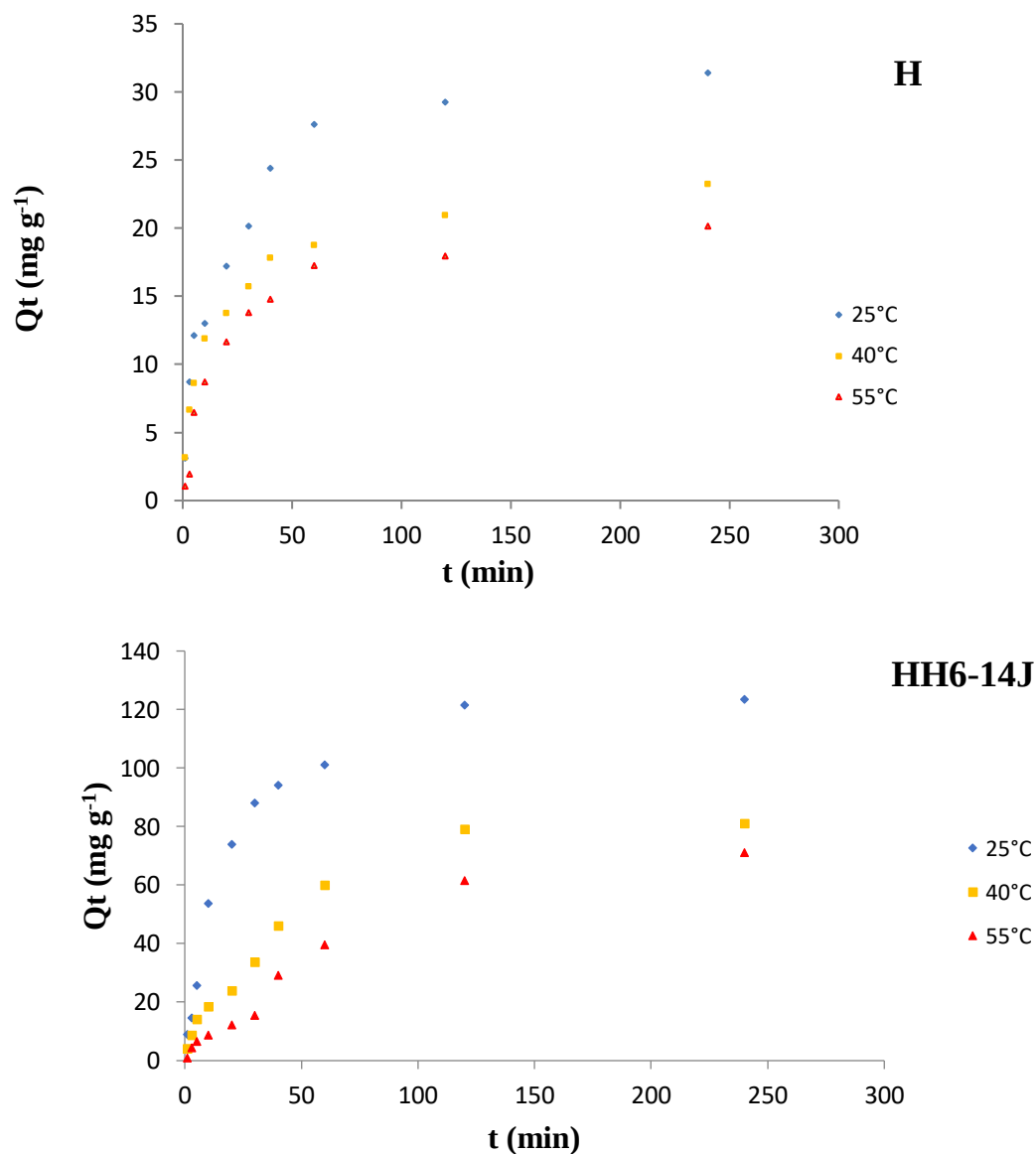


Figure IV.5. Evolution de la quantité de PCP adsorbée par H et HH6-14J en fonction du temps et température.

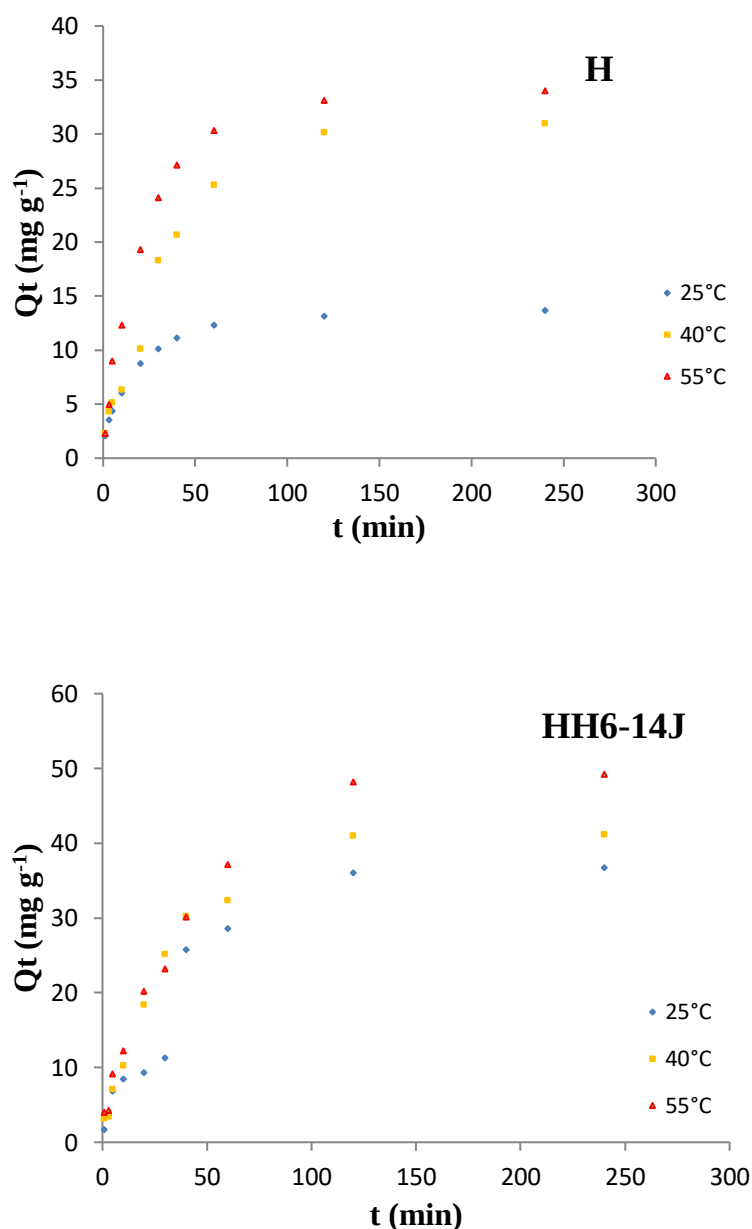


Figure IV.6. Evolution de la quantité de Cr^{6+} adsorbée par H et HH6-14J en fonction du temps et température.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des vingt 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 PCP diminue avec l'augmentation de température. A titre d'exemple, HH6-14J adsorbe respectivement 121,6 et 61,5 mg g^{-1} à 25 et 55 °C. La même évolution a été obtenue lors de la rétention de PCP en mode monosoluté. A l'opposé, l'élimination de Cr^{6+} à

partir d'une solution bisolutée est nettement favorisée par l'augmentation de température. Pour HH6-14J, elle est de 36,0 mg g⁻¹ à 25 °C et 48,1 mg g⁻¹ à 55 °C.

Une comparaison entre les cinétiques des deux polluants en modes monosoluté et binaire est présentée sur les figures IV.7 et IV.8, respectivement à 25 et 55 °C.

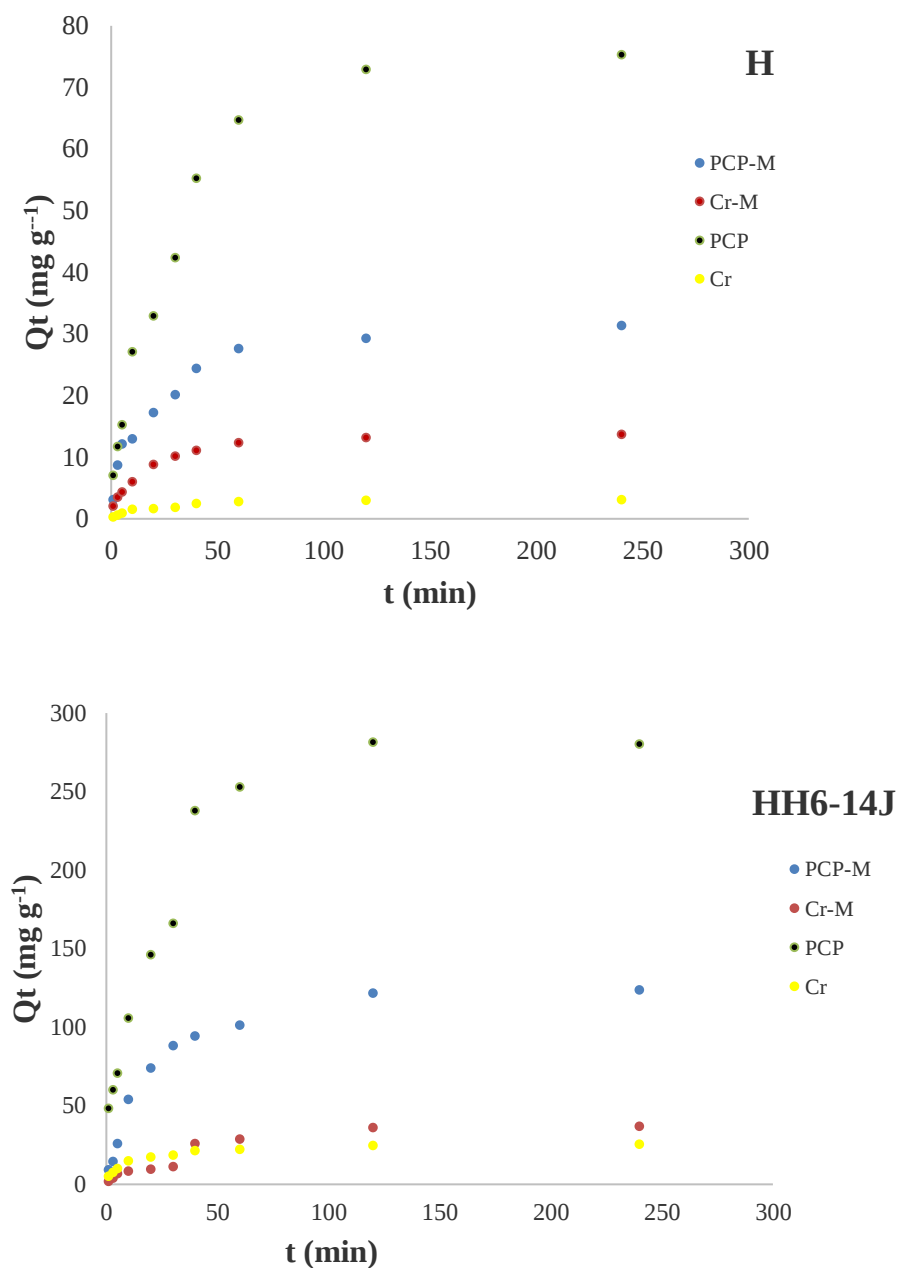


Figure IV.7. Cinétiques d'élimination de PCP et Cr⁶⁺ par H et HH6-14J, en modes monosoluté et binaire, à 25 °C.

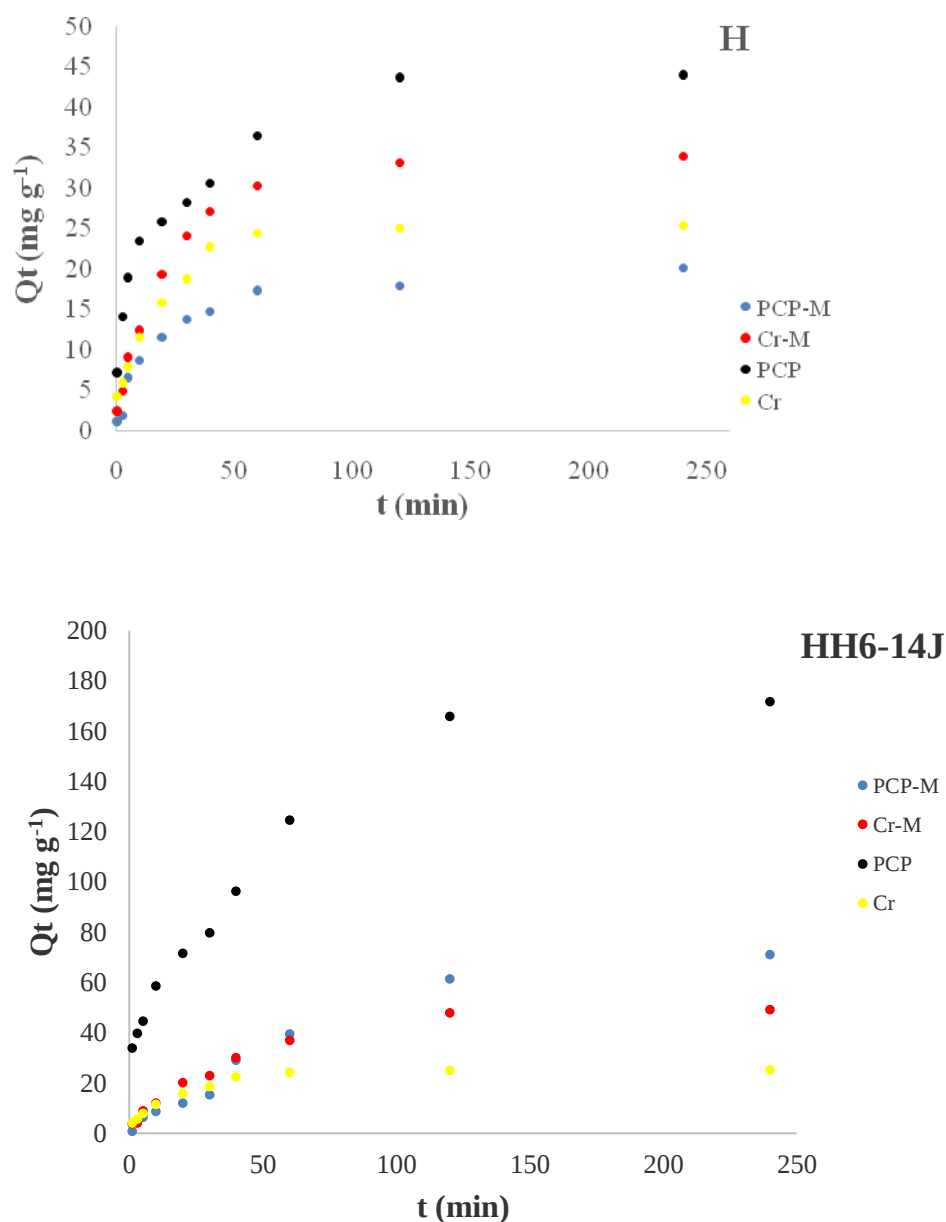


Figure IV.8. Cinétiques d'élimination de PCP et Cr^{6+} par H et HH6-14J, en modes monosoluté et binaire, à 55 °C.

Nous constatons à partir des figures IV.7 et IV.8 une nette diminution de la quantité de PCP adsorbée dans le mélange binaire, comparativement à celle en mode monosoluté [4]. Pour les chromates, le comportement est, en revanche, opposé. Il s'adsorbe plus en présence de PCP.

IV.4.2. Adsorptions relative et sélective

L'adsorption relative dans un système binaire est obtenue en utilisant l'équation suivante [5]:

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

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 pentachlorophénol (Ar-PCP) et des anions chromate (Ar-Cr), en fonction du temps, est présentée sur les figures IV.9 et IV.10.

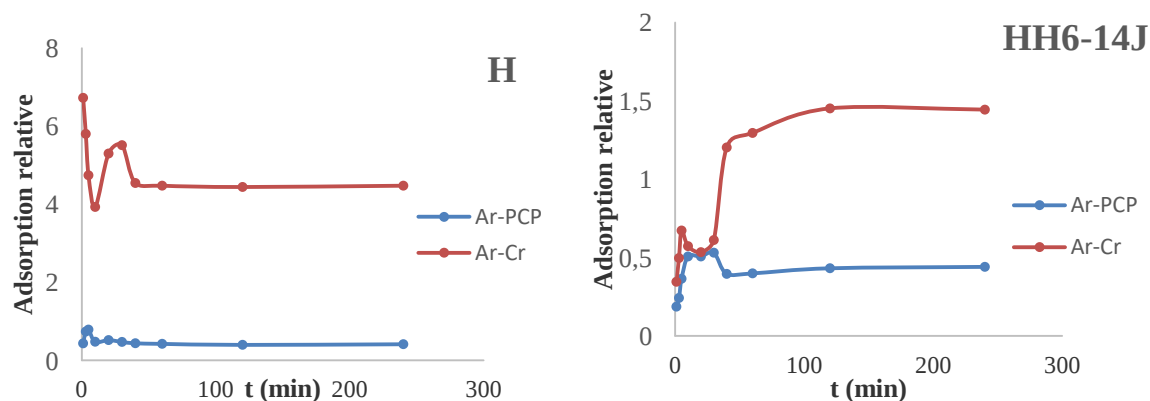


Figure IV.9. Evolution de l'adsorption relative de PCP et Cr^{6+} par H et HH6-14H en fonction du temps, à 25 °C.

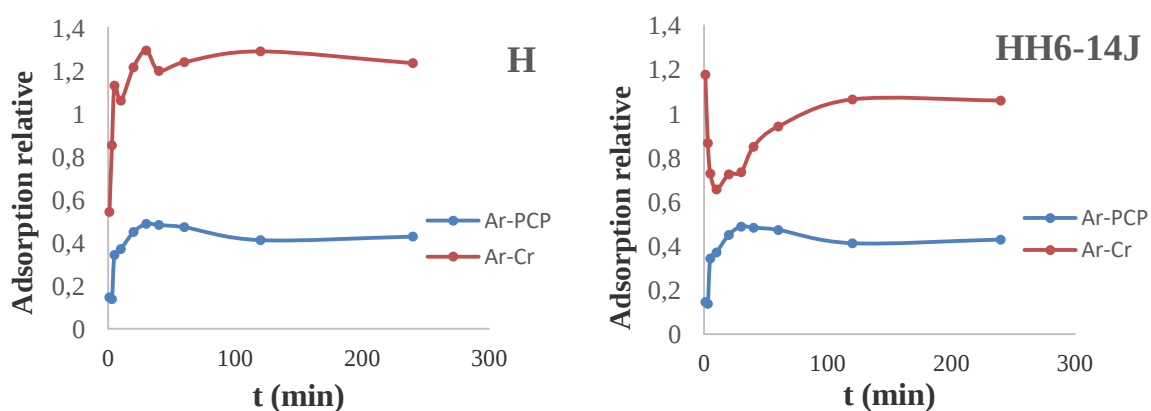


Figure IV.10. Evolution de l'adsorption relative de PCP et Cr^{6+} par H et HH6-14J en fonction du temps, à 55 °C.

Les valeurs de $A_r\text{-PCP}$ et $A_r\text{-Cr}^{6+}$, à 25 °C, ne sont pas constantes mais augmentent ou diminuent en fonction du matériau, du temps et de la nature du polluant. Ces résultats montrent que la présence simultanée de PCP et Cr^{6+} influence réciproquement leur adsorption respective. A l'équilibre, les valeurs de $A_r\text{-PCP}$ sont de l'ordre de 0,42, pour H et HH6-14J, tandis que celles de $A_r\text{-Cr}^{6+}$ varient en fonction des matériaux. Elles sont respectivement de 1,45 et 4,45 pour HH6-14J et H. C'est ainsi que la coadsorption de Cr^{6+} par l'argile non modifiée est nettement favorisée par rapport à celle en mode monosoluté.

L'évolution de $A_r\text{-PCP}$ et $A_r\text{-Cr}^{6+}$, à 55 °C, est illustrée sur la figure IV.10. La quantité de PCP coadsorbée par H et HH6-14J est identique, de l'ordre de 0,42, en d'autres termes, mis en compétition avec Cr^{6+} , les molécules de PCP s'adsorbent moins que si elles étaient seules. A contrario, les ions Cr^{6+} s'adsorbent mieux en présence de PCP qu'en mode monosoluté, l'adsorption relative étant respectivement de 1,29 et 1,06 pour H et HH6-14J.

L'adsorption sélective, ou sélectivité, de Cr^{6+} par rapport à PCP, dans le système binaire, est obtenue en utilisant l'équation suivante [5] :

$$S = \frac{A_r(\text{Cr}^{6+})}{A_r(\text{PCP})} \quad (\text{IV.2})$$

Avec :

$(A_r)_{\text{PCP}}$: Adsorption relative de pentachlorophénol

$(A_r)_{\text{Cr}^{6+}}$: Adsorption relative des chromates

L'évolution de la sélectivité $\text{Cr}^{6+}/\text{PCP}$ en fonction du temps est présentée sur les figures IV.11 et IV.12, à 25 et 55 °C, respectivement.

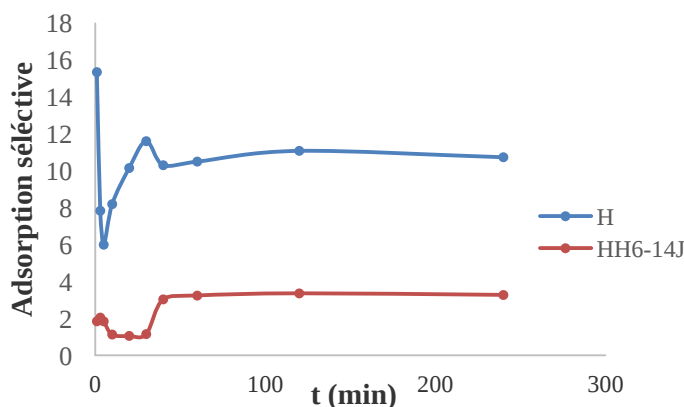


Figure IV.11. Evolution de la sélectivité de H et HH6-14J en fonction du temps, à 25 °C.

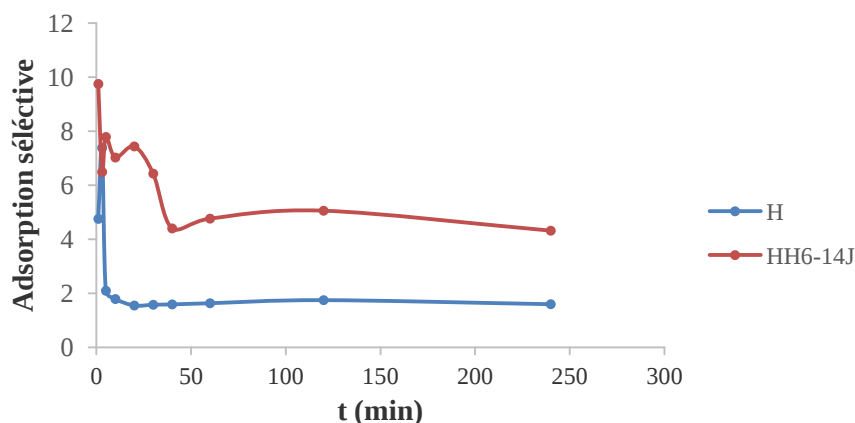


Figure IV.12. Evolution de la sélectivité de H et HH6-14J en fonction du temps, à 55 °C.

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 temps d'équilibre, la sélectivité est de 11,1 et 3,4 pour respectivement H et HH6-14J, à 25 °C. Le fait que la sélectivité soit supérieure à 1 indique qu'un avantage certain existe en faveur des chromates. A 55 °C, la sélectivité à l'équilibre est de 1,7 et 5,1 pour, respectivement, H et HH6-14J. On remarque qu'avec l'élévation de température, HH6-14J devient beaucoup plus sélectif pour les chromates que l'halloysite non modifiée. L'augmentation de température conduit à une diminution de la sélectivité de H de 11,1 à 1,7, contre une augmentation de 3,4 à 5,1 pour HH6-14J. L'intercalation de HDTMA^+ associée à une augmentation du bain thermostaté privilégie l'adsorption des chromates au détriment de pentachlorophénol.

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

IV.4.3. Modèle de pseudo-premier ordre

Afin de déterminer le modèle qui convient le mieux, nous avons utilisé celui de pseudo-premier ordre (§. III.5.1.). Ses paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.3 et IV.4.

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

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{cal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	29,25	23,98	0,037	0,959
	40	20,92	15,97	0,040	0,972
	55	17,92	15,85	0,043	0,971
HH6-14J	25	121,59	111,35	0,038	0,975
	40	79,26	75,04	0,040	0,966
	55	61,50	60,81	0,043	0,866

Tableau IV.4. Paramètres de pseudo-premier ordre pour le Cr⁶⁺ dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{cal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H	25	13,13	10,99	0,043	0,997
	40	30,15	29,60	0,028	0,993
	55	33,32	31,32	0,041	0,998
HH6-14J	25	35,96	35,07	0,023	0,750
	40	40,95	40,93	0,032	0,993
	55	49,52	45,13	0,022	0,998

Les valeurs de coefficient de détermination, R^2 , sont assez correctes ($R^2 \geq 0,96$), à deux exceptions près. Par ailleurs, les quantités adsorbées calculées, Q_{cal} , et expérimentales, Q_{exp} , sont assez proches, confirmant à nouveau la validité du modèle de pseudo-premier ordre.

IV.4.4. Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre a été également utilisé (§. III.5.2.). Ses paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux IV.5 et IV.6.

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

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H	25	29,25	32,89	2,63	0,0024	0,997
	40	20,92	23,92	2,01	0,0035	0,997
	55	17,92	21,60	1,15	0,0025	0,995
HH6-14J	25	121,59	133,33	7,68	0,0004	0,998
	40	79,26	32,89	2,63	0,0002	0,973
	55	61,50	104,16	0,97	0,00008	0,840

Tableau IV.6. Paramètres de pseudo-second ordre pour le Cr⁶⁺ dans le mélange binaire.

Adsorbant	T (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{cal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H	25	13,12	14,28	1,33	0,0063	0,999
	40	30,15	35,33	1,19	0,0089	0,989
	55	33,12	35,97	2,28	0,0002	0,999
HH6-14J	25	35,96	43,86	3,06	0,086	0,993
	40	40,95	46,73	2,90	0,072	0,989
	55	49,52	56,18	4,37	0,109	0,986

Les résultats montrent que l'adsorption des chromates dans le système binaire suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre [4]. Les valeurs de R² sont ≥ 0,99 et l'écart entre quantités adsorbées expérimentales et théoriques est assez faible. Ce modèle indique que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il a été aussi validé en mode monosoluté. Ce modèle s'applique également dans l'adsorption binaire de PCP par H. Pour le système PCP/HH6-14J, l'application de ce modèle semble limitée. Il existe, en effet, un grand écart entre Q_{exp} et Q_{cal} à 40 et 55 °C. A titre d'exemple, Q_{exp} et Q_{cal} sont respectivement de 79,26 et 32,89 mg g⁻¹, à 40 °C.

En considérant la vitesse initiale, h , HH6-14J adsorbe plus rapidement les ions chromates, quelque soit la température. Ces anions réagissent vraisemblablement plus rapidement avec les cations HDTMA⁺ (HH6-14J) qu'avec le réseau aluminosilicaté du matériau non modifié (H).

IV.4.5. Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire (§. III.5.3.) sont illustrés dans les tableaux IV.7 et IV.8.

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

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
H	25	29,24	2,89	5,68	0,970
	40	20,92	2,07	4,52	0,964
	55	17,91	2,25	1,50	0,999
HH6-14J	25	121,59	18,67	-11,23	0,969
	40	79,26	5,78	0,48	0,956
	55	61,50	2,71	0,36	0,997

Tableau IV.8. Cinétique de diffusion intra-particulaire pour Cr⁶⁺ dans le système binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{exp} (mg g ⁻¹)	K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
H	25	13,13	1,825	0,314	0,993
	40	30,15	6,291	-2,816	0,966
	55	33,32	7,358	1,234	0,959
HH6-14J	25	35,96	2,04	4,80	0,960
	40	40,95	4,27	0,75	0,987
	55	49,52	1,50	0,51	0,963

Le modèle de diffusion intra-particulaire s'applique pour les systèmes PCP/H et Cr^{6+} /HH6-14J. Pour PCP/HH6-14J et Cr^{6+} /H, ce modèle ne s'applique pas, car un problème phénoménologique se pose : l'épaisseur de la couche limite, l , ne peut pas être négative comme trouvé respectivement à 25 et 40 °C.

La valeur de l diminue avec l'augmentation de température pour PCP/H et Cr^{6+} /HH6-14J, indiquant que la diffusion intra-particulaire devient importante au fur et à mesure que la température augmente. A l'opposé, la diffusion de la couche externe s'amplifie à mesure que la température diminue.

IV.5. CONDITIONS EQUIMOLAIRES, A L'EQUILIBRE

IV.5.1. Isothermes

Les isothermes d'adsorption de pentachlorophénol et chromates, à 25, 40 et 55 °C, sont représentées sur les figures IV.13 et IV.14. Les isothermes sont de type L (Langmuir) selon Giles et al. [6]. Ce type de courbes 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 PCP, la séquence obtenue est : monosoluté-25 > monosoluté-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > binaire-40 > binaire-55, quelque soit le matériau. Pour Cr^{6+} , la séquence de HH6-14J devient: binaire-55 > monosoluté-55 > binaire-40 > monosoluté-40 > binaire-25 > monosoluté-25.

A titre d'illustration, la quantité de PCP adsorbée diminue de 285,9 (monosoluté) à 139,6 mg g^{-1} (binaire), pour HH6-14J, à 25 °C. Le polluant pentachlorophénol s'adsorbe, ainsi, moins en mode binaire. Il existe un effet inhibiteur qui entrave la fixation de PCP, lorsqu'il est mis en compétition avec Cr^{6+} . Pour ce dernier, la quantité adsorbée passe de 70,3 (monosoluté) à 78,9 mg g^{-1} (binaire), pour HH6-14J, à 55 °C. De ce fait, la fixation des anions chromates est favorisée, lorsqu'ils sont associés aux molécules de pentachlorophénol.

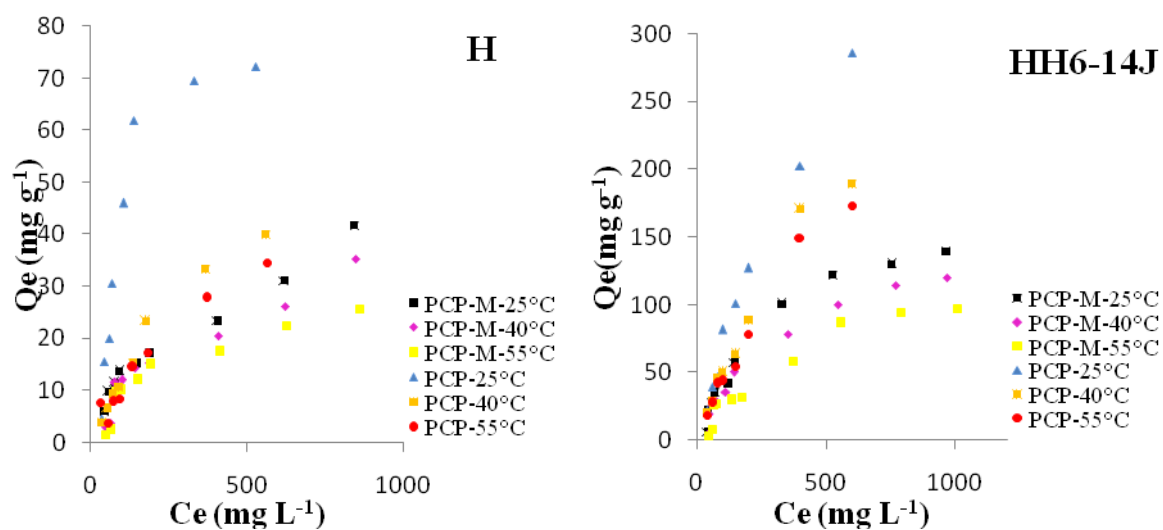


Figure IV.13. Isothermes d'adsorption de pentachlorophénol par des matériaux halloysitiques, en modes monosoluté et binaire.

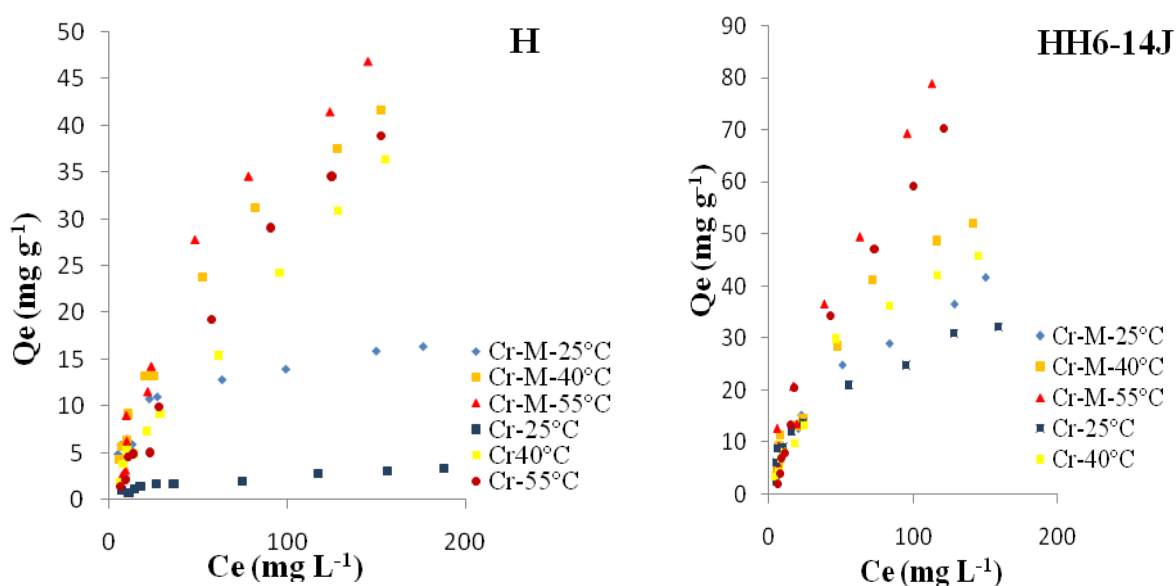


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption de chromates par des matériaux halloysitiques, en modes monosoluté et binaire.

IV.5.2. 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.15 et IV.16, pour respectivement PCP et Cr^{6+} .

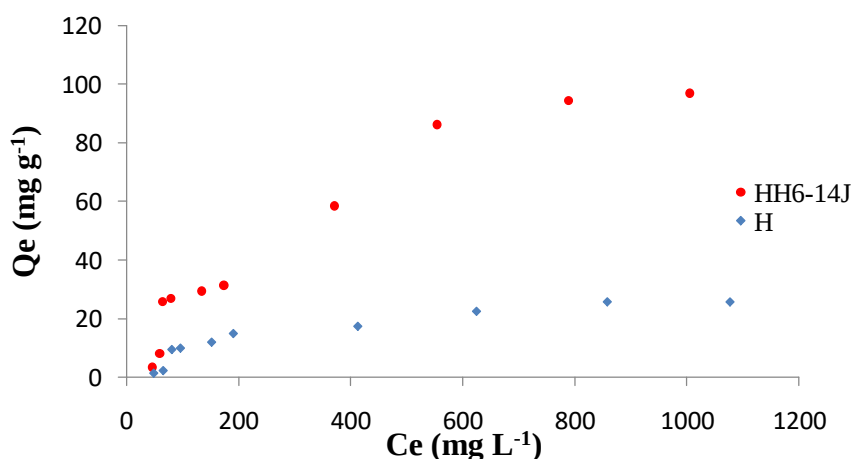


Figure IV.15. Affinité d'adsorption de pentachlorophénol par des matériaux halloysitiques dans le mélange binaire, à 25 °C.

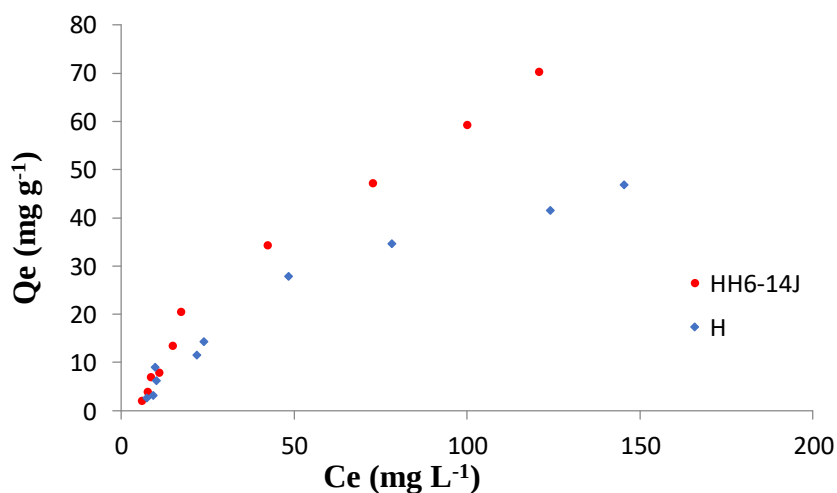


Figure IV.16. Affinité d'adsorption de chromates par des matériaux halloysitiques dans le mélange binaire, à 55 °C.

Nous remarquons que HH6-14J présente une meilleure affinité vis-à-vis de PCP et Cr^{6+} , que le matériau non modifié. A titre d'illustration, la quantité de PCP adsorbée à 25 °C est de

97,0 et 25,7 mg g⁻¹, soit un rapport de 3,8 en faveur de HH6-14J. Une telle efficacité s'expliquerait par l'implication des cations HDTMA⁺ dans la fixation de PCP et Cr⁶⁺.

IV.5.3. Adsorption en modes binaire et monosoluté

Les quantités de PCP, Cr⁶⁺ et totale adsorbées en modes binaire et monosoluté, ainsi que le ratio des quantités totales bisoluté/monosoluté sont représentés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9. Quantités de PCP et Cr⁶⁺ adsorbées et ratio en modes binaire et monosoluté.

Echantillon	T (°C)	PCP ^{mono} (mg g ⁻¹)	PCP ^{mélange} (mg g ⁻¹)	Cr ^{mono} (mg g ⁻¹)	Cr ^{mélange} (mg g ⁻¹)	Q ^{mono} total (mg g ⁻¹)	Q ^{mélange} total (mg g ⁻¹)	(%)
H	25	75,29	45,39	3,36	16,41	78,65	61,80	-21,4
	40	40	38,84	36,39	41,68	76,39	80,52	5,4
	55	34,44	25,68	39,75	46,86	74,19	72,54	-2,2
HH6-14J	25	285,88	139,57	32,11	41,60	317,99	181,17	-43,0
	40	189,41	120,03	45,87	52,15	235,28	172,18	-26,8
	55	172,94	97,04	70,33	78,89	243,27	175,93	-27,7

La quantité totale adsorbée en mode monosoluté est supérieure à la quantité adsorbée en coadsorption, pour une majorité d'échantillons. A titre d'exemple, elle est respectivement de 318,0 et 181,2 mg g⁻¹, pour HH6-14J, à 25 °C. Ceci montre qu'il y a un effet inhibiteur tendant à minimiser la fixation globale des deux polluants, lorsqu'ils sont mis en compétition. Cet effet inhibiteur est plus prononcé pour l'échantillon intercalé avec une perte moyenne en capacité d'adsorption de -32,5 contre -6,1% pour H. Une éventuelle cause est que la présence d'un tensioactif aussi encombrant que HDTMA⁺ à la surface externe des nanotubes halloysitiques entrave l'adsorption de pentachlorophénol, une molécule plus volumineuse que les ions chromates lesquels sont favorisés.

L'effet de l'adsorption du polluant 1, dans le mélange binaire, par rapport au même polluant, en mode monosoluté, peut être représenté par le rapport Q_{mix}/Q_0 .

Avec :

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

Q_0 : quantité du polluant 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	
		Pentachlorophénol	Chromates
H	25	0,60	4,88
	40	0,97	1,15
	55	0,75	1,18
HH6-14J	25	0,49	1,30
	40	0,63	1,14
	55	0,56	1,12

Le rapport est inférieur à 1 pour le pentachlorophénol, quelque soit l'échantillon considéré. Ceci prouve que la présence de Cr^{6+} entrave la fixation de PCP. La coadsorption de PCP/Cu a montré que la présence des ions cuivriques en solution a une grande influence sur la fixation de molécules de PCP [7]. Le ratio Q_{mix}/Q_0 est supérieur à 1 pour Cr^{6+} , ce qui montre que la rétention de ce dernier est favorisée en présence de PCP.

IV.5.4. Description des isothermes

IV.5.4.1. Généralités

Des isothermes théoriques 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.5.4.2. 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 [8]:

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

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

Avec :

Q_{e1} : Quantité de PCP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg g^{-1})

Q_{e2} : Quantité de Cr^{6+} adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg g^{-1})

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

$Q_{\max 2}$: Quantité de Cr^{6+} adsorbée à saturation en mode monosoluté (mg g^{-1})

C_{e1} : Concentration de PCP à l'équilibre dans le système binaire (mg L^{-1})

C_{e2} : Concentration de Cr^{6+} à l'équilibre dans le système binaire (mg L^{-1})

K_{L1} : Constante d'équilibre d'adsorption de PCP en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1})

K_{L2} : Constante d'équilibre d'adsorption de Cr^{6+} en mode monosoluté, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}).

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

Tableau IV.11. Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour PCP.

Echantillon	T (°C)	Q _{max1} (mg g ⁻¹)	K _{L1} (L mg ⁻¹)	R ²	E (%)
H	25	119,04	0,0065	0,768	890,1
	40	92,60	0,0014	0,778	137,2
	55	91,74	0,0008	0,526	92,3
HH6-14J	25	454,54	0,0037	0,733	559,5
	40	303,03	0,0040	0,780	478,4
	55	303,03	0,0030	0,814	514,6

Tableau IV.12. Paramètres du modèle de Langmuir non modifié pour Cr⁶⁺.

Echantillon	T (°C)	Q _{max2} (mg g ⁻¹)	K _{L2} (L mg ⁻¹)	R ²	E (%)
H	25	3,84	0,025	-0,510	57,9
	40	10,64	0,043	0,841	37,5
	55	14,49	0,034	0,889	32,7
HH6-14J	25	39,84	0,023	0,792	96,1
	40	28,90	0,028	0,859	48,6
	55	23,25	0,030	0,963	20,8

Nous remarquons que le modèle de Langmuir non modifié ne décrit pas du tout les isothermes expérimentales de coadsorption. Les valeurs du coefficient de détermination sont trop faibles avec une valeur moyenne de 0,733 pour PCP et 0,639 pour Cr^{6+} , dont une valeur négative pour ce dernier cas, ce qui est une aberration. Même remarque pour l'erreur relative avec une moyenne respective de 445,4 et 48,9%. 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 PCP et Cr^{6+} influence réciproquement leur adsorption respective. En conclusion, les paramètres K_L et $Q_{\max}$, déterminés à partir de solution monosoluté, ne peuvent pas être utilisés en coadsorption [9, 10]. Un résultat similaire a été obtenu pour la fixation de Cu^{2+} et Cr^{3+} par les aciers faiblement alliés [11].

IV.5.4.3. Modèle de Langmuir généralisé

L'isotherme de Langmuir généralisé, appelé aussi modèle de Langmuir étendu, utilise les formules suivantes pour le mélange binaire [12]:

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

$$Q_{e2} = \frac{K_{EL2} Q_{\max 2} C_{e2}}{1 + K_{EL1} C_{e1} + K_{EL2} C_{e2}} \quad (\text{IV.6})$$

Avec :

Q_{e1} : Quantité de PCP adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg g^{-1})

Q_{e2} : Quantité de Cr^{6+} adsorbée à l'équilibre dans le système binaire (mg g^{-1})

$Q_{\max 1}$: Quantité de PCP adsorbée à saturation en mélange binaire (mg g^{-1})

$Q_{\max 2}$: Quantité de Cr^{6+} adsorbée à saturation en mélange binaire (mg g^{-1})

C_{e1} : Concentration de PCP à l'équilibre dans le système binaire (mg L^{-1})

C_{e2} : Concentration de Cr^{6+} à l'équilibre dans le système binaire (mg L^{-1})

K_{EL1} : Constante d'équilibre d'adsorption de PCP en mélange binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1})

K_{EL2} : Constante d'équilibre d'adsorption de Cr^{6+} en mélange binaire, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}).

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

Tableau IV.13. Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour PCP.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{\max 1}$ (mg g^{-1})	K_{EL1} (L mg^{-1})	K_{EL2} (L mg^{-1})	R^2	E (%)
H	25	62	0,00355	0,00350	0,976	9,5
	40	90	0,00130	0,00600	0,980	8,7
	55	70,5	0,00108	0,00660	0,983	7,9
HH6-14J	25	395	0,00136	0,00900	0,993	5,7
	40	390	0,00090	0,00573	0,996	6,0
	55	365	0,00070	0,00700	0,977	7,9

Tableau IV.14. Paramètres du modèle de Langmuir généralisé pour Cr^{6+} .

Echantillon	T (°C)	$Q_{\text{max}2}$ (mg g ⁻¹)	$K_{\text{EL}1}$ (L mg ⁻¹)	$K_{\text{EL}2}$ (L mg ⁻¹)	R^2	E (%)
H	25	140	0,00355	0,00350	0,982	5,9
	40	145	0,00130	0,00600	0,996	5,6
	55	150	0,00108	0,00660	0,994	7,5
HH6-14J	25	100	0,00136	0,00900	0,983	7,6
	40	170	0,00090	0,00573	0,990	8,5
	55	225	0,00070	0,00700	0,984	9,9

Le modèle de Langmuir généralisé décrit très bien les isothermes expérimentales relatives à l'adsorption compétitive de pentachlorophénol et chromates. Les valeurs de R^2 sont $\geq 0,98$ et les erreurs relatives $< 10,0$. Le modèle de Langmuir étendu est sans commune mesure meilleur que celui de Langmuir non modifié, car il tient compte du caractère antagoniste ou synergique du phénomène de coadsorption. Les valeurs Q_{max} sont raisonnables, car elles sont supérieures à la plus grande quantité adsorbée expérimentalement. La validité du modèle de Langmuir étendu a aussi été reportée dans le cas des systèmes biosorption de Cr^{6+} et phénol par de la balle de riz incorporée au fer [13] ainsi que dans la biosorption compétitive de phénol et Cr^{6+} par des boues activées anaérobiques [14].

Ces paramètres ont servi à tracer les courbes expérimentales de coadsorption avec celles issues du modèle de Langmuir étendu. A titre illustratif, les figures IV.17 et IV.18 mettent en évidence ces courbes pour respectivement PCP et Cr^{6+} .

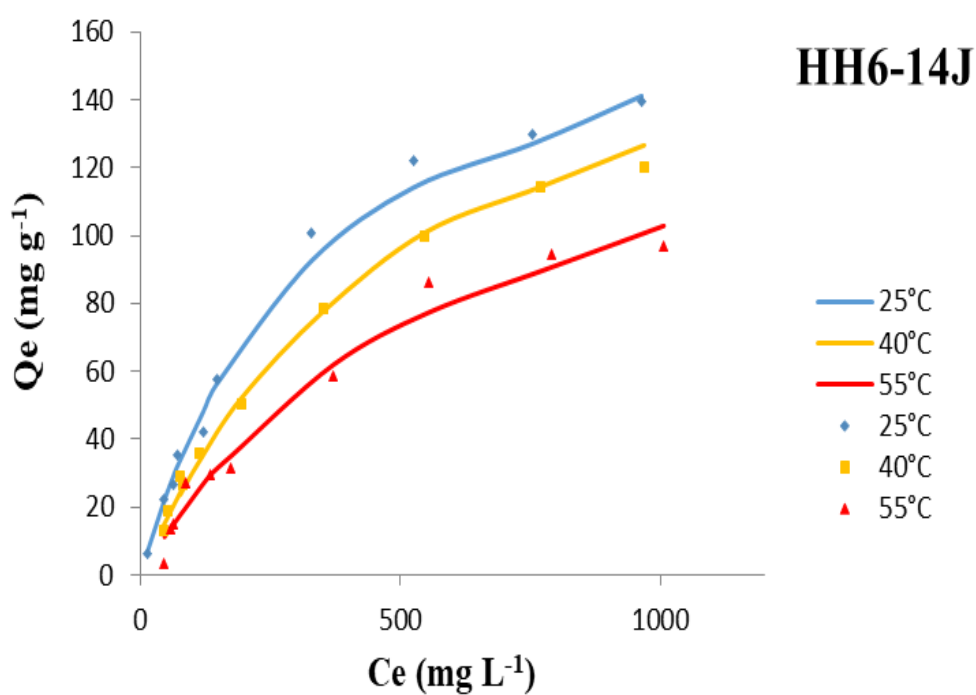
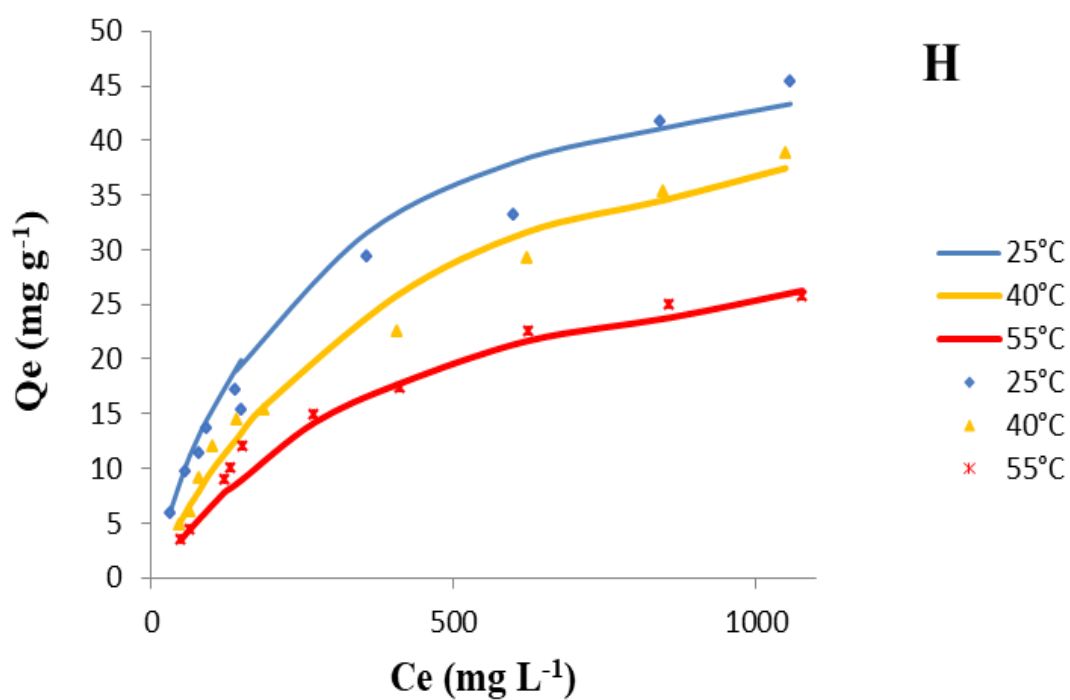


Figure IV.17. Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de PCP par H et HH6-14J.

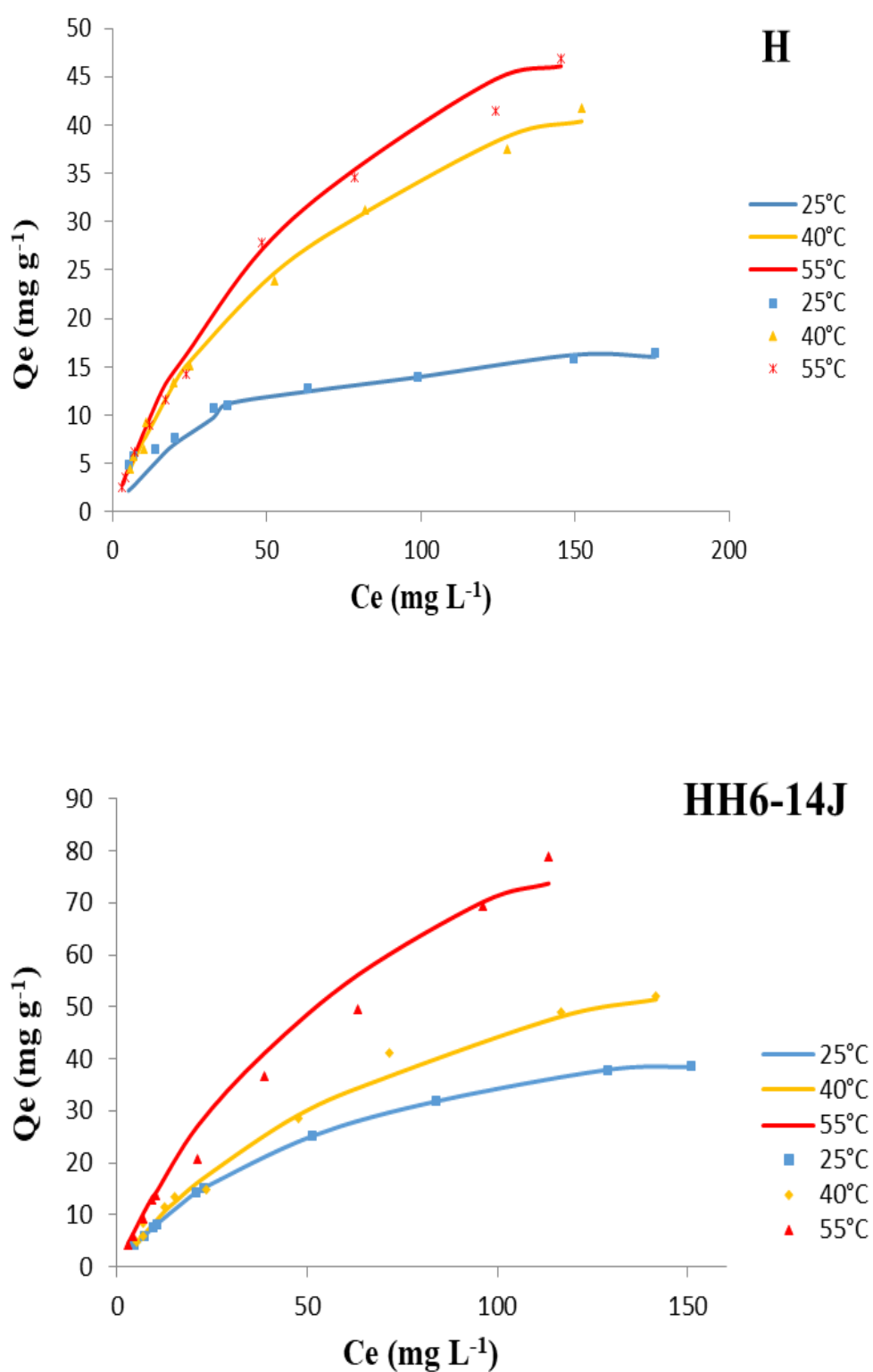


Figure IV.18. Isothermes expérimentales (. . .) et théoriques d'après le modèle de Langmuir étendu (—) pour l'adsorption de Cr^{6+} par H et HH6-14J.

Nous remarquons qu'une bonne corrélation existe entre les isothermes expérimentales de coadsorption et celles, théoriques, générées à partir des paramètres de Langmuir étendu.

IV.5.4.4. 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 polluants en fonction de la concentration à l'équilibre des deux polluants.

Les surfaces tridimensionnelles des isothermes ont été produites en utilisant le MATLAB. Les tracés sont présentés sur les figures IV.19–24

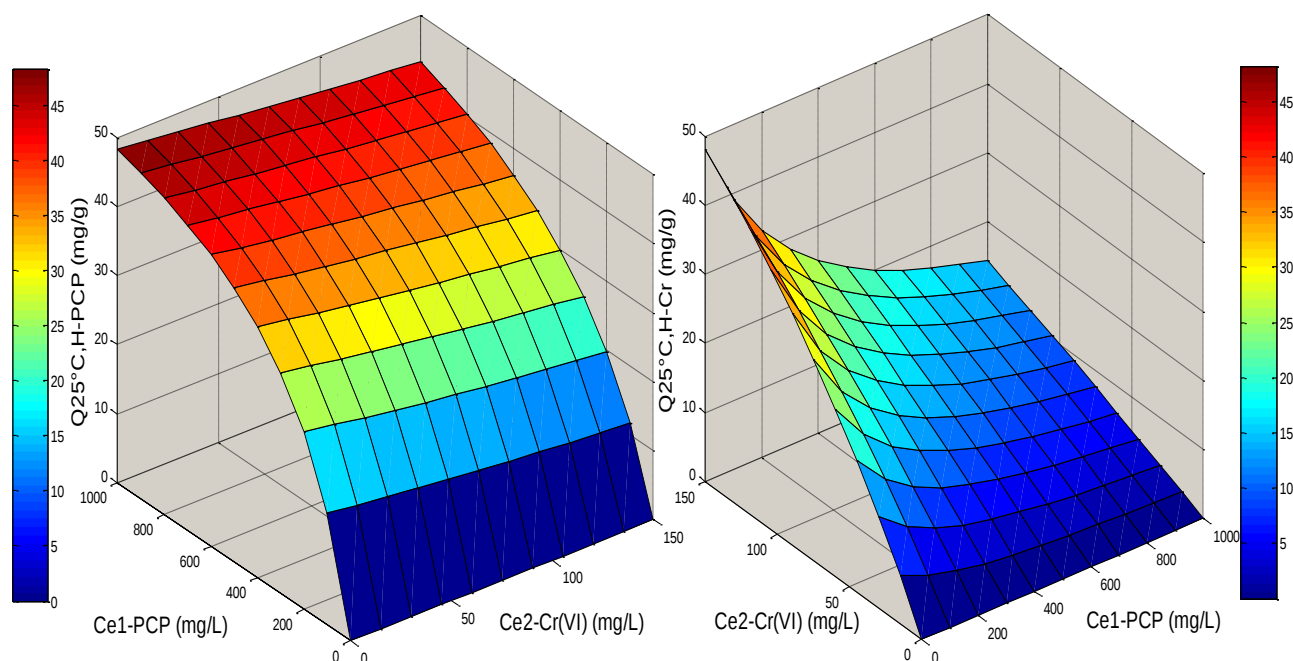


Figure IV.19. Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption de PCP et Cr⁶⁺ simulées à partir de l'équation de Langmuir étendu, pour H à 25 °C.

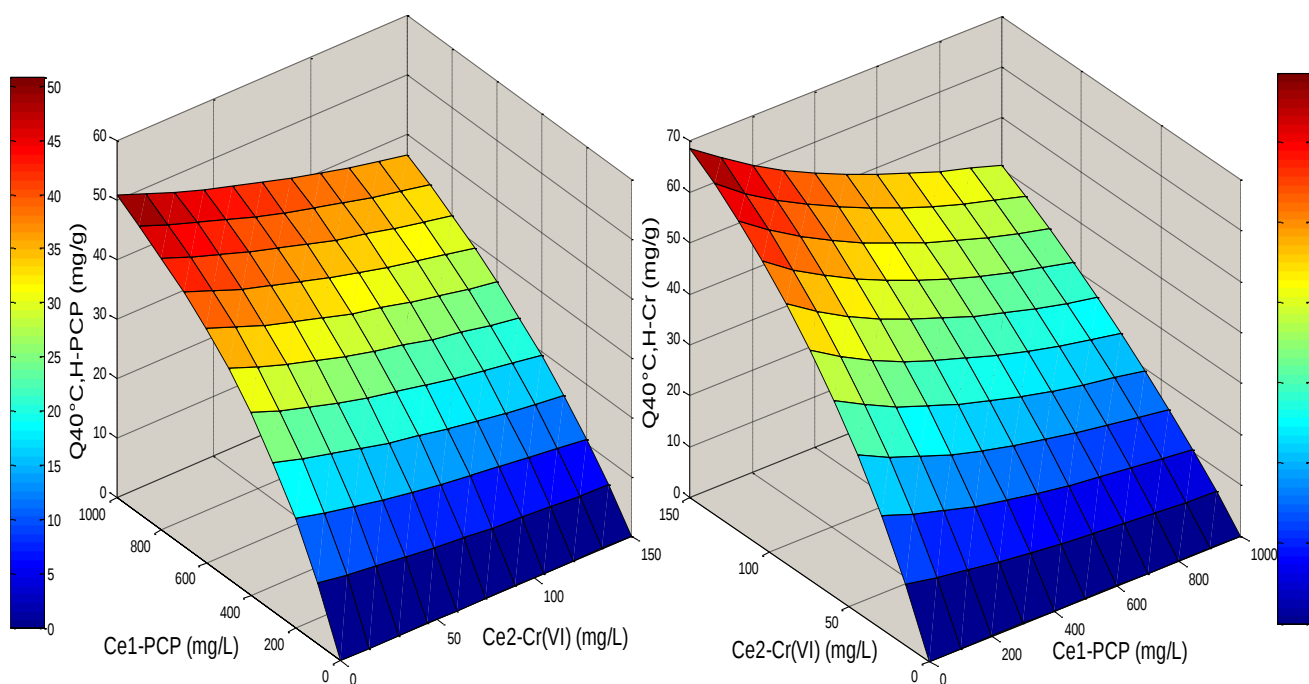


Figure IV.20. Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption de PCP et Cr^{6+} simulées à partir de l'équation de Langmuir étendu, pour H à 40 °C.

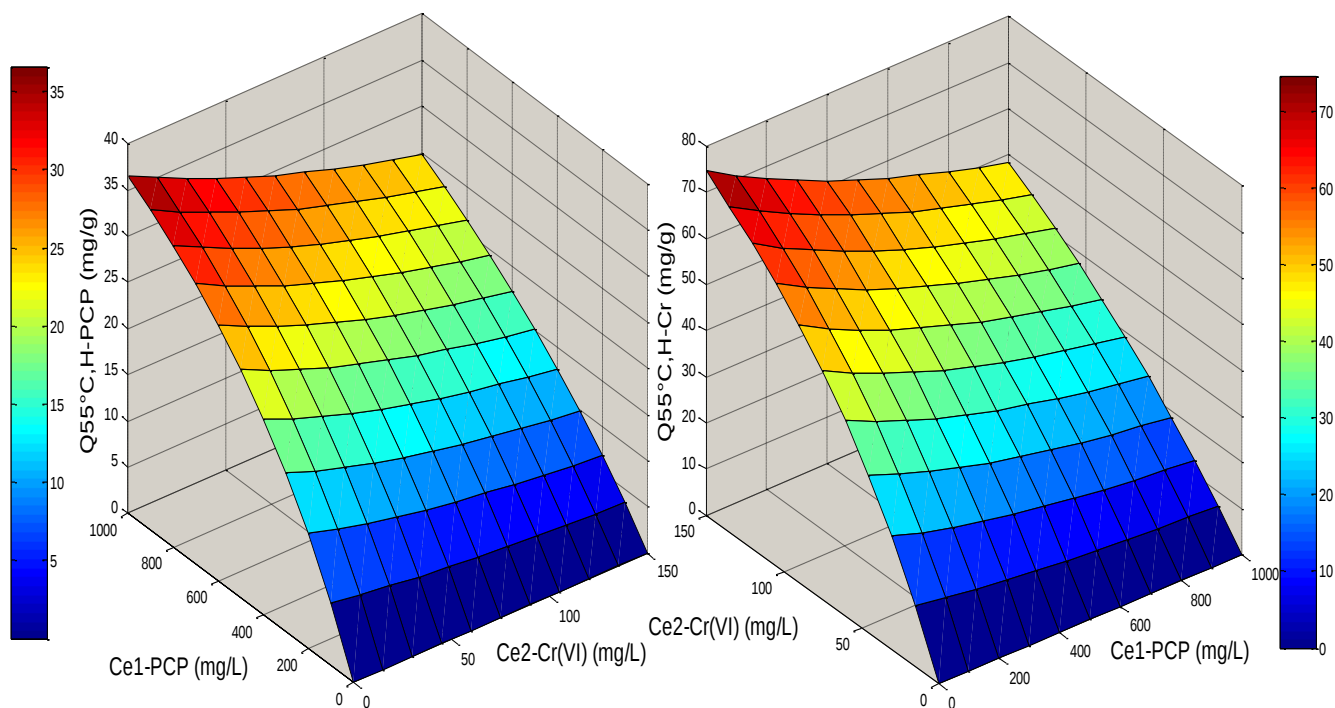


Figure IV.21. Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption de PCP et Cr^{6+} simulées à partir de l'équation de Langmuir étendu, pour H à 55 °C.

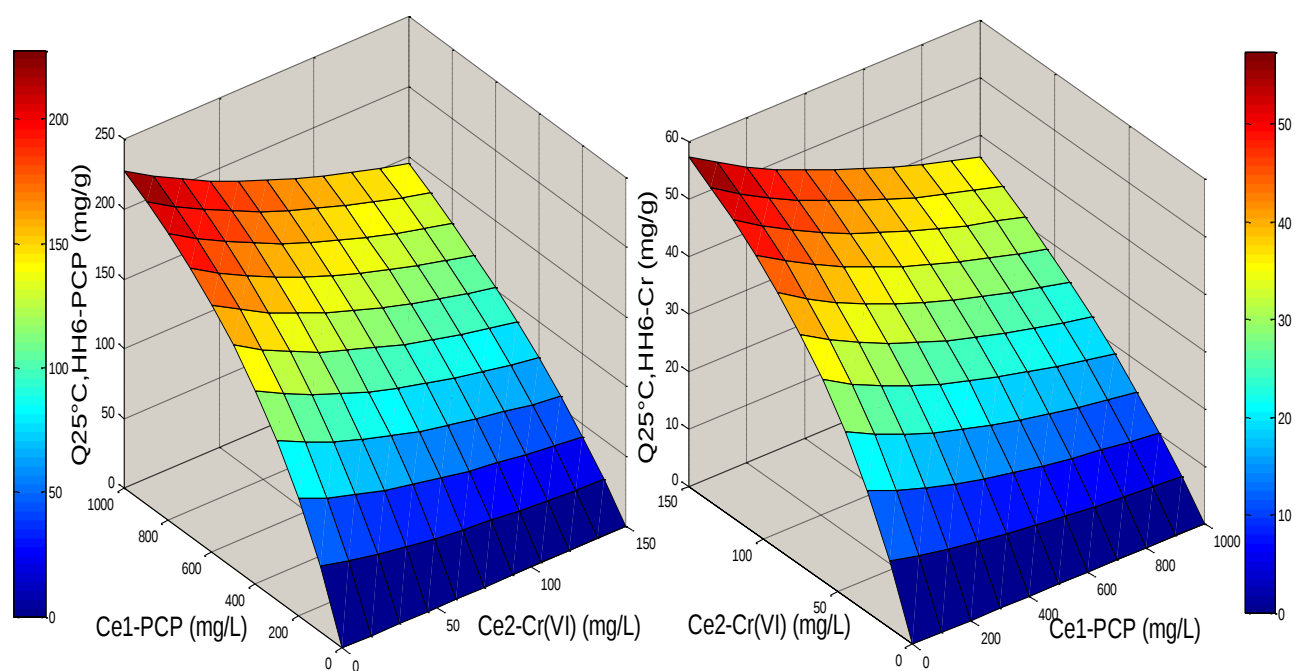


Figure IV.22. Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption de PCP et Cr^{6+} simulées à partir de l'équation de Langmuir étendu, pour HH6-14J à 25 °C.

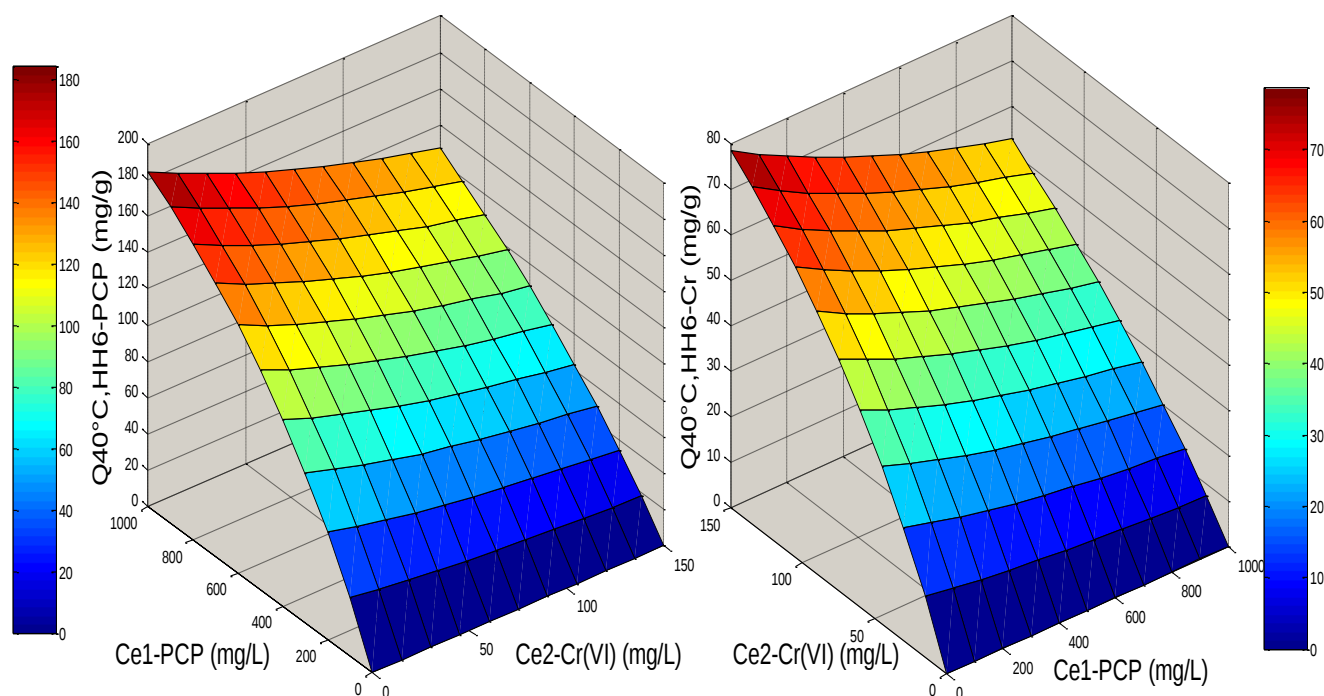


Figure IV.23. Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption de PCP et Cr^{6+} simulées à partir de l'équation de Langmuir étendu, pour HH6-14J à 40 °C.

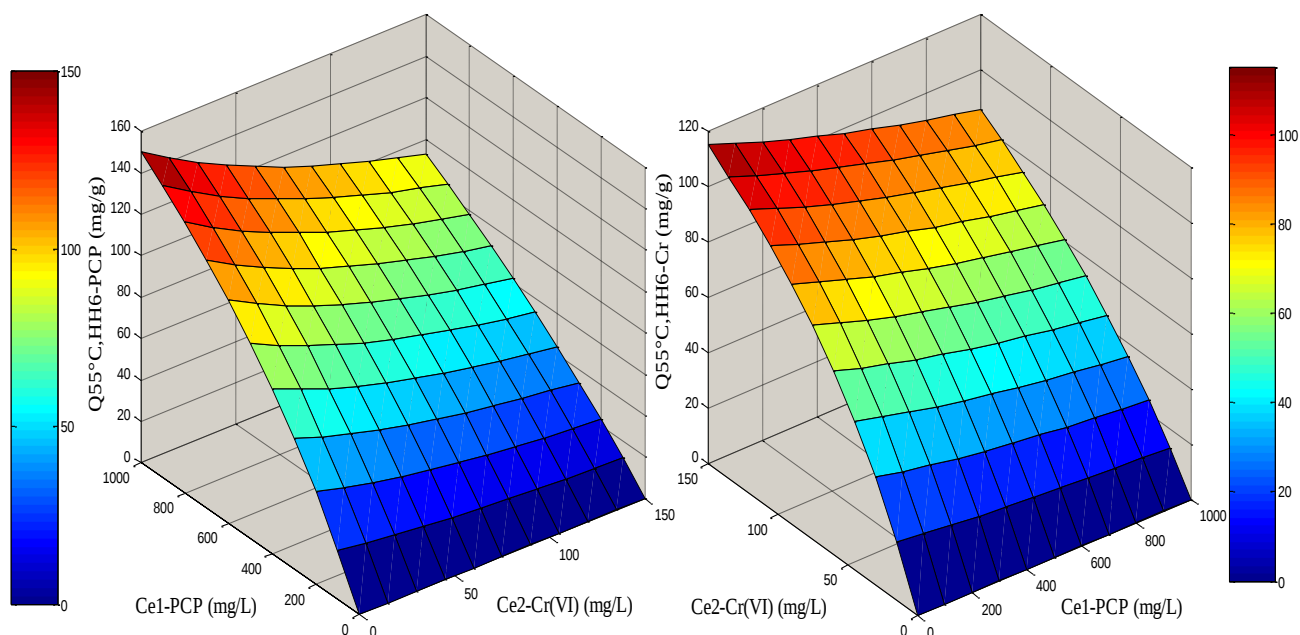


Figure IV.24. Surfaces tridimensionnelles des isothermes d'adsorption de PCP et Cr^{6+} simulées à partir de l'équation de Langmuir étendu, pour HH6-14J à 55 °C.

Les résultats montrent que la capacité d'adsorption de PCP et Cr^{6+} est fonction de la concentration à l'équilibre des deux polluants. De façon générale, la quantité adsorbée par un polluant (PCP ou Cr^{6+}) augmente avec sa concentration à l'équilibre et diminue avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du second polluant. La tendance est à peu près identique pour la majorité des systèmes, excepté Qads de Cr^{6+} à 25 °C (Figure IV.19). Pour ce dernier cas, l'augmentation de Ce de PCP inhibe fortement la coadsorption de Cr^{6+} , à 25 °C. Anggraini et al. [15] 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 Cd/Pb par charbon [16], Cu/Pb/Cd par résine de l'acide iminodiacétique [17] et Cd/Ni par cosse de riz [18].

IV.5.5. Grandeurs thermodynamiques

Les grandeurs thermodynamiques ont été déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff (§. III.19). A partir des figures IV.25 et IV.26, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Les tableaux IV.15 et IV.16 regroupent ces grandeurs.

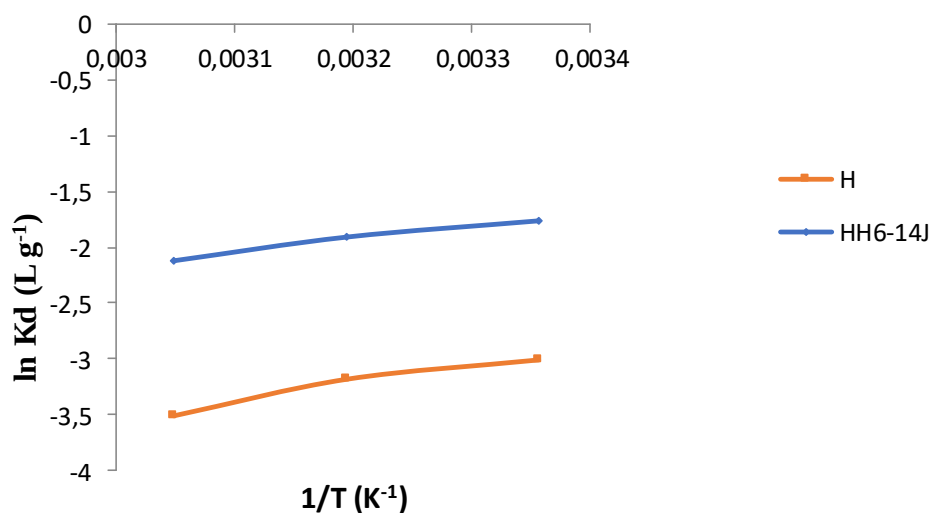


Figure IV.25. Tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour PCP dans le mélange binaire.

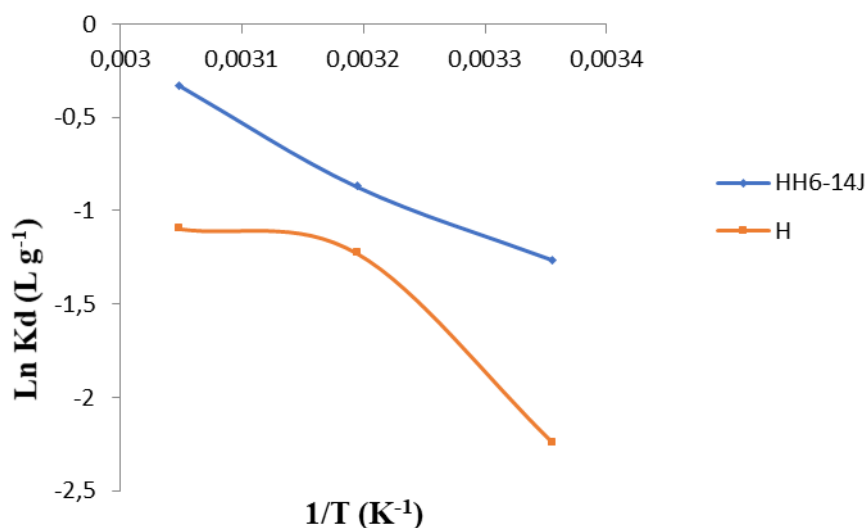


Figure IV.26. Tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour Cr^{6+} dans le mélange binaire.

Tableau IV.15. Grandeurs thermodynamiques pour PCP dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH° (kJ mole ⁻¹)	ΔS° (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mole ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	-13,52	-0,070	7,34	8,39	9,44
HH6-14J	-9,81	-0,047	4,20	4,90	5,61

Tableau IV.16. Grandeurs thermodynamiques pour Cr^{6+} dans le mélange binaire.

Echantillon	ΔH° (kJ mole ⁻¹)	ΔS° (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mole ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	31,35	0,087	5,42	4,12	2,81
HH6-14J	25,24	0,073	3,49	2,39	1,30

L'adsorption de PCP, en présence de Cr^{6+} , conduit à des valeurs négatives de ΔH° et ΔS° , c'est-à-dire à un caractère exothermique pour un système PCP–adsorbant ordonné. Le processus est, aussi, non spontané pour H et HH6-14J. La combinaison $\Delta H^\circ < 0$, $\Delta S^\circ < 0$ et $\Delta G^\circ > 0$ montre qu'on a affaire à une transformation non spontanée à hautes températures [19], en ce sens que le processus tend vers la spontanéité, au fur et à mesure que la température du bain thermostaté diminue.

A l'opposé de PCP, la co-élimination de Cr^{6+} aboutit à des grandeurs ΔH° et ΔS° positives, soit un caractère endothermique avec obtention de système Cr^{6+} –adsorbant désordonné. La variation de ΔG° est positive [20, 21] mais diminue à mesure que la température augmente. Une telle évolution des grandeurs thermodynamiques est synonyme d'une transformation non spontanée à basses températures [19].

Lors de l'étude de l'influence du pH, nous avons mis en évidence l'interaction électrostatique entre la fraction positive du matériau (HDTMA^+) et les espèces anioniques adsorbées, soit pentachlorophénolate ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$) et chromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Toutefois, il semblerait qu'une telle interaction n'est pas l'unique composante, car, dans le premier cas, on a affaire à une réaction exothermique et, pour le second cas, à une réaction endothermique. La présence d'un tensioactif de type HDTMA^+ suggérerait la contribution de la liaison hydrophobe entre sa longue chaîne hydrocarbonée et une fraction du polluant, sans qu'on puisse la mettre en évidence, en l'état actuel de l'avancement de nos recherches.

IV.6. CONCLUSION

Nous nous sommes intéressés, dans ce chapitre, à la coadsorption de pentachlorophénol et chromates par H et HH6-14J. Pour cela, nous avons considéré des mélanges équimolaires.

La capacité de rétention des chromates et pentachlorophénol diminue avec l'augmentation du pH, de sorte que le pH idéal pour la suite de nos travaux est de 6.

L'adsorption dans le système binaire est très rapide au cours des vingt premières minutes, quelque soit le polluant et le matériau. La cinétique suit globalement le modèle de pseudo-premier ordre. Les équations de pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire décrivent partiellement nos résultats. La première équation est valable pour l'adsorption des chromates et PCP/H, tandis que la seconde équation s'applique pour les systèmes PCP/H et Cr^{6+} /HH6-14J.

L'adsorption relative a mis en évidence que les ions Cr^{6+} , mis en compétition avec les molécules de PCP, s'adsorbent mieux qu'en mode monosoluté. Avec l'élévation de température, l'étude de la sélectivité a montré que HH6-14J devient beaucoup plus sélectif pour les chromates que l'halloysite non modifiée.

Les isothermes à l'équilibre, sous condition équimolaire, sont de type L d'après Giles et al. Nous avons représenté les isothermes en modes monosoluté et binaire. Pour PCP, la séquence obtenue est : monosoluté-25 > monosoluté-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > binaire-40 > binaire-55, quelque soit le matériau. Pour Cr^{6+} , la séquence de HH6-14J devient: binaire-55 > monosoluté-55 > binaire-40 > monosoluté-40 > binaire-25 > monosoluté-25. HH6-14J présente une meilleure affinité vis-à-vis de PCP et Cr^{6+} , que le matériau non modifié. A titre d'illustration, la quantité de PCP adsorbée à 25 °C est de 97,0 et 25,7 mg g⁻¹, soit un rapport de 3,8 en faveur de HH6-14J. Une telle efficacité s'expliquerait par l'implication des cations HDTMA⁺ dans la fixation de PCP et Cr^{6+} .

La quantité totale adsorbée en mode monosoluté est supérieure à la quantité adsorbée en coadsorption. Elle est ainsi de 318,0 et 181,2 mg g⁻¹ pour HH6-14J, à 25 °C. Ceci indique un effet inhibiteur tendant à minimiser la fixation globale des deux polluants, lorsqu'ils sont mis en compétition. La présence de Cr^{6+} entrave, en outre, la fixation de PCP.

Le modèle de Langmuir généralisé décrit très bien les isothermes expérimentales de l'adsorption compétitive. Les valeurs de R^2 sont $\geq 0,98$ et les erreurs relatives < 10,0. Les surfaces tridimensionnelles des isothermes ont été produites en utilisant le MATLAB. De façon générale, la quantité adsorbée par un polluant (PCP ou Cr^{6+}) augmente avec sa

concentration à l'équilibre et diminue avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du second polluant.

La coadsorption de PCP conduit à un caractère exothermique pour un système PCP–adsorbant ordonné. Le processus est, aussi, non spontané à hautes températures. A l'opposé, la co-élimination de Cr^{6+} aboutit à un caractère endothermique avec obtention de système Cr^{6+} –adsorbant désordonné. La variation de ΔG° est positive mais diminue à mesure que la température augmente. Une telle évolution des grandeurs thermodynamiques est synonyme d'une transformation non spontanée à basses températures.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S.S. Baral, S.N. Dasa, P. Rath, G.R. Chaudhury, *Biochemical Engineering Journal*, 34 (2007) 69.
- [2] A.K. Bhattacharya, T.K. Naiya, S.N. Mandal, S.K. Das, *Chem. Eng. J.* 137 (2008) 529.
- [3] J.Y. Qiu, Z.Y. Wang, H.B. Li, L. Xu, J. Peng, M.L. Zhai, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 270.
- [4] B.S. Krishna, D.S.R. Murty, B.S. Jia Prakash, *Applied Clay Sci.* 20 (2001) 65.
- [5] S. Wang, E. Ariyanto, *J. Colloid Interface Sci.* 314 (2007) 25.
- [6] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, *J. Chem. Soc.* 60 (1960) 3973.
- [7] Y. Brahimi, étude de la coadsorption des espèces organiques et inorganiques sur les argiles pontées mixtes, *memoir de magister*, 2012.
- [8] N.A. Darwish, K. A. Halbouli, Y.Y. Al-Jahamani, *Chemosphere*, 36 (1998) 3093.
- [9] D.E. Wurster, K.A. Alkhamis, L.E. Matheson, *A.A.P.S. Pharm. Sci. Tech.* (2000) 1.
- [10] O.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 45 (2012) 162.
- [11] X. Yue, W. Liu, Z. Chen, Z. Lin, *J. Environ. Sci.* (2017) 16.
- [12] K.H. Choy, J.F. Porter, G. McKay, *Chem. Eng. J.* 45 (2000) 575.
- [13] A. Gupta, C. Balomajumder, *Inter. J. Chem. Eng.* (2016) Article Id. 7086761.
- [14] Z. Aksu, D. Akpinar, *Biochemical Eng. J.* 7 (2001) 183.
- [15] 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.
- [16] C. Lao, Z. Zeledon, X. Gamisans, M. Solé, *Separation Purification Technol.* 45 (2005) 79.

- [17] L. Li, F. Liu, X. Jing, P. Ling, A. Li, Water Res. 45 (2011) 1177.
- [18] V.C. Srivastava, I.D. Mall, I.M. Mishra, Chem. Eng. Prog. 48 (2009) 370.
- [19] D. Volant-Baeyens, N. Warzée, Chimie générale : exercices et méthodes : licence, CAPES, Dunod, 2015.
- [20] S.H. Lin, R.S. Juang, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 315.
- [21] A. Gładysz-Płaska, M. Majdan, S. Pikus, D. Sternik, Chem. Eng. J. 179 (2012) 140.

CONCLUSION GENERALE

Le présent travail avait pour objectif de modifier l'argile de Djebel Debbagh par une solution de bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA-Br) de concentration six fois la capacité d'échange cationique, à différents temps de contact, de la caractériser et de l'appliquer dans l'élimination de polluants organiques et inorganiques, le pentachlorophénol et chromates respectivement, en modes monosoluté et binaire.

Jusqu'à deux jours de traitement (HH6-2J), les cations HDTMA^+ interagissent avec les groupes siloxane de la surface externe des nanotubes. Entre deux et sept jours (HH6-7J), ils s'intercalent progressivement dans l'espace interfoliaire, pour atteindre un taux d'intercalation de 39%. Entre 7 et 14 jours (HH6-14J), le processus atteint un palier dans la mesure où le taux final est de 42%. Les nanohybrides obtenus ont été caractérisés par DRX, FTIR, ATG-ATD, MET et adsorption d'azote à 77 K.

L'analyse DRX a abouti à un espacement basal de 26 Å pour une fraction intercalée de 42% (HH6-14J). L'analyse FTIR a montré que HDTMA^+ interagit avec les hydroxyles de la surface interne. La décomposition des molécules de tensioactifs situées sur la surface externe s'effectue jusqu'à 275 °C (12,7 %), tandis que celles situées dans l'espace interfoliaire se décomposent entre 275 et 420 °C (4,0 %). Ces résultats confirment bel et bien l'insertion de HDTMA^+ dans l'interfeuillet.

Après intercalation et caractérisation, les nanohybrides halloysitiques ont servi à l'adsorption de pentachlorophénol (PCP) et chromates (Cr^{6+}). Le dosage a été effectué par spectrophotométrie UV-Vis aux longueurs d'ondes caractéristiques de 318,5 et 542 nm, respectivement. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont : concentration solide/solution : 1 g L⁻¹, pH de la solution : 6 et 2,1, respectivement, temps de contact à l'équilibre: 120 min.

Les isothermes suivent le type L. Les équations de Redlich-Peterson et/ou Langmuir-Freundlich décrivent très convenablement les isothermes relatives à PCP et Cr^{6+} . Il s'agit de deux équations mathématiques, à trois paramètres ajustés par régression non linéaire. L'affinité vis-à-vis du pentachlorophénol évolue selon la séquence :

Conclusion générale

HH6-14J > HH6-7J > HH6-2J > H

La séquence suivie pour les chromates est :

HH6-14J > H

Les grandeurs thermodynamiques ont révélé la nature physique, spontanée à 25 °C et exothermique du processus de fixation de pentachlorophénol. La rétention des chromates est spontanée pour HH6-14J, quelque soit la température. La spontanéité augmente avec la température, de sorte que son augmentation favorise la fixation de Cr^{6+} . En outre, l'adsorption de ces anions est endothermique. 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 diminue pour le quatrième et atteint pour le cinquième cycle 11,6 et 34,4% pour le PCP et Cr^{6+} , respectivement. La diminution à partir du quatrième cycle est due, en partie, à des difficultés techniques.

Nous avons considéré un mélange binaire, équimolaire, de pentachlorophénol et chromates, afin d'étudier les phénomènes de coadsorption. Les matériaux considérés étaient l'halloysite non modifiée et HH6-14J. Une comparaison avec le mode monosoluté a été également établie.

L'adsorption relative a mis en évidence que les ions Cr^{6+} , mis en compétition avec les molécules de PCP, s'adsorbent mieux qu'en mode monosoluté. Avec l'élévation de température, l'étude de la sélectivité a montré que HH6-14J devient beaucoup plus sélectif pour les chromates que l'halloysite non modifiée.

Nous avons représenté les isothermes, à l'équilibre, en modes monosoluté et binaire. Pour PCP, la séquence obtenue est : monosoluté-25 > monosoluté-40 > monosoluté-55 > binaire-25 > binaire-40 > binaire-55, quelque soit le matériau. Pour Cr^{6+} , la séquence de HH6-14J devient: binaire-55 > monosoluté-55 > binaire-40 > monosoluté-40 > binaire-25 > monosoluté-25. HH6-14J présente une meilleure affinité vis-à-vis de PCP et Cr^{6+} , que le matériau non modifié. Une telle efficacité s'expliquerait par l'implication des cations HDTMA^+ dans la fixation de PCP et Cr^{6+} . La quantité totale adsorbée en mode monosoluté est supérieure à la quantité adsorbée en coadsorption. Ceci indique un effet inhibiteur tendant à minimiser la fixation globale des deux polluants, lorsqu'ils sont mis en compétition. La présence de Cr^{6+} entrave, en outre, la fixation de PCP.

Le modèle de Langmuir généralisé décrit très bien les isothermes expérimentales de l'adsorption compétitive, contrairement à celui de Langmuir non modifié. Cette différence de représentativité s'explique par le fait que l'équation de Langmuir généralisé tient compte de l'effet antagoniste de la coadsorption. Les surfaces tridimensionnelles ont été produites en utilisant le MATLAB. Il s'agit de courbes 3D qui présentent la quantité adsorbée de chacun des polluants en fonction de la concentration à l'équilibre des deux polluants. De façon générale, la quantité adsorbée par un polluant (PCP ou Cr^{6+}) augmente avec sa concentration à l'équilibre et diminue avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre du second polluant.

La coadsorption de PCP conduit à un caractère exothermique pour un système PCP–adsorbant ordonné. Le processus est, aussi, non spontané à hautes températures. A l'opposé, la co-élimination de Cr^{6+} aboutit à un caractère endothermique avec obtention de système Cr^{6+} –adsorbant désordonné. La variation de ΔG° est positive mais diminue à mesure que la température augmente. Une telle évolution des grandeurs thermodynamiques est synonyme d'une transformation non spontanée à basses températures.

Lors de l'étude de l'influence du pH, nous avons mis en évidence l'interaction électrostatique entre la fraction positive du matériau (HDTMA^+) et les espèces anioniques adsorbées, soit pentachlorophénolate ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$) et chromates ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Toutefois, il semblerait qu'une telle interaction n'est pas l'unique composante, car, dans le premier cas, on a affaire à une réaction exothermique et, pour le second cas, à une réaction endothermique. La présence d'un tensioactif de type HDTMA^+ suggérerait la contribution de la liaison hydrophobe entre sa longue chaîne hydrocarbonée et une fraction du polluant, sans qu'on puisse la mettre en évidence, en l'état actuel de l'avancement de nos recherches.

Comme perspectives, nous comptons élucider la contribution de la liaison hydrophobe, par exemple par spectroscopie infrarouge, avant et après adsorption. La modélisation des isothermes de coadsorption, en utilisant des équations à six paramètres, est également envisagé. Il sera également question de développer l'application de ces matériaux modifiés dans le domaine de la récupération de micropolluants, voire de la catalyse.