



UNIVERSITE ABDELHAMID
IBN BADIS DE MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

N° D'ORDRE : M.../2017

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le
DIPLOME DE MAGISTER EN GENIE DES MATERIAUX

Option : Procédés membranaires et matériaux polymériques

Par

Mr. GNAOUI Saïd Ahmed

Séparation de Vert Malachite à partir de Solution Aqueuse par des Argiles Modifiées

Soutenu le **04/07/2017 à 14h00** devant le jury composé de:

Président	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs:	M. DJENNAD	Professeur	Université de Mostaganem
	K. MAROUF	Professeur	Université de Mostaganem
Encadreur	A. DRIOUCH	Maître de conférences	Université de Mostaganem

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, la lumière de ma vie,

A mes chers frères et sœurs.

A ma femme qui m'a soutenu durant mes études ingénieur et magister

A mes enfants à qui je leur souhaite un grand succès dans leur cursus scolaire

A mes proches qui ont décédé (Allah yarhamhoum).

A mes oncles.

A mes beaux-parents.

A toute ma famille.

A tous mes enseignants.

A mes chers amis.

A tous ceux qui m'ont aidé.

A tous les étudiants de ma

promotion.

Remerciements

"الحمد لله الذي هدانا لهذا وما كنا لنهتدي لولا أن هدانا الله"

Je tiens, en premier lieu, à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la patience durant toute ces années (2004-2016).

Je remercie Professeur **A. KHELIFA** qui m'a accepté dans le laboratoire de Structure Elaboration et Application des Matériaux Moléculaires et a mis à ma disposition l'ensemble des moyens disponibles au S.E.A.2M., ainsi que d'avoir bien voulu présider le jury.

Je remercie Madame **A. DRIOUCH** d'avoir accepté d'être mon encadreur, mon soutien et mon guide durant la période de mon stage.

Je remercie mon professeur Mr **M. DJENNAD** de nous avoir soutenu et encouragé mes collègues et moi durant l'année théorique et enrichi avec son expérience et son savoir-faire, ainsi que d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie également **Mme K. KHELIFA** de m'avoir soutenu durant mes études ingénieur et magister et d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse mes respectueux remerciements à tous les **membres du jury** qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail et de pouvoir compter sur leurs vastes connaissances et leurs esprits critiques, constructifs, pour m'aider par leurs commentaires et leurs discussions à améliorer davantage ce travail.

Je remercie mes professeurs **MM. A.BELHAKEM, N.BENDERDOUCHE, B.BENSTANI, A.GHOMARI, A.CHOUIAH, A.FEDDAG, B. ABSAR,**

Je remercie le **chef de département de génie des procédés, le vice doyen ainsi que le doyen.**

Je n'oublierai pas non plus l'ensemble des membres du **laboratoire S.E.A.2M.**, ainsi que ceux du **laboratoire GP1Z**, leur disponibilité et compétence ont contribué à faire avancer ce travail.

Je n'oublie jamais mes collègues de la **promotion magister de l'année 2009-2010.**
(**Boualem Fatma, Hammou Mansouria, Boubekour Wahiba, Hammou Abdellilah**)

Enfin, je voudrais remercier toute personne qui m'a aidé de près ou de loin, ma famille et mes amis. Finalement je remercie tous les professeurs de chimie ainsi que le **personnel administratif** (**Abderrahmane, Aissaoui...**).

SOMMAIRE

Introductions générales	
Bibliographie.....	
CHAPITRE I	CONSIDERATIONS GENERALES
I.1. Argiles	4
I.1.1. Structure et classification.....	4
I.1.2. Minéraux 1:1.....	5
-Kaolinite	7
-Halloysite.....	8
I.2. Diffraction des rayons sur poudres	11
I.2.1. Généralités	11
I.2.2. Diffractomètre à poudre.....	12
I.3. Spectroscopie infrarouge.....	14
I.4. Spectrophotométrie UV/Visible.....	18
I.5. Adsorption.....	20
I.5.1. Définition.....	20
I.5.2. Principe.....	21
I.5.3. Application de l'adsorption	21
I.5.4. Mode d'adsorption.....	21
I.5.4.1. Adsorption physique.....	21
I.5.4.2. Adsorption chimique.....	22
I.5.5. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	22
1. surface spécifique	22
2. porosité.....	22

3. Polarité	23
4. pH	23
5. Nature d'adsorbat	23
6. Température	23
I.5.6. Isotherme d'adsorption	23
I.5 .7. Cinétique d'adsorption.....	24
I.6. Vert malachite	25
I.6.1. Colorants.....	25
I.6.2. Définition.....	25
I.6.3. Propriétés de vert malachite	25
I.6.4 Synthèse de vert malachite	27
I.6.5. Utilisation	27
I.6.6. Utilisation et toxicité	28
I.7. Conclusion	29
Bibliographie.....	30

CHAPITRE II CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT

II.1. Introduction	33
II.2. Caractérisation de l'halloysite non traitée	33
II.2.1. Composition chimique	33
II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C)	34
II.2.3. Analyse minéralogique	35
II.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	36
II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier	37
II.3. INTERCALATION PAR DES ACETATES	39

II.3.1. Introduction	39
II.3.2. Condition opératoire	40
II.3.3. Calcul de la surface par la méthode de SEAR	41
II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage	42
II.3.5. Caractérisation par DRX	44
II.3.6. Caractérisation par FTIR	49
II.4. Conclusion	52
Bibliographie	54

CHAPITRE III RECUPERATION DU VERT MALACHITE PAR LES HALLOYSITES INTERCALEES

III.1. Introduction	55
III.2. Récupération du vert malachite.....	56
III.2.1. Conditions opératoires.....	56
III.2.2. Choix de la longueur d'onde.....	57
III.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage.....	58
III.3. Influence des conditions opératoires.....	59
III.3.1. Effet du pH.....	59
III.4. Cinétique d'adsorption.....	60
III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	61
III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	62
III.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire.....	64
III.5. Isothermes d'adsorption.....	67
III.6. Affinité d'adsorption.....	70
III.7. Description des isothermes.....	71
III.7.1. Généralités.....	71

III.7.2. Isotherme de Langmuir.....	71
III.7.3. Isotherme de Freundlich.....	74
III.8. Grandeurs thermodynamiques.....	75
III.9. Comparaison avec d'autres adsorbants.....	78
III.10. Conclusion.....	79
Bibliographie.....	81
Conclusion générale.....	83

ملخص :

هذا المنجز يكمن في تمييز الهلوزيت لجبل دباغ. تلقت هذه المادة تغييرات كيميائية عن طريق عملية إدراج الخلات من أجل تغيير خصائصها الكيموفيزيائية. تمت متابعة عملية الإدراج عن طريق أشعة إكس (X) و أشعة ما وراء الحمراء. إستعملت الهلوازيت المدرجة في إد مصاص الأخضر الملاكيت على شكل محلول. أخذت مختلف عوامل بعين الإعتبار مثل pH للمحلول، مدة الإحتكاك، التركيز و درجة الحرارة. أوصلتنا عملية إد مصاص الأخضر الملاكيت من طرف الهلوازيت المعدلة إلى نتائج جد مهمة. كلمات مفتاحية : الهلوازيت . الإدراج . تمييز . إد مصاص . اخضر الملاكيت.

Résumé

Le travail réalisé consiste à caractériser l'halloysite de Djebel Debbagh. Ce matériau a subi par la suite une modification chimique à travers une intercalation par des acétates, afin de modifier ses propriétés physicochimiques. Le suivi de l'intercalation a été assuré par DRX et FTIR. Les halloysites intercalées ont été utilisées dans l'adsorption de vert malachite à partir de phase aqueuse. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH de la solution, le temps de contact, la concentration et la température. L'adsorption de vert malachite par les halloysites modifiées a abouti à des résultats très intéressants.

Mots clés : Halloysite ; Intercalation; Caractérisation; Adsorption; Vert Malachite.

Abstract

Work carried out consists in characterisation of the Djebel Debbagh halloysite. This material underwent thereafter a chemical modification through an intercalation by acetates, in order to modify its physico-chemical properties. The follow-up of the intercalation was ensured by XRD and FTIR. The intercalates were used in the malachite green adsorption from aqueous phase. Various parameters were considered such as pH of the solution, contact time, concentration and temperature. The adsorption of malachite green by modified halloysites led to very interesting results.

Keywords: Halloysite; Intercalation; Characterisation; Adsorption; Malachite green.

INTRODUCTION GENERALE

Parmi tous les minéraux argileux recensés dans la nature, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés. On estime qu'autour de 50% de la consommation mondiale de kaolin porte sur les applications dans l'industrie de papier. Utilisées comme source de silice et d'alumine, les argiles kaolinitiques forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et de la céramique fine. Le kaolin est utilisé en peinture en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement. Environ 600 000 tonnes sont utilisées annuellement dans ce secteur. La consommation de kaolin dans le caoutchouc et le PVC dépasse 1.3 Mt par an [1]. Il est également utilisé dans des applications médicales et cosmétiques [2]. A l'instar du kaolin de Tamazert, les bentonites algériennes ont aussi fait l'objet d'une recherche fondamentale, assez exhaustive, couronnée par un certain nombre de publications [3-8].

Si ces deux argiles algériennes ont une longue tradition d'utilisation, il n'existe pas de travaux concernant celle de Djebel Debbagh. Il s'agit d'une argile kaolinitique, de type halloysite, utilisée essentiellement dans l'industrie céramique, connue sous la dénomination de DD3, car issue du 3^{ème} gisement de Djebel Debbagh (Guelma).

Pour développer ses applications, une étude fondamentale s'impose. Elle requiert la conjugaison d'un ensemble de techniques de caractérisation, parmi lesquelles figurent la DRX, FTIR, MEB... La mise à contribution de ces méthodes analytiques est indispensable, car la connaissance des propriétés structurale, texturale, morphologique, électrocinétique... a une grande importance étant donné qu'elle a une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions.

Le travail réalisé consistait à caractériser d'un point de vue physicochimique l'halloysite de Djebel Debbagh. Ce matériau a subi par la suite une modification chimique à travers une intercalation par des acétates, afin de modifier ses propriétés physicochimiques. Cette modification a pour but de provoquer un écartement de l'espace interfoliaire, de sorte à libérer plus d'espace à l'intérieur de ce matériau et ainsi augmenter sa surface interne. Nous avons examiné par la suite la possibilité d'utiliser les halloysites intercalées par les acétates, en

vue de récupérer le vert malachite à partir de phase aqueuse. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH de la solution, le temps de contact, la concentration et la température. Cette étude se justifie car une étude bibliographique a montré que des halloysites provenant de différents gisements de par le monde, modifiées, ont servi à la récupération de bleu de méthylène [9], rouge neutre [10], violet de méthyle [11], Cr (VI) [12]...

L'ensemble des travaux réalisés est présenté en trois chapitres. Une étude bibliographique relative aux propriétés physicochimiques des argiles, du vert malachite ainsi qu'un certain nombre de méthodes (DRX, FTIR, spectrophotométrie UV/Visible) sont présentées dans le premier chapitre.

Le deuxième chapitre, expérimental, est consacré à la caractérisation de l'halloysite de Djebel Debbagh ainsi que son intercalation par des acétates. Pour cela, nous avons considéré le temps de contact solution d'acétate-matériau ainsi que différents cations associés à l'anion acétate. Le suivi de l'intercalation a été assuré par diffraction des rayons X, infrarouge à transformée de Fourier et évaluation de la surface spécifique.

Le dernier chapitre traite de la récupération du vert malachite, un colorant cationique, basique, de la famille des triphénylméthanes, par les halloysites modifiées. Différents paramètres ont été considérés. Une attention particulière a été portée sur la cinétique d'adsorption ainsi que sur la modélisation des isothermes, à l'équilibre. Le manuscrit s'achève par une synthèse des principaux résultats de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.H. Murray, Applied Clay Mineralogy, Elsevier, Pays-Bas (2007).
- [2] R. Canning, Cosmetic kaolin: not just a pretty face, Industrial Minerals Sep (2006) 79.
- [3] A. Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou, Larid, European Journal of Soil Science 52 (2001) 683.
- [4] O. Bouras, M. Houari, M. Khalaf, Environnement Technology 52 (2001) 683.
- [5] M. Mana, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, J. Colloid and Interface Science 307 (2007) 9.
- [6] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, Adsorption 13 (2007) 149.
- [7] D. Merabet, H. Belkacemi, Annales de chimie 28 (2003) 61.
- [8] N. Ouis, N. Benharats, M. Belbachir, Comptes rendus de chimie 7 (2004) 955.
- [9] M. Zhao, P. Liu, Microporous and Mesoporous Materials 112 (2008) 419.
- [10] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, water research 44 (2010) 1489.
- [11] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, Desalination 268 (2011) 111.
- [12] W. Jinhua, Z. Xiang, Z. Bing, Z. Yafei, Z. Rui, L. Jindun, C. Rongfeng, Desalination 259 (2010) 22.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS GENERALES

I.1. ARGILES

L'argile, du latin «argilla», se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2\mu\text{m}$), constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets et présentant une plasticité à l'état humide. Au sens agronomique du terme, une argile est la fraction minérale d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à $2\mu\text{m}$.

I.1.1. Structure et classification

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition $T_2 O_5$ (T pouvant être Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+}). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens [1]. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire. Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie.

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{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+}), en position tétraédrique ou octaédrique.

Ces éléments s'organisent pour constituer des couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets adjacents s'appelle l'espace interfoliaire [2].

Il existe différentes classifications des minéraux argileux. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

a- Minéraux à 7Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est symbolisé par **TO** ou type 1 :1; son épaisseur est d'environ 7 Å.

b- Minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est représenté par **TOT** ou type 2 :1; son épaisseur est d'environ 10 Å.

c- Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires. Il est qualifié de **TOTO**. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

d- Minéraux interstratifiés

Ces minéraux résultent d'une alternance de feuillets de nature différente. Selon que cette alternance soit régulière (ABABAB) ou non (ABBABBAA), on distingue les minéraux interstratifiés réguliers ou irréguliers.

I.1.2. Minéraux 1 :1

Les minéraux 1 :1 sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique (Figure I.1b.).

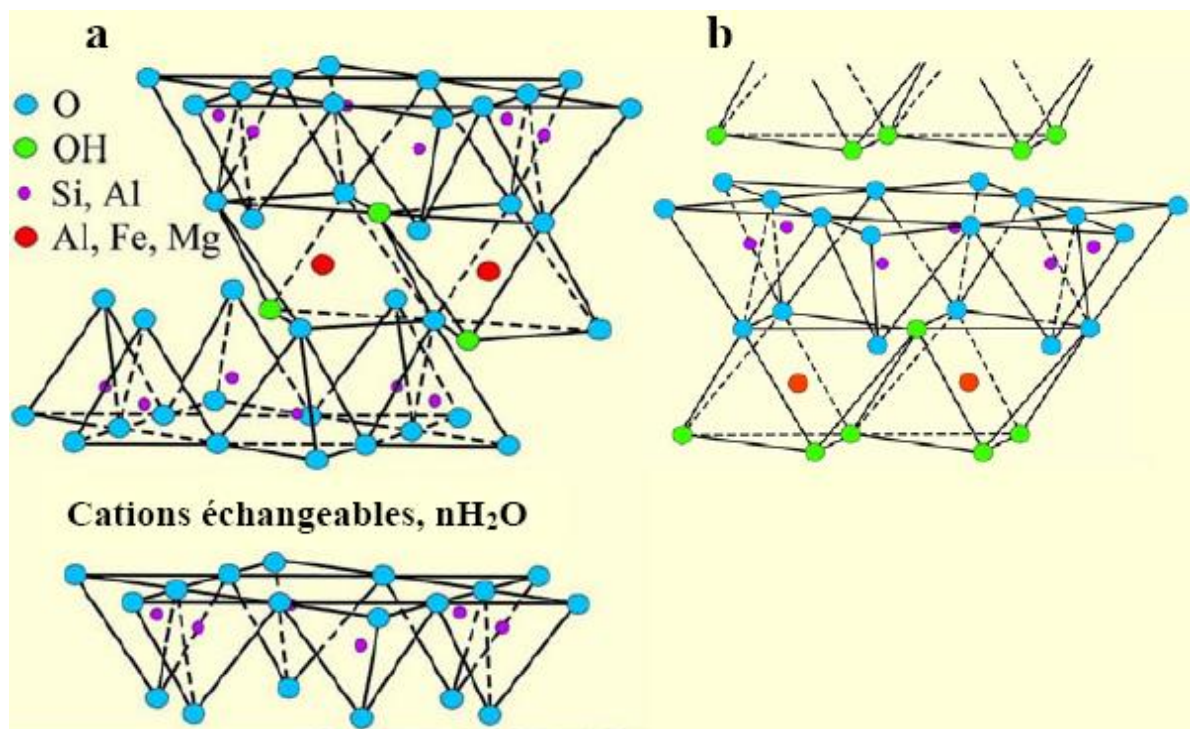


Figure I.1: Structures des minéraux argileux de type 2 :1 (a); de type 1 :1 (b)

Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements

hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillet stabilisent alors l'empilement.

Le motif élémentaire peut être considéré comme un empilement de 3 plans anioniques X, Y et Z et de deux plans cationiques, selon la séquence suivante:

- un plan X d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres SiO_4 ;
- un plan d'atomes de silicium;
- un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles;
- un plan d'atomes d'aluminium;
- un plan compact Z de groupement hydroxyles.

Dans la couche tétraédrique (T), chaque tétraèdre SiO_4 est lié à trois tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième ion oxygène assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. Cette dernière, qui résulte de l'empilement des deux plans anioniques Y et Z, définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents, qui se distinguent par la répartition des ions oxygènes et des groupements hydroxyles apicaux. Dans le cas où l'ion placé en coordinence octaédrique est trivalent, l'un de ces sites reste inoccupé. La nature du site octaédrique A, B ou C vacant permet de différencier les minéraux de type 1/1. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides (Figure I.2.).

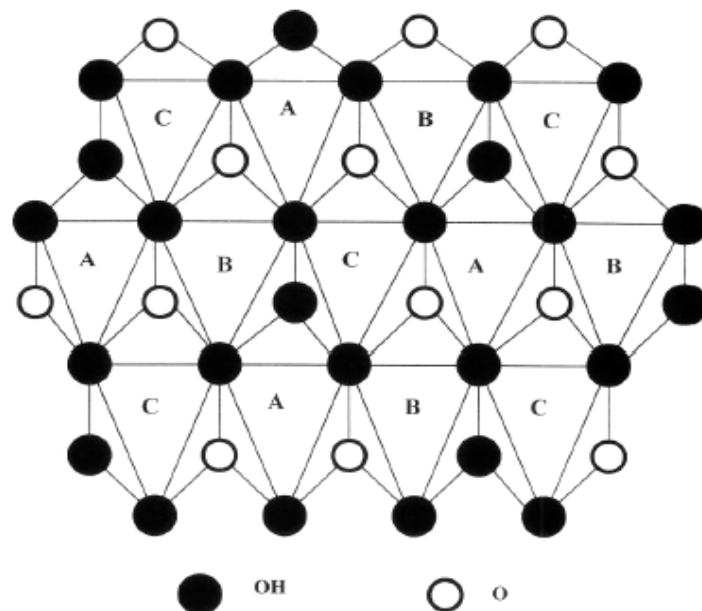


Figure I.2: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1:1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [3]

La kaolinite est le minéral caractéristique des argiles de type 1 :1, de formule chimique $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire appartient au système triclinique et son groupe spatial est C_1 .

Les paramètres cristallographiques de la kaolinite sont:

$$a = 0,515\text{nm}, b = 0,8945\text{nm}, c = 0,7405\text{nm}.$$

$$\alpha = 91,70^\circ, \beta = 104,86^\circ, \gamma = 89,82^\circ.$$

La morphologie des cristaux formés de l'empilement de feuillets est assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure 1.3.), parfois allongées ou réduites à de simples losanges.

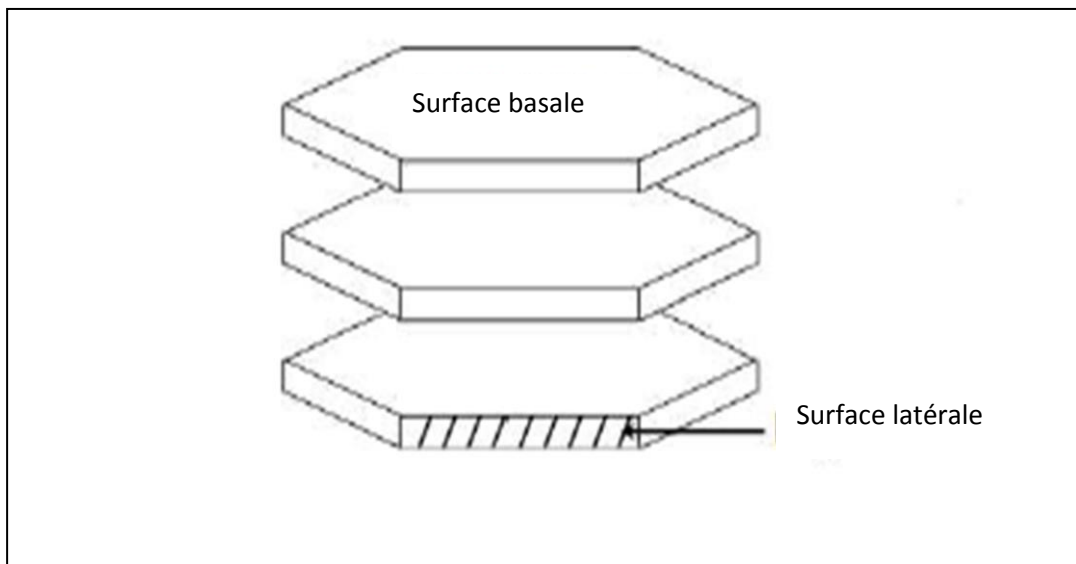


Figure I.3: Différents types de surfaces d'une kaolinite

Ces cristaux sont délimités par les faces basales (001) et (002) et les faces latérales (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ et (020) (Figure I.4.). Leurs dimensions varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5 μm et leur épaisseur entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$.

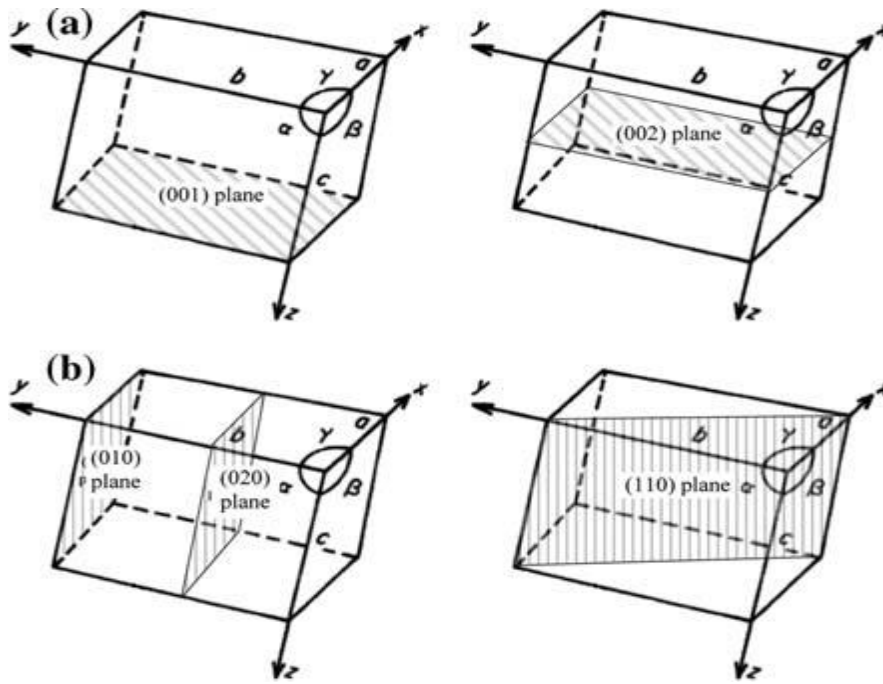


Figure I.4: Plans réticulaires d'une maille élémentaire de kaolinite

- Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Hallo. 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 (Figure I.5.). Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place.

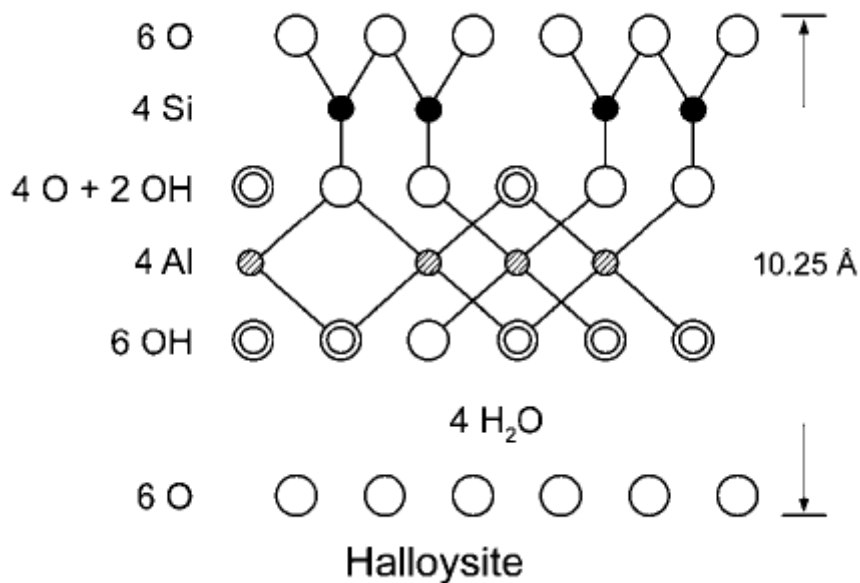


Figure I.5: Structure de l'halloysite hydratée

La maille cristalline appartient au système monoclinique et son groupe spatial est Cc. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$a = 0,514 \text{ nm}, b = 0,89 \text{ nm}, c = 0,7214 \text{ nm}, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 99,7^\circ.$$

La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogènes comme le montre la figure I.6 [4]. Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes [5].

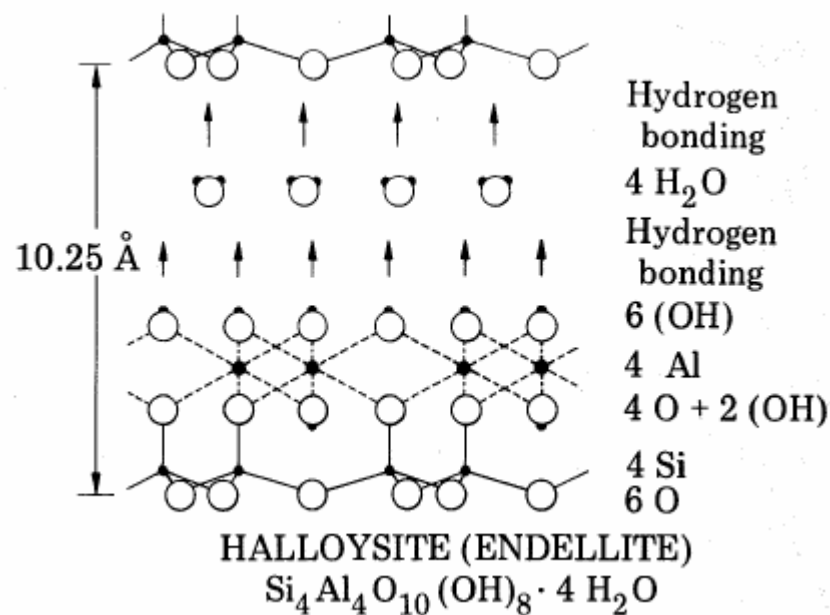


Figure I.6: Structure cristalline et type de liaison entre feuillets d'halloysite

I.1.3. Ordre, désordre et cristallinité

I.1.3.1. Désordre dans les plans (ab)

La kaolinite, comme la plupart des minéraux argileux, peut présenter de nombreux défauts cristallins. Elle existe dans la nature sous des formes allant des très bien cristallisées à très désordonnées. Les diffractogrammes montrent l'influence du désordre, inhérent à la présence de défauts, sur la forme de certaines des raies de diffraction des rayons X, caractéristiques de la kaolinite. Dans la mesure où le comportement de la kaolinite est fortement dépendant de la nature et de la quantité des défauts, plusieurs méthodes ont été proposées pour définir un paramètre représentatif de ce désordre cristallin. La plupart d'entre elles repose sur l'analyse de l'intensité de la hauteur et/ou de la forme des pics de diffraction

des bandes (hkl). Lorsque le désordre cristallin croît dans le plan (a, b), les raies constitutives de ces bandes deviennent plus larges et leur hauteur relative diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. Le paramètre le plus utilisé, caractéristique de la concentration en défauts, est l'indice de cristallinité défini par HINCKLEY [6]. Cet indice, HI, est déterminé à partir des pics des bandes (02l) et (111), en utilisant l'expression :

$$HI = \frac{A + B}{A_t} \quad (I.1)$$

Où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (110) et (111), définies par rapport au bruit de fond local des bandes (02l) et (111). A_t est la hauteur du pic (110), mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes. Il a été prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de cet indice de cristallinité et l'augmentation du nombre de défauts structuraux, présents dans le plan (a, b) de différentes kaolinites, dès lors que les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions [7].

I.1.3.2. Désordre selon l'axe c

La forme et la position des pics (00l), des diagrammes de diffraction des rayons X de la kaolinite, peuvent aussi être utilisées pour estimer le nombre de défauts d'empilement, selon l'axe c. Ces réflexions étant sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents, dans la direction [001], la largeur et la position des pics (00l), notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre des feuilletts.

Selon Tchoubar et al [8], la position de la raie (001) est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux, présents au sein du minéral, est grand. La distance basale de la kaolinite, 0,715 nm, augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

Amigo et al [9] ont constaté l'existence d'une corrélation entre la définition des bandes (02l) et (111) et la largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002). Ils proposent même d'utiliser le critère de la largeur de ces raies, pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites, suggérant ainsi l'existence d'une relation entre le désordre dans les couches et le nombre de défauts d'empilement.

Le nombre moyen L de feuillet, par domaine cohérent, peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{001} \cos 2\theta} \quad (\text{I.2})$$

Où β est la largeur à mi-hauteur du pic (001), après correction de la contribution de l'appareillage, θ l'angle de diffraction, d_{001} la distance réticulaire caractéristique des plans (001), λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et K une constante égale à 0,91. Il est d'usage de considérer que la kaolinite est bien cristallisée quand L est voisin de 75.

I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES

I.2.1. Généralités

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée, pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...). Le terme «poudre» est généralement associé à une substance solide divisée en très petites particules homogènes, mais peut aussi bien être appliqué à un matériau polycristallin compact. En effet, une poudre idéale pour une expérience de diffraction doit être constituée d'un grand nombre de cristallites, aléatoirement orientées les unes par rapport aux autres [10,11].

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages des plans réticulaires plus ou moins denses (Figure I.7.). Certains plans contiennent plus d'atomes que d'autres en fonction de la formule chimique du minéral. Ces plans sont séparés par des distances réticulaires, d , selon la nature du cristal ou du minéral considéré.

Un faisceau de rayons X incident, de longueur d'onde λ , ne sera réfléchi par une famille de plans (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ , dit angle de Bragg.

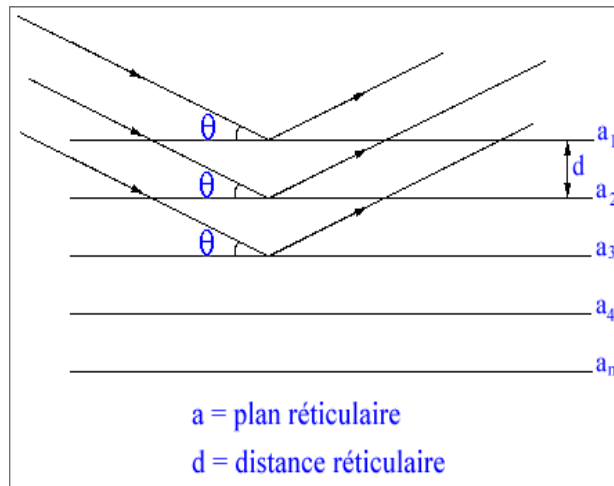
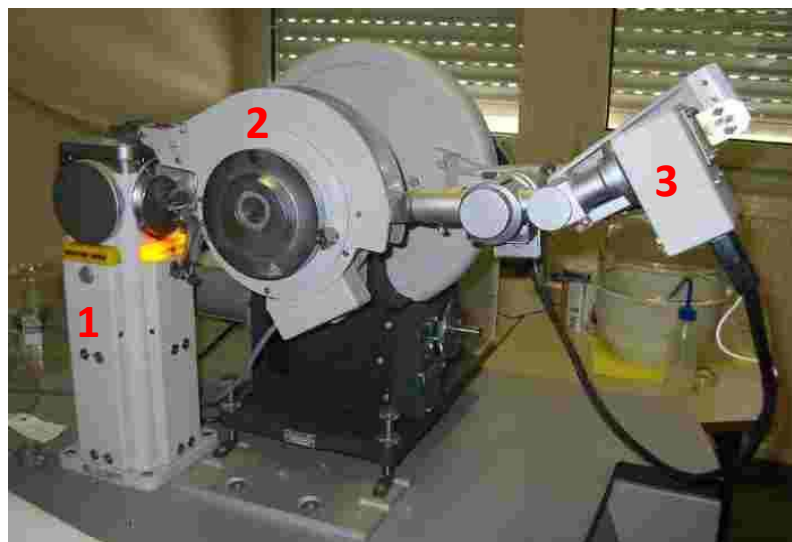


Figure I.7: Principe de la loi de Bragg

I.2.2. Diffractomètre à poudre

Actuellement, l'appareil le plus utilisé est le diffractomètre à poudre à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est constitué d'un générateur, un tube à rayons X, un goniomètre, un détecteur et d'un ordinateur. Le schéma descriptif est représenté sur la figure I.8.



1 : Tube à rayons X

2 : Goniomètre

Figure I.8: Photo du diffractomètre de poudre PW 3710

La figure ci-dessous décrit un montage simple relatif aux phénomènes de réflexion ; montage appelé également de Bragg-Brentano [12].

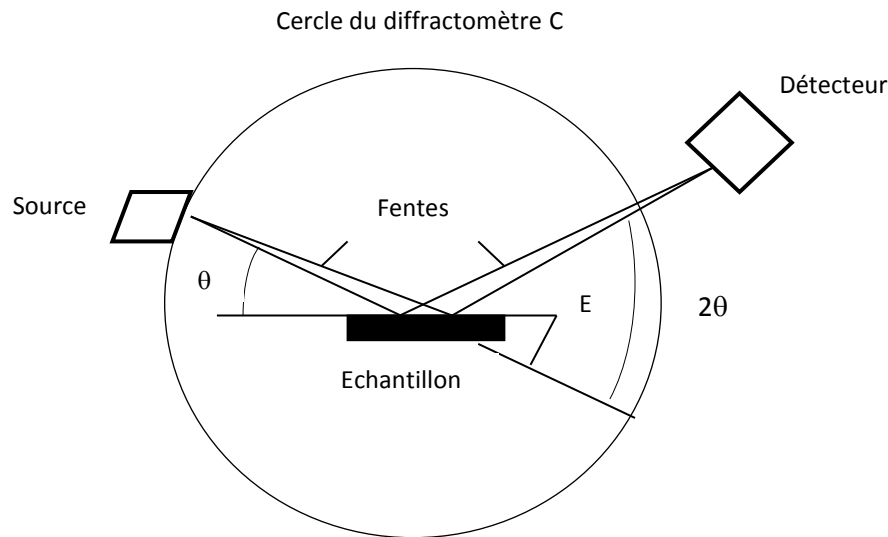


Figure I.9: Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (C) et tourne autour de cet axe avec une vitesse ω réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double, 2ω . Pour un angle d'incidence nul, S, F et C sont alignés. On réalise alors un balayage (θ , 2θ).

Lorsque l'angle d'incidence θ correspond à un angle de Bragg pour la longueur d'onde fixée, on enregistre un pic de diffraction dont on mesure l'intensité. La méthode des poudres fournit une liste des couples (θ , I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle θ en distance interréticulaire:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{loi de Bragg}) \quad (\text{I.3})$$

Cependant, on registre dans le plan du spectromètre toutes les réflexions sélectives correspondant à des nœuds du réseau réciproque contenus dans la sphère centrée à l'origine O

du réseau et de rayon $2/\lambda$, c'est-à-dire correspondant à des équidistances entre plans de l'espace direct supérieures à $2/\lambda$. La sphère de centre O et de rayon $2/\lambda$ est appelée sphère de résolution.

I.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. On distingue trois domaines infrarouge :

- Le proche infrarouge : $15000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$
- Le moyen infrarouge : $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$
- L'infrarouge lointain : $400 - 10 \text{ cm}^{-1}$

Sous l'effet d'un rayonnement électromagnétique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon des mouvements de différents types. Ces vibrations impliquent une variation du moment dipolaire de la molécule et créent un champ électromagnétique périodique qui absorbe la radiation électromagnétique de même fréquence. L'intensité d'absorption est proportionnelle au carré de la vitesse de variation du moment dipolaire. Les fréquences d'absorption correspondent aux fréquences des vibrations moléculaires.

Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Pour un groupement chimique donné, les vibrations sont classées en vibrations d'élongation, notées « γ », et de déformation notées « δ ». Elles correspondent, respectivement, à des vibrations de longueur et des angles de liaisons.

Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectroscopie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides, cristallisés comme amorphes, aux liquides et aux gaz.

Les différents types de vibration dus à la spectroscopie IR sont présentés sur la figure I.10.

1) Déformation d'une liaison

Elongation d'une liaison

Vibration de valence - d'élongation -
(stretching)



Elongation de deux liaisons de même type

Vibration de valence - d'élongation -
(stretching) symétrique



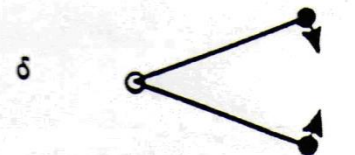
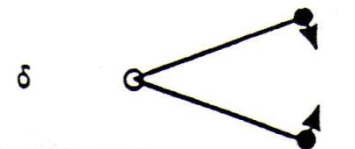
Vibration de valence - d'élongation -
(stretching) antisymétrique



2) Déformation d'un angle

Vibration de déformation (bending)
est utilisée lorsque la structure du groupe
est simple sinon on utilise les no enclatures
suivantes :

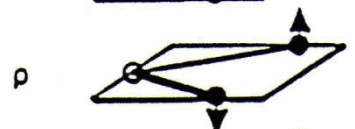
Vibration de cisaillement dans le plan
(scissors)



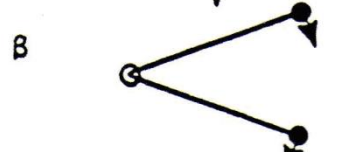
Vibration de balancement hors du plan
(wagging)



Vibration de torsion hors du plan
(twisting)



Vibration de rotation dans le plan
(rocking)



3) Déformation d'un cycle

Respiration du cycle
(breathing)

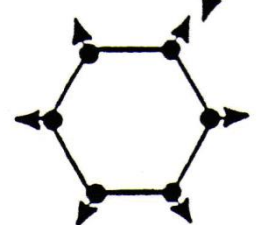


Figure I.10: Différents types de vibration d'après la spectroscopie IR

La théorie esquissée s'applique difficilement aux argiles car leur maille cristalline est à la fois trop complexe et contient trop de défauts. En conséquence, on étudie surtout le comportement de groupes fonctionnels considérés comme approximativement indépendants du squelette cristallin du minéral. Ces groupes sont en quelque sorte une « sonde spectroscopique infrarouge locale de la structure ». On utilise surtout les OH⁻ structuraux mais aussi des ions ou molécules présents dans l'espace interfoliaire. Par ailleurs, toutes les autres liaisons existantes dans la structure sont à l'origine de bandes d'absorption qui peuvent souvent être attribuées empiriquement, par comparaison.

D'une façon générale, les caractéristiques de vibrations des argiles sont séparées en deux groupes [13]. Le premier groupe correspond aux bandes de vibrations d'élongation des hydroxyles, -OH, entre 3750 et 3400 cm⁻¹. Le second groupe de vibrations est associé au réseau aluminosilicate, entre 1300 et 600 cm⁻¹. Ce dernier se décompose en mode d'élongations, entre 1300-1000 cm⁻¹, et en mode de déformations, entre 800-600 cm⁻¹. Nous avons représenté dans le tableau I.1., les nombres d'ondes relatifs aux fréquences de vibration d'une halloysite, traitée thermiquement à différentes températures [14].

Tableau I.1: Nombres d'onde (cm⁻¹) de bandes IR d'une halloysite traitée thermiquement

110°C	200°C	400°C	600°C	800°C	1000°C
3695	3696	3695			
	3663				
3622	3621	3623			
3523	3523				
3458	3460	3475	3460	3476	3460
1631	1631	1631	1641	1641	1640
1087	1087	1087	1087	1087	1095
1034	1045	1037			
911	912	912			
798	796	792	800	797	800
751	751	753			
675	685	688			
660	660	665	600	600	598
534	541	538			
468	468	468	456	467	468
433	435	435			

Le diagramme correspondant à l'échantillon traité à 110 °C montre deux bandes centrées à 3695 et 3622 cm^{-1} , dues aux vibrations d'élongation des hydroxyles, $-\text{OH}$, caractéristiques des minéraux argileux de type kaolin [15]. La bande à 3695 cm^{-1} est due aux groupes hydroxyles de la surface interne (Figure I.11.). Des bandes à 3669 et 3652 cm^{-1} ont également été attribuées à ce type de groupe [16,17]. La bande à 3622 cm^{-1} appartient aux hydroxyles internes, situés dans le plan qui sépare les couches tétraédrique et octaédrique (Figure I.11.). Deux larges bandes situées entre 3523 et 3458 cm^{-1} ont été attribuées aux $-\text{OH}$ associés à H_2O [18].

D'après Pampuch et Blaszcak [19] et Stubican et Roy [20], les bandes à 1087 et 1034 cm^{-1} sont dues à la vibration d'élongation antisymétrique des liaisons siloxanes, $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$. La bande à 911 cm^{-1} est la conséquence d'une vibration de déformation de $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ [20], tandis que les bandes à 798 et 751 cm^{-1} ont été attribuées aux élongations des liaisons $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ et $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$, respectivement [21].

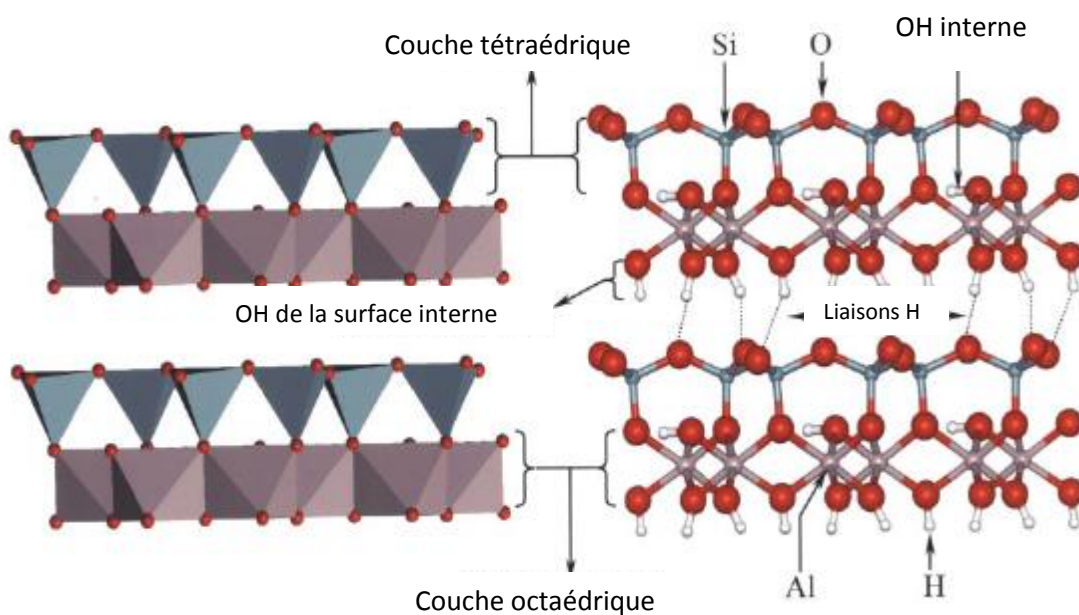


Figure I.11: Type de liaisons existant dans un minéral argileux de type 1 :1 [22].

- Dispositif utilisé

L'appareil utilisé est constitué principalement d'une source émettant un faisceau infrarouge, un interféromètre de Michelson (permettant de moduler les longueurs d'onde du faisceau) et d'un détecteur (Figure I.12.).

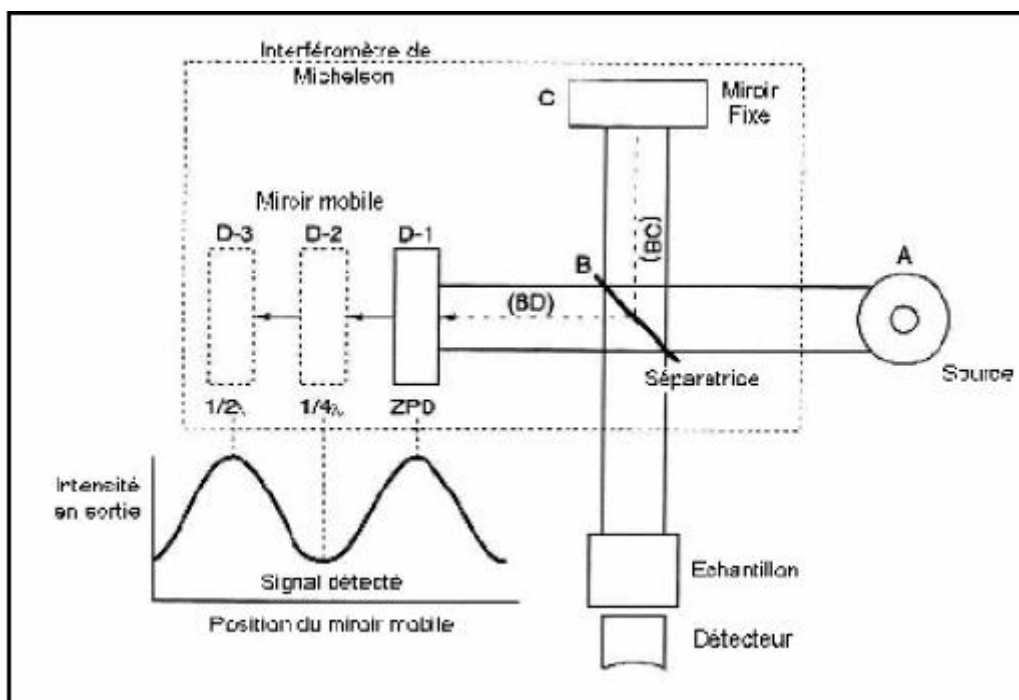


Figure I.12: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le principe consiste à envoyer un rayonnement infrarouge sur l'échantillon, qui va en absorber une partie. Ceci va entraîner une diminution de l'intensité transmise ou réfléchiée pour les longueurs d'ondes auxquelles le matériau absorbe. Les résultats sont présents sous forme d'un spectre infrarouge. Le domaine infrarouge étudié situé en nombre d'onde entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , est le domaine de vibration des molécules. Les bandes du spectre obtenu correspondent aux différents modes vibrationnels des groupements chimiques (élongations et déformations). Le spectre permet de déduire le type de groupement chimique (longueur d'onde) et leur concentration qui est liée à l'intensité de l'absorption. Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre, tout se fait sous pression atmosphérique. L'appareil utilisé dans le cadre de cette étude est un Nexus NICOLET, de type ATR multi-réflexions, associé au logiciel EZ OMNIC.

I.4. SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE

L'absorption de la lumière visible ou ultraviolette par une molécule organique implique des changements dans les niveaux d'énergie électroniques à l'intérieur de la molécule. Le spectre d'absorption électronique est un terme général qui couvre les régions visibles et/ou ultraviolettes, à partir de 190 nm jusqu'à 800 nm [23].

Un faisceau de lumière, de longueur d'onde donnée, traverse la solution à analyser. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, nous pouvons déduire la

concentration de la substance absorbante. La spectrophotométrie est régie par deux lois qui sont exprimées en une seule relation : La loi de *BEER LAMBERT* [24].

La loi de *LAMBERT* affirme que l'absorbance d'un échantillon est proportionnelle à la longueur du chemin optique, l , tandis que la loi de *BEER* établit la relation entre l'absorbance et la concentration de la substance. La combinaison entre ces deux lois donne ce qu'on appelle la loi de *Beer-Lambert* :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{I.4})$$

Où :

I : intensité de lumière sortante,

I_0 : intensité de lumière entrante,

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) ou spécifique ($\text{l} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$),

l : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm),

C : concentration du soluté à analyser dans la solution (mol/l).

Cette loi signifie que la proportion de la lumière absorbée ne dépend pas de l'intensité incidente mais du nombre total de molécules ou d'ions absorbants, rencontrés par la lumière. Le coefficient d'extinction, ε , dépend de la nature du corps dissous, de la longueur d'onde et de la température, mais il est indépendant de la concentration.

- Spectrophotomètre UV/Visible

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties : la source, le système dispersif (combiné à un monochromateur) et le détecteur. Celles-ci peuvent se présenter séparément, ce qui permet de construire le système adapté à l'application à laquelle on le destine, mais peuvent également être intégrées dans un même instrument, pour les appareils d'analyse chimique. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique, avant ou après le système dispersif (figure I.13). Nombre de réalisations instrumentales informatisées permettent de traiter les spectres.

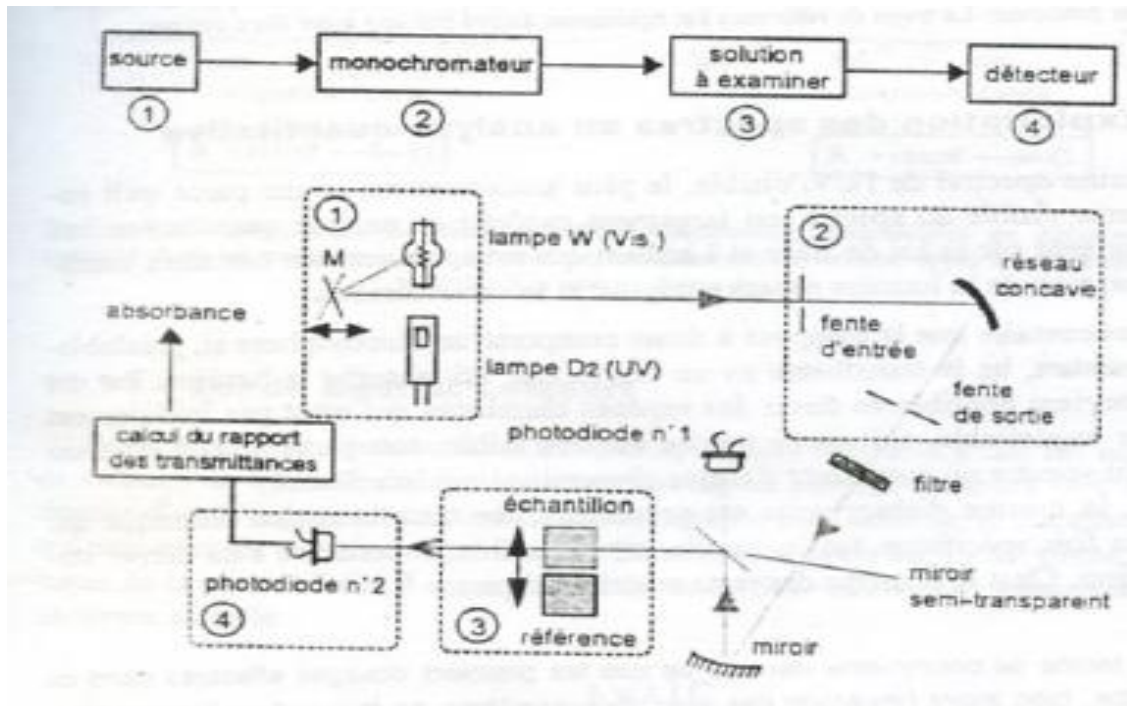


Figure I.13 : Schéma optique du spectrophotomètre simple faisceau

I.5. ADSORPTION

I.5.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les atomes d'un corps se fixent à la surface d'une autre substance généralement solide.

Elle est définie comme étant un enrichissement d'un constituant ou une augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) au voisinage d'une interface. Le solide sur lequel l'adsorption a lieu est appelé adsorbant et le fluide qui va s'adsorber l'adsorbat. L'adsorption est un phénomène physico-chimique qui se traduit par une modification de concentration à l'interface de surface de deux phases non miscibles [25].

Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celles où elles constituent des mélanges [26].

L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et encore si la taille des grains est d'autant plus faible, l'adsorption est phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface [27]. Toute adsorption entraîne une diminution de l'énergie du système et est exothermique [28].

I.5.2. Principe

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide, ce phénomène est utilisé pour récupérer les molécules indésirables de fluide (liquide ou gazeux) dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules, de liaisons de Van der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité avec des énergies d'interaction entre 5 et 40 kJ/mol) [29].

I.5.3. Applications de l'adsorption [30,31]

Les applications sont multiples. On cite à titre d'exemple :

- ✓ le traitement des eaux potables sur lit de charbon actif granulaire pour enlever les gouttes et odeurs résiduelles ;
- ✓ la décoloration des liquides de sucrerie pour obtenir un sucre blanc ;
- ✓ la décoloration des huiles, graisses et cires minérales, végétales ou animales ;
- ✓ l'élimination de polluant dans les eaux résiduaires industrielles ou alimentaires ;
- ✓ purification de divers produits pétroliers ;
- ✓ élimination des métaux lourds.

I.5.4. Mode d'adsorption [27]

Deux types de forces sont responsables des interactions qui peuvent s'établir entre le solide adsorbant et le fluide adsorbable et conduisent traditionnellement à distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.5.4.1. Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mole du type : forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température. En physisorption, la structure des molécules adsorbées ne subit aucune modification notable par rapport à l'état liquide ou gazeux.

L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés d'avec les solvants. C'est enfin la

seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments.

I.5.4.2. Adsorption chimique

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mole). On parle alors d'absorption chimique ou chimisorption. L'adsorption chimique s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche monomoléculaire. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique.

I.5.5. Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

1- Surface spécifique [32]

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle comprend la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois des mésopores et des macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne est uniquement la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte que sur la surface externe.

2- Porosité [33]

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.

3- Polarité [33]

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbon actifs, polymères poreux). Elle est par contre insignifiante avec les adsorbants polaires très hydrophiles (gel de silice, alumine...).

4- pH [33]

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides.

5- Nature de l'adsorbat [34]

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, aussi : les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.

L'introduction dans les composés du groupe hydroxyle abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption.

6- Température [35]

L'adsorption est un processus exothermique et son déroulement doit être favorisé par l'abaissement de la température.

I.5.6. Isotherme d'adsorption [36]

La fixation d'une substance par un matériau argileux peut être obtenue par une simple adsorption, un échange ionique ou bien les deux phénomènes en même temps. La méthode d'adsorption consiste à mélanger une masse d'argile **m** à un volume **V** de solution de colorant de concentration **C_i**, dans un récipient fermé, sous agitation, à température constante proche de la température ambiante. Après un temps d'équilibre, la solution est séparée du solide par centrifugation et la concentration du surnageant **C_e** (concentration à l'équilibre dans la solution) est déterminée par absorbance UV. La différence entre la concentration initiale, **C_i**, et la concentration d'équilibre, **C_e**, permet de déterminer la concentration de colorant adsorbée par masse d'argile, **C_s**, en utilisant la relation suivante :

$$C_s = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (I.5)$$

L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé (C_s) en fonction de la concentration d'adsorbant à l'équilibre C_e . Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S (Figure I. 14) suivant la classification de Giles.

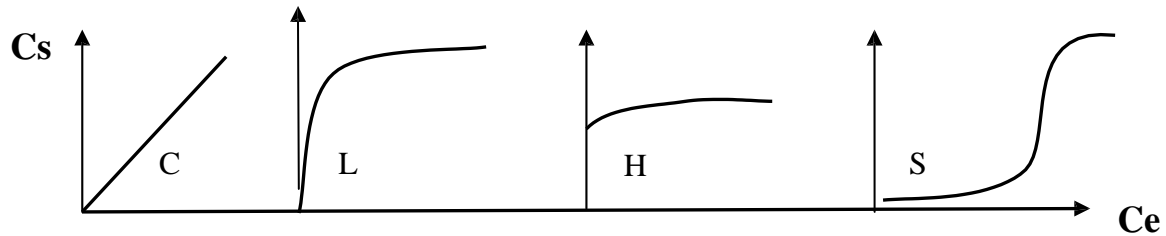


Figure I.14: Classification des isothermes d'adsorption de Giles

I.5.7. Cinétique d'adsorption [37]

L'ensemble de la littérature sur le sujet ne considère que la sorption à l'interface liquide/solide, avec une réaction localisée dans des pores (adsorbants, échangeurs d'ions, Catalyseurs, ...), comprend cinétiquement trois étapes importantes, si on exclut le Transport du soluté au sein de la solution notamment quand le système est agité :

- la diffusion à travers le film entourant les particules solides d'adsorbant, appelée encore « diffusion externe »,
- la diffusion dans les pores de l'adsorbant, dite « diffusion intra-particulaire »,
- la réaction d'adsorption (et de désorption) proprement dite « réaction de surface ».

Une (ou plusieurs) de ces étapes peut être cinétiquement déterminante (ou limitante). La réaction de surface étant également une étape rapide, certains auteurs (ex. : Mc KAY, 1998 ; COOK *et al.*, 2001) considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

La désorption, quand elle a lieu significativement (KL faible, $n > 1$), présente les mêmes étapes dans l'ordre inverse.

I.6. VERT MALACHITE

I.6.1. Colorants [38]

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour ses vêtements, pour sa nourriture et pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque.

Il est connu que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière, et, d'autre part elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées). Ce qui se traduit par des transitions des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration d'une part, à une conjugaison très étendue, et, d'autre part, à plusieurs insaturations qui contribuent hautement à sont l'intensité appelées: chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe.

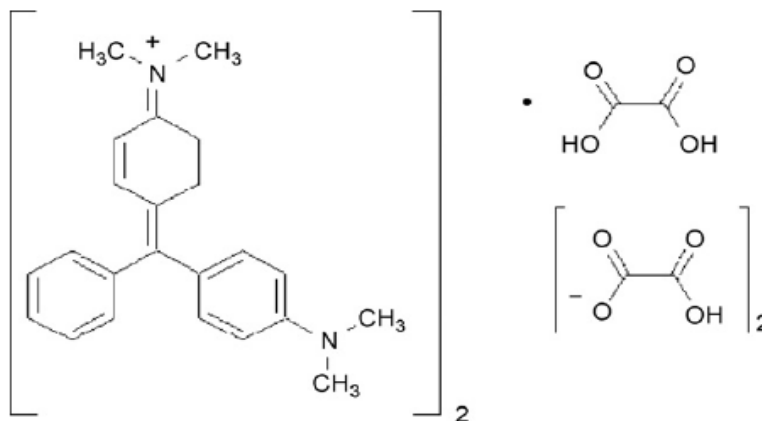
I.6.2. Définition

Le nom de « Vert Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite, qui est également appelée vert d'aniline ou vert de diamant B [39].

I.6.3. Propriétés de vert malachite

Formule chimique: $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ [40]

Structure chimique du vert malachite [40]:



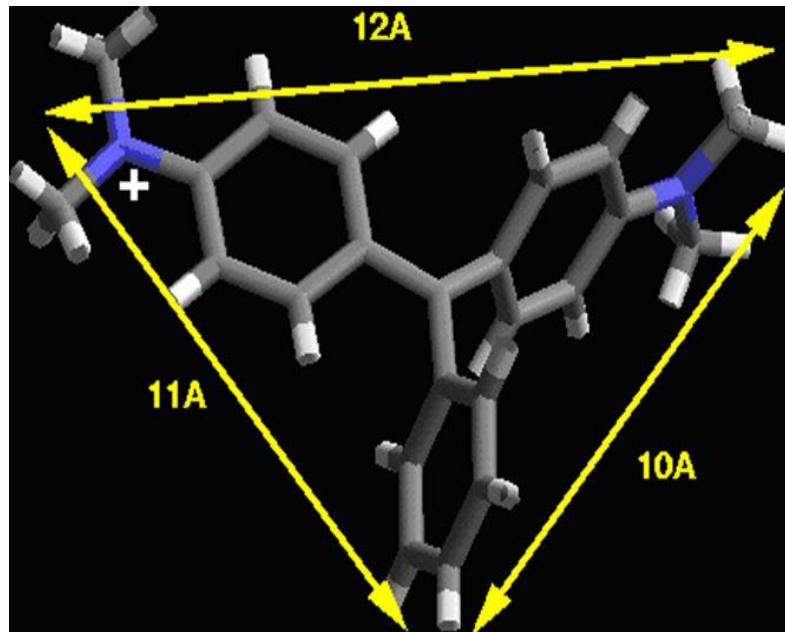
Nomenclature : triphénylméthane diamine.

Masse moléculaire : 927,00 g/mol.

Apparence : cristaux vert foncé

Goût : La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer

Structure moléculaire du vert malachite [41]:



pH : Le vert Malachite possède deux zones de virages, un en milieu très acide et un en milieu très basique (pK_{a1} : 1,3, pK_{a2} : environ 12,5)

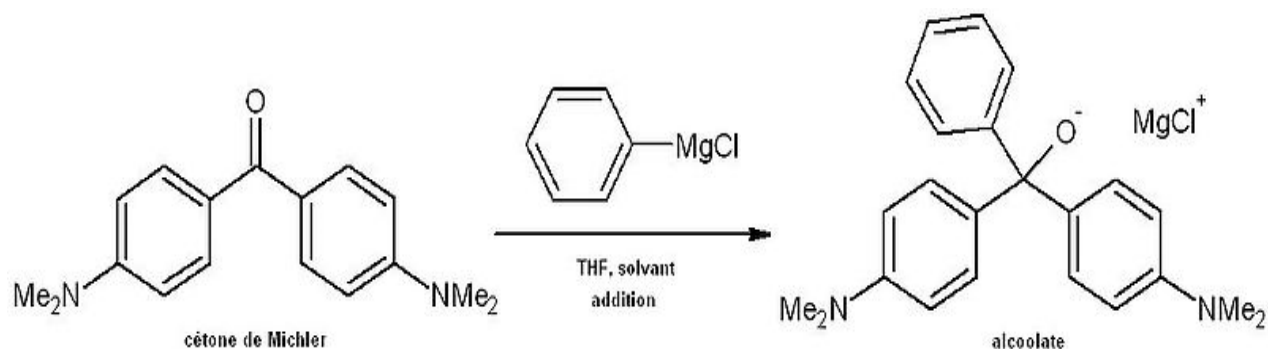
Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.

Tableau I.2: couleur du vert malachite en fonction du pH

Couleur du vert de malachite	forme acide jaune	forme classique bleu-vert	forme basique incolore
zone de virage de Ph	0,2 - 1,8	11,5 – 13,2	> 13,2

I.6.4. Synthèse de vert malachite [42]

L'addition du réactif de Grignard (chlorure de phényle magnésium C_6H_5MgCl) sur la cétone de Michler (ou 4,4 -bis (diméthylamino)-benzophénone (Me_2NPh) $2CO$) conduit à l'obtention d'un alcoolate tertiaire intermédiaire.



Dans un second temps, une hydrolyse en milieu acide fort (HCl 1N) conduit à l'alcool tertiaire intermédiaire. Ce dernier se déshydrate spontanément au sein du mélange réactionnel formant le carbocation stable, soluble dans le l'eau. Le vert de Malachite est stabilisé par mésomérie.

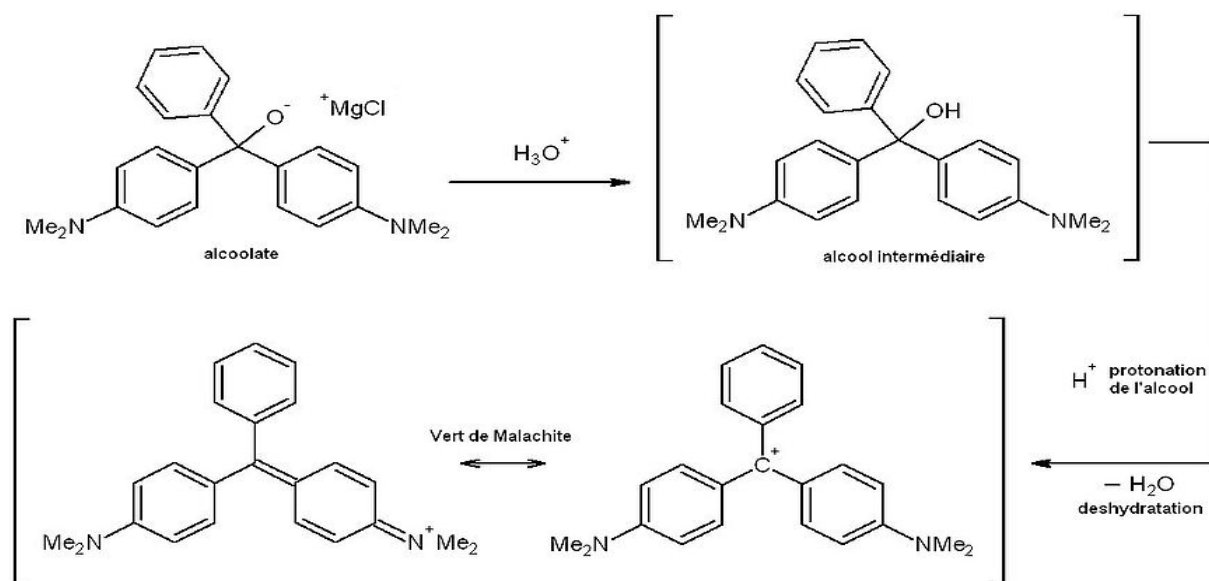


Figure I.15: Mécanisme de synthèse du vert malachite

I.6.5. Utilisation

- ❖ Le vert malachite est le colorant le plus couramment utilisé pour la teinture du coton, la soie, le papier, le cuir, la laine, le jute et aussi dans la fabrication de peintures, encres d'imprimerie et les distilleries. Il a été largement utilisé partout dans le monde comme

fongicide et ectoparasiticide, dans l'aquaculture et la pêche depuis 1936 pour soigner les infections bactériennes dans les poissons et les œufs de poissons [43,44]. Il est aussi utilisé comme :

- ❖ antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [45];
- ❖ agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [46] ;
- ❖ désinfectant médical [46] ;
- ❖ indicateur coloré de pH en chimie ;
- ❖ La solution aqueuse du vert Malachite à un goût légèrement amer. Une bonne manière d'enlever la teinture des dents est de les rincer avec une solution d'éthanol.

I.6.6. Utilisation et Toxicité

En 1992, au Canada, il a été montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite et le composé a été répertorié en classe II. Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au niveau du foie. Cependant, en raison de la facilité de sa préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture. En 2005, des anguilles et des poissons importés de Chine ont été trouvés à Hong Kong avec des traces de ce produit chimique. Le colorant, qui est libéré en milieu aquatique sans traitement, inhibe le développement des animaux et des plantes aquatiques par le blocage de pénétration de la lumière du soleil [47].

- Sa consommation par voie orale est dangereuse, il cause des effets néfastes dans le foie, les branchies, rein, intestin, les gonades et de l'hypophyse cellules gonadotropes et réduit la fertilité. Il est dangereux et cancérigène à cause de la présence d'azote dans sa structure [45].

- Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il cause le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [45].

- Le contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [46].

- Il a des propriétés qui font qu'il est difficile de l'éliminer des solutions aqueuses [47].

I.7. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions et de propriétés structurale et texturale de minéraux argileux, particulièrement ceux de type 1:1. Dans cet ordre d'idées, nous avons suggéré plusieurs techniques afin de caractériser notre matériau, une halloysite connue sous la dénomination de DD3 (Djebel Debbagh n°3). Parmi celles-ci nous utiliserons, entre autres, la diffraction des rayons X, MEB, FTIR ...

Une fois l'argile caractérisée, nous tenterons de l'intercaler par des acétates. L'intercalation sera suivie par DRX, FTIR et MEB. Les produits de l'intercalation ainsi que l'argile de référence seront utilisés dans l'élimination de vert malachite à partir de solution aqueuse. Le travail entrepris consistera en une étude cinétique, une modélisation des isothermes ainsi qu'une étude thermodynamique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Morel, Les Sols cultivés, Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris (1989).
- [2] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogies des argiles 1-2, Masson, Paris (1982).
- [3] A. Baron, A. Bernard, F.X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, I. Voïnovitch, L'analyse minéralogique des sols argileux .Ed .Eyrolles Paris (1971).
- [4] F.E. Bear, J. Jackson, in chemistry of the soil, litton Educational publishing, Inc. Ed. (1964).
- [5] C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Eds. Septima, (1982).
- [6] J. Lemaitre, A.J. Léonard, B. Delmon, Bull. Mineral, 105 (1982) 501.
- [7] D.N. Hinckley, Proc. 11th National Conference on clays and clay mineralogist, Ottawa (1962) 229.
- [8] M. Gartioli, M. Belloto, A. Guatieri, A. Pavese, clays and clay miner, 43 (1995) 438.
- [9] B. Tchoubar, A. Plançon, J.B. Brahim, C. Clinard, C. Sow, Bull. minéralogie, 105 (1982) 477.
- [10] F. Boucher, Formation permanente: diffraction par les matériaux polycristallins, Nantes (1999).
- [11] A.J.C. Wilson, Introductory tables for crystallography, C, Mathematical, Physical and chemical tables, 2nd Ed ,JUCR, Kluwer, Dordrecht:IUCr/ Kluwer (1992).
- [12] R. Ouahas, Eléments de radiocristallographie, OPU, Alger (1984).
- [13] V.C. Farmer, The infrared Spectra of minerals, Mineralogical Society, London (1974) 331.
- [14] F. Del Rey–Bueno, J. Romero-Carballo, E. Villafranca-Sanchez, A. Garcia-Rodriguez, E. M. Sebastian-pardo, Materials Chemistry and physics, 21 (1989) 67.
- [15] H. Hayashi, K. Oinuma, Clay Science, 1(6) (1963) 8.
- [16] C.A. Hess, V.R. Saunders, J. Phys. Chem., 96 (1992) 4367.
- [17] D.R. Collins, C.R.A. Catlow, Acta Crystallogr., B47 (1991) 678.
- [18] E. Srasra, F. Bergaya, J.J. Fripiat, Clays and Clay Mineralogist, 42 (1994) 237.
- [19] R. Pampuch, K. Blaszcak, P.A. Nauk, O. Krakowie, P.K. Nauk, Tech. Ceram., 3 (1964) 5.
- [20] V. Stubican , R. Roy, American Mineralogist 46 (1961) 32.
- [21] Z. Maksimovic, J.L. White, Proc. Int. Clay Conf., 1972 (1973) 61.

- [22] D.L. Bish, Clay Mineralogist 41 (1993) 738.
- [23] W. Kemp, « Qualitative organic analysis: spectrochemical techniques », 2nd Ed, McGraw Hill book company, United Kingdom, 1986.
- [24] G. Charlot, « dosages absorptiométriques des éléments minéraux », 3^{ème} Ed., 1978, MASSON, Paris.
- [25] R. Papin, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [26] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [27] N. Benchida, étude des propriétés adsorptives de l'argile DD3. Influence de l'acidité du milieu, mémoire de la fin d'études, 2003-2004.
- [28] M. Goyal, S. Singh and Roop C. Bansal, Journal of Carbon Science, 5 (2004) 170.
- [29] M. Termoul, préparation d'un charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption du bleu du méthylène, phénole et 4-chlophenol, mémoire de magister, Mostaganem 2006.
- [30] K. Larbi et Y. Djilali, étude de l'adsorption de la safranine et le verte malachite par une plante saharienne, mémoire du fin d'étude, Mostaganem, 2003-2004.
- [31] J. Reungoat, Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithe et oxydation par l'ozone, application au traitement d'effluents aqueux industriels, thèse de doctorat, université Toulouse.
- [32] E. Errais, réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, université de Strasbourg (2011).
- [33] S. Bendou Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2009).
- [34] Opération technique- transfert de matière.
- [35] K. Charradi, Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques : Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxyles doubles lamellaires, thèse de doctorat, université Carthage, Grenoble.
- [36] F. Al Mardini, Etude de l'adsorption du pesticide bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles, thèse de doctorat, 2008, Université de Poitiers.
- [37] B. Oualid, Contribution de méthodes destructives (photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse, mémoire de magister, 2005, Université de Constantine.
- [38] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Journal of Hazardous Materials 159 (2008) 574.

- [39] K. Porkodi, K. Vasanth Kumarb, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 311.
- [40] E. Castellini, R. Andreoli, G. Malavasi, A. Deflocculant, *Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 31.
- [41] C. Akmil-Başar, Y. Önal, T. Kılıçer, D. Eren, *J. Hazard.Mater.* 127 (2005) 73.
- [42] A. martin, J.L. George, *traité des matériaux : caractérisation expérimentale des matériaux*, II tome 3.
- [43] C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842.
- [44] E. Bulut, M. Özacar, İ. Ayhan Şengil, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234.
- [45] R. Ahmad, R. Kumar, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 1032.
- [46] S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35.
- [47] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 848.

CHAPITRE II

INTERCALATION DE L'HALLOYSITE PAR DES ACETATES

II.1. INTRODUCTION

L'halloysite de Djebel Debbagh, DD3, a subi une caractérisation physicochimique par diffraction des rayons X, FTIR, par détermination de la composition chimique, de la morphologie et de la taille des cristallites. La détermination de ces propriétés physicochimiques a nécessité l'association de plusieurs techniques.

Le matériau a été par la suite intercalé par des acétates. Nous nous sommes particulièrement intéressés à la nature des cations associés à l'anion acétate, soit Na^+ , NH_4^+ et Pb^{2+} . Les produits de l'intercalation ont été caractérisés à travers la détermination de leur surface spécifique par la méthode de SEAR, MEB, DRX et FTIR.

II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE

II.2.1. Composition chimique

Le DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3) est une argile de couleur grise, onctueuse au toucher, utilisée essentiellement pour la fabrication de produits céramiques traditionnels et de briques réfractaires. Sa composition chimique, déterminée par fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

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

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

*P. F. : Perte au feu

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

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

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 agitée pendant 48 heures. 5 lavages successifs à l'eau distillée sont effectués, suivis par un séchage à 80 °C pendant 24 heures. 1g d'argile échangé au baryum est suspendu dans 10 ml d'eau distillée et agité pendant 48 heures, puis complété jusqu'à 40 ml avec l'eau distillée. Un dosage conductimétrique avec une solution de sulfate de magnésium 0,02 M est effectué afin de déterminer la C.E.C. La variation du volume de sulfate de magnésium versé en fonction de la conductivité est représentée sur la figure II.1.

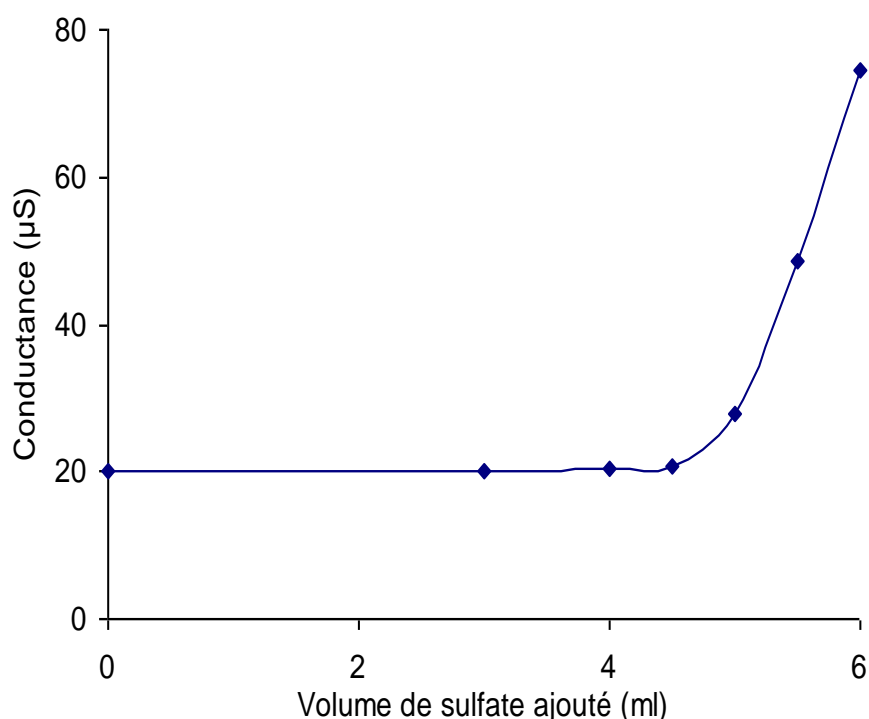


Figure II.1: Dosage conductimétrique de l'halloysite de référence

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

II.2.3. Analyse minéralogique

L'identification minéralogique de l'argile a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Philips PW 1830, utilisant la radiation $\text{CuK}\alpha$, de longueur d'onde $\lambda = 1,540660 \text{ \AA}$. Les résultats sont représentés dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Pics caractéristiques de l'argile DD3

Distance Interréticulaire (Å)	Intensité relative (%)	Angle de diffraction (2Theta)	hauteur de pics (counts/s)	Background (counts/s)	Tip Width (2Theta)	Significance
10,04219	73,71	8,79831	159,92	103,44	0,64000	4,52
7,24827	13,96	12,20078	30,29	78,75	0,64000	0,87
4,98909	9,50	17,76319	20,62	61,96	0,24000	0,82
4,73741	31,02	18,71513	67,30	74,02	0,16000	0,76
4,45673	100,00	19,90540	216,96	90,22	0,20000	1,45
4,36132	81,91	20,34547	177,71	96,03	0,20000	0,84
3,60602	21,72	24,66790	47,13	100,28	0,64000	0,70
3,36256	24,64	26,48527	53,45	89,02	0,48000	0,66
2,98957	43,61	29,88205	94,61	65,01	0,16000	1,09
2,57343	35,90	34,83352	77,90	62,77	0,32000	1,04
2,38119	35,07	37,74763	76,09	73,24	0,24000	0,63
2,29382	22,37	39,24325	48,54	78,61	0,40000	1,03
1,90301	11,54	47,75340	25,05	61,05	0,64000	0,66
1,81346	0,00	50,27058	0,00	55,50	0,24000	0,61
1,74809	6,28	52,28965	13,62	54,78	0,48000	0,65
1,55556	13,38	59,36307	29,03	60,04	0,06000	0,65
1,49104	18,11	62,20958	39,30	70,46	0,24000	0,70

Les données de l'argile brute révèlent la présence de pics de différentes intensités. Les pics de forte intensité, correspondant à des distances interréticulaires de 10,0422 Å et 4,4567 Å sont relatifs à l'halloysite, confirmant la nature halloysitique de notre argile. En plus de ces principales réflexions attribuées à l'halloysite, les pics caractéristiques de quartz (4,36132 Å et 3,3626 Å) et de calcite (2,9896 Å et 2,2938 Å) sont également observés. Ceci confirme la suggestion faite lors de la détermination de la composition chimique, concernant le quartz.

II.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de DD3 a été réalisée sur un microscope de type JEOL, JSM-6360, avec un agrandissement de 30000 et 50000 fois (figures II.2 et II.3, respectivement). Les particules argileuses se présentent sous la forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5 μm de longueur et de 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 [1, 2]. La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de choix, dès lors qu'il s'agit de distinguer entre une halloysite et une kaolinite. Les particules de cette dernière se présentent, en effet, sous la forme de plaquettes hexagonales, voire allongées, parfois réduites à des losanges.

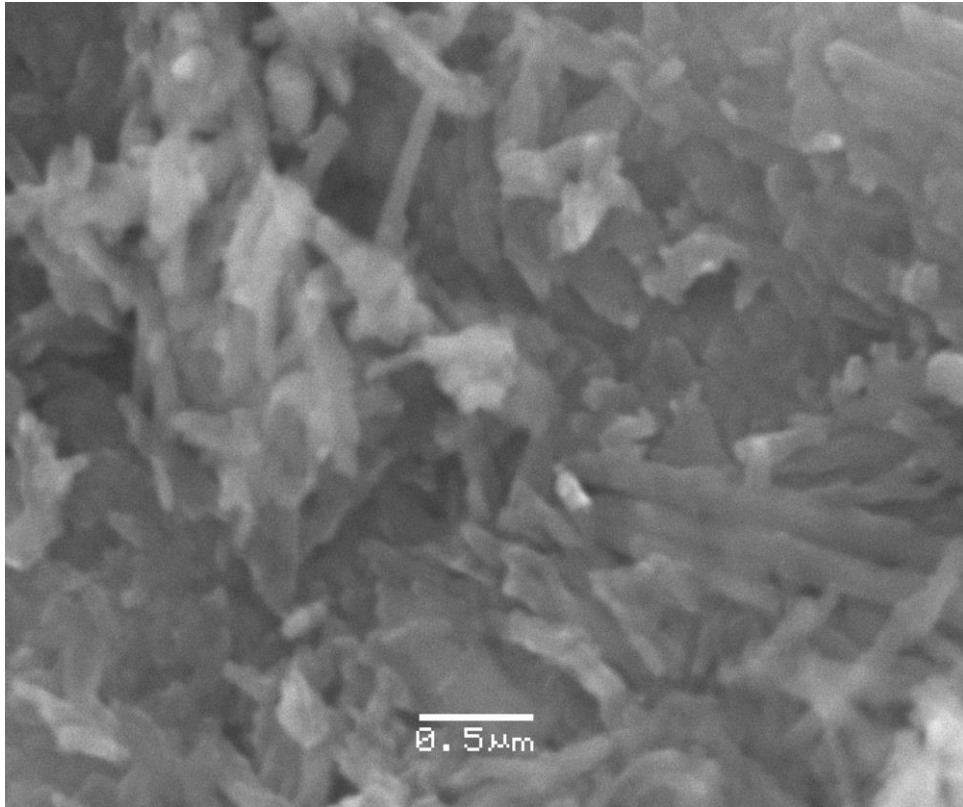


Figure II.2 : Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 30000 fois

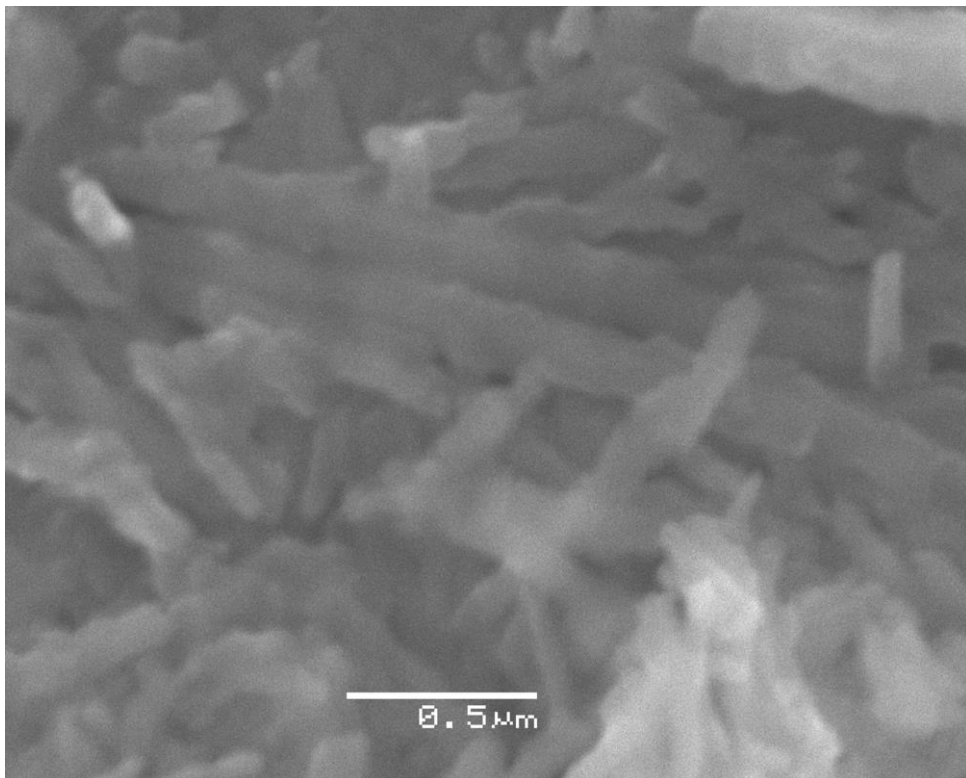


Figure II.3 : Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 50000 fois

II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier

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

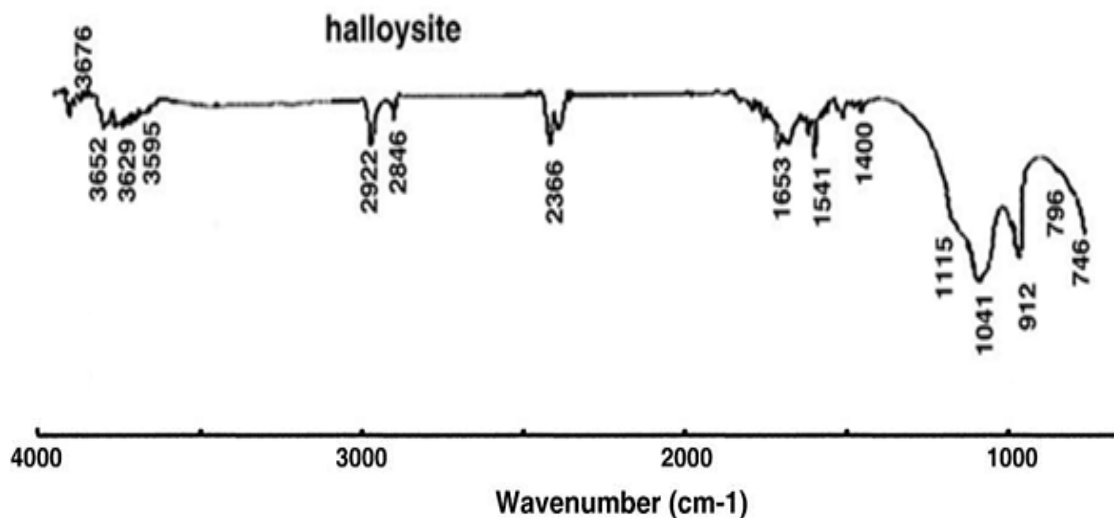


Figure II.4: Spectre FTIR de l'halloysite de référence

La figure II.4 met en évidence trois bandes dans la région spectrale $3700\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$, caractéristiques d'une halloysite, relatives aux groupements OH. A titre comparatif, la kaolinite, un minéral argileux de la même famille que celle de l'halloysite, présente quatre bandes d'absorption pour les mêmes groupements et dans le même domaine spectral [3]. L'intervalle $800\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ permet également de distinguer entre une halloysite et une kaolinite bien cristallisée. Cette dernière présente deux bandes, à 796 et 746 cm^{-1} , à peu près d'égale intensité, tandis que pour l'halloysite, la bande à 796 cm^{-1} est très réduite, parfois elle se résume à une légère inflexion.

Les trois bandes observées à 3676 , 3652 et 3629 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) des liaisons OH. Les deux premières sont dues aux OH de la surface

interne. Les bandes à 3629 cm^{-1} et 3595 cm^{-1} sont assignées aux OH internes et à l'eau interfoliaire, respectivement (§I.3, figure I.11.) [4].

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

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

II.3. INTERCALATION PAR DES ACETATES

II.3.1. Introduction

La capacité de certains composés organiques ou inorganiques de s'intercaler, dans une kaolinite ou halloysite, a été mise en évidence en 1962 par Wada et Weiss. Des recherches à caractère fondamental ont été menées, par la suite, afin d'augmenter l'écart existant entre deux feuillets élémentaires consécutifs, sans que des applications soient proposées. Les argiles de type 1:1 intercalées 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 [9-11]. Des argiles anioniques ont également été intercalées par l'acide férulique: un composé doté de propriétés antioxydantes, en raison de sa capacité à piéger les radicaux libres, d'où des applications dans les domaines pharmaceutique et cosmétique [12].

L'intercalation de l'halloysite consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structuraux élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes (§I.1.2, Figure I.6), le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuille doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe c (§I.1.2, Figure I.4). Différentes molécules ont été proposées, telles que hydrazine, formamide, acétamide, alkylamine,

acétates de potassium et de césium, urée, diméthylsulfoxyde, n-méthylformamide et tant d'autres [13-16]. Ces molécules ont une caractéristique commune : elles ont soit des groupes carbonyle ou amine. L'introduction de ces groupes, à travers les molécules intercalantes, perturbe les liaisons hydrogènes initialement présentes et conduit à la formation de nouvelles liaisons hydrogènes avec les hydroxyles de la surface interne (§I.3, Figure I.11), de sorte qu'une nanostructure se forme. Nous avons représenté, à titre d'illustration, le modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée (Figure II.5.) [17].

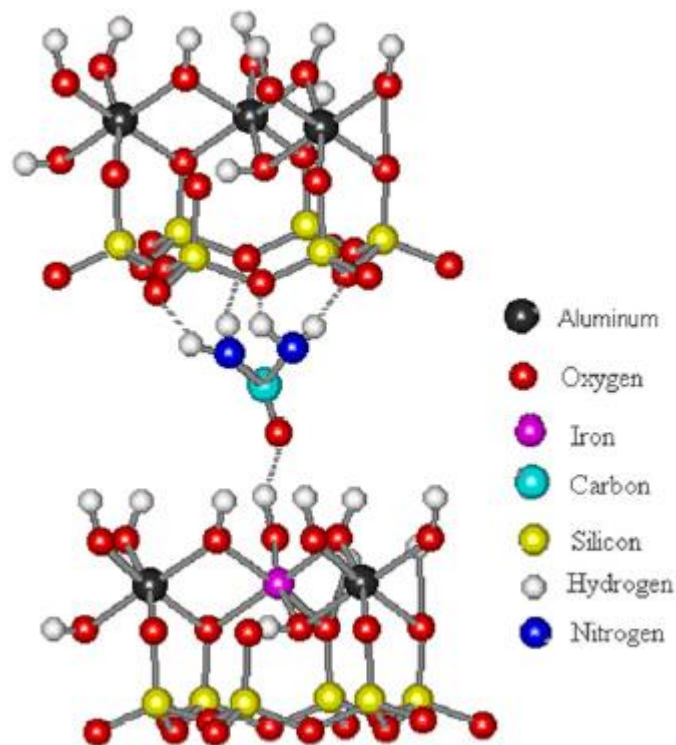


Figure II.5. Modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée

Notre étude est basée sur l'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh par des acétates. Différents paramètres ont été pris en considération, afin d'aboutir à des conditions menant à une intercalation optimale. Nous avons ainsi tenu compte de la nature du cation associé à l'anion acétate : sodium, ammonium et plomb et du temps de contact solide-solution.

II.3.2. Conditions opératoires

L'argile est mise en suspension dans la solution de l'agent intercalant, en tenant compte de l'ensemble des paramètres suscités. Après agitation à température ambiante, la suspension est filtrée et le solide, récupéré, séché dans une étuve à 90 °C, avant de procéder aux différentes analyses. Nous avons regroupé dans le tableau II.3 les conditions opératoires considérées dans cette étude.

Tableau II.3: Conditions opératoires d'intercalation

Echantillon	Masse Halloysite (g)	Formule de l'intercalant	Molarité de la solution (M)	Volume de la solution (ml)	Temps de contact (jours)
D7J	1,5	NaCH ₃ COO	7,2	150	7
D15J					15
D30J					30
DPb15	1,5	Pb(CH ₃ COO) ₂	1,5	150	15
DNH15		NH ₄ CH ₃ COO	6		

II.3.3. Calcul de la surface spécifique par la méthode de SEAR [18]

Cette méthode a été développée par Sear pour déterminer la surface spécifique des argiles. Il s'agit d'une méthode facile à mettre en œuvre qui pourrait éventuellement pallier l'indisponibilité de l'adsorption d'azote à 77 K. Elle donne des résultats assez fiables, comparativement à la méthode BET, comme on le verra par la suite.

a/ Mode opératoire

0,5 g d'argile séchée pendant 2 heures à 250 °C sont mélangés avec 10,0 g de NaCl et acidifiés avec une solution de HCl, 0,1 N, jusqu'à un pH d'environ 3. Le mélange est complété jusqu'à 50,0 ml avec de l'eau distillée. La suspension obtenue est dosée en deux étapes:

1. Un premier dosage avec une solution de NaOH, 0,1 N, jusqu'à atteindre un pH de 4; soit V_0 le volume de soude versé.

2. Un second dosage avec la même solution de NaOH est effectué jusqu'à atteindre un pH de 9; soit V_1 le volume de soude versé.

La surface spécifique, S , de chaque échantillon est calculée d'après la relation suivante :

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 32 (V_1 - V_0) - 25 \quad (\text{II.1})$$

Les résultats relatifs à la méthode de Sear, pour les différents échantillons, sont regroupés dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Surface spécifique d'après Sear des échantillons intercalés

Echantillons	Halloysite		D7J	D15J	D30J	DPb15	DNH15
Surface spécifique (m ² /g)	58	64*	474	612	884	337	113

* déterminée par BET

D'après le tableau II.4, la surface spécifique calculée par la méthode de Sear, pour l'halloysite non intercalée, est en accord avec celle déterminée par BET, l'erreur commise étant inférieure à 10%. Par ailleurs, la surface spécifique augmente considérablement avec le temps de contact, passant de 474 m²/g pour D7J à 884 m²/g pour D30J. De même, la nature du cation associé à l'anion acétate influe sur cette dernière. Pour un temps d'intercalation de 15 jours, la séquence est la suivante : $S_{\text{NaCH}_3\text{COO}} > S_{\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2} > S_{\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}}$.

II.3.4. Analyse par microscopie électronique à balayage

Sachant que D30J présente la plus grande surface, les clichés MEB de ce dernier ont été comparés avec celui de l'halloysite non intercalée (Figures II.6-7a,b).

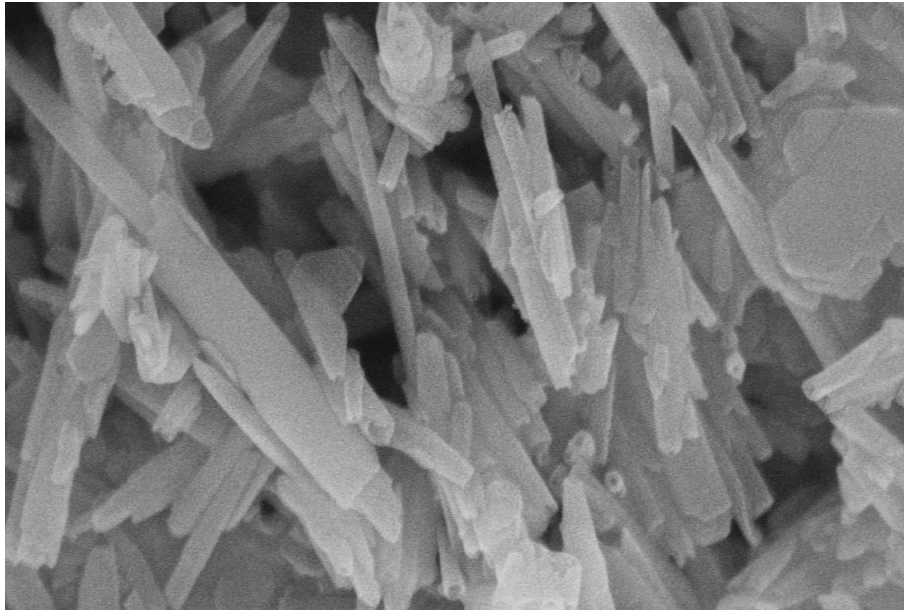


Figure II.6: Cliché MEB de l'halloysite. Agrandissement 50000 fois

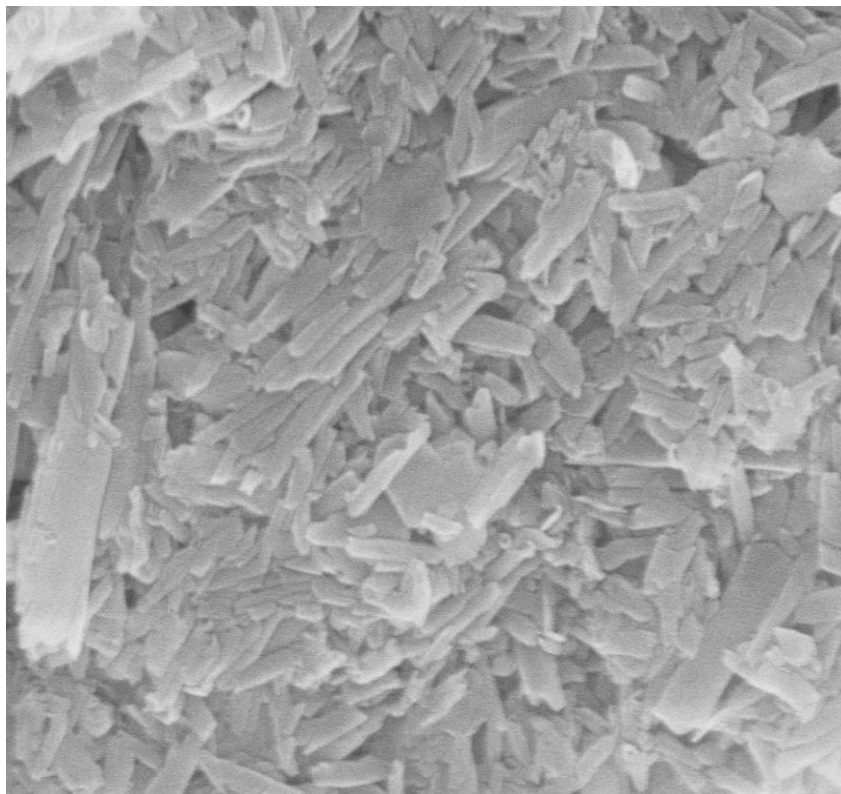


Figure II.7a: Cliché MEB de l'halloysite intercalée avec NaCH_3COO pendant 30 jours. Agrandissement 30000 fois

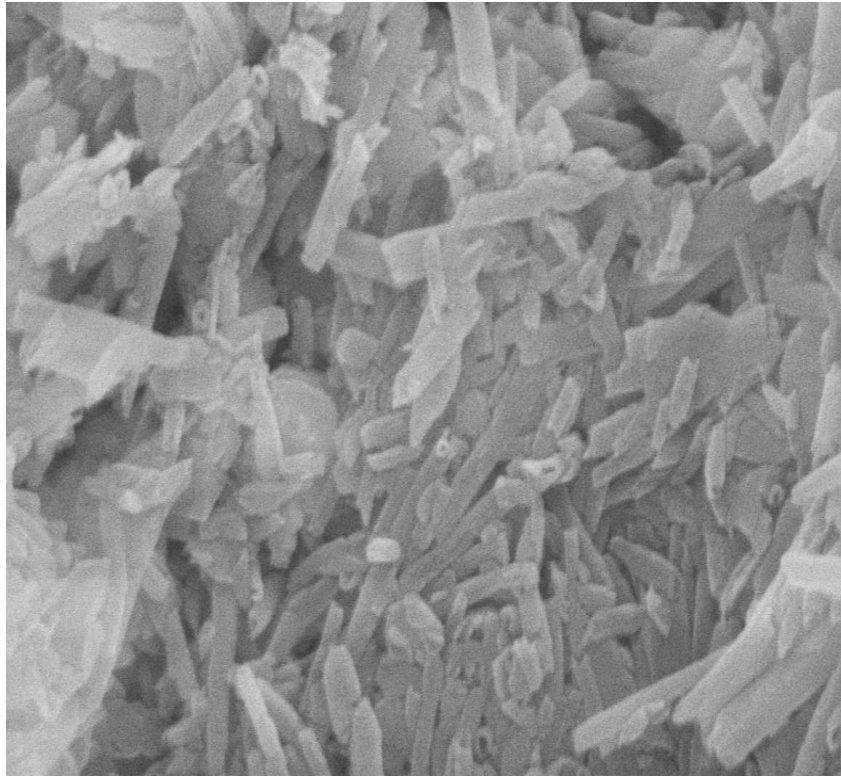


Figure II.7b: Cliché MEB de l'halloysite intercalée avec NaCH_3COO pendant 30 jours. Agrandissement 50000 fois

L'intercalation par l'acétate de sodium a modifié la morphologie des cristallites d'halloysite. Le nombre de feuillets a , en effet, sensiblement augmenté. Cette exfoliation serait la conséquence de l'augmentation de l'espace interfoliaire, laquelle affaiblirait l'interaction entre deux feuillets structurels consécutifs.

II.3.5. Caractérisation par DRX

Les diffractogrammes obtenus sont regroupés dans la figure II.8. Il se produit un déplacement du premier pic vers les faibles valeurs de 2θ , synonyme d'intercalation. L'intercalation de l'halloysite par l'acétate de sodium (D7J, D15J et D30J) accroît l'espacement basal jusqu'à $10,1\text{\AA}$. L'intensité de la première réflexion basale de la phase intercalée, h_{i001} , croît avec le temps de contact, aux dépens de la réflexion à $7,6\text{\AA}$ (hk). Frost et al [4] ont montré que l'espacement de $9,8\text{\AA}$ correspond à une orientation des anions acétates, parallèlement à la surface de l'halloysite. De ce fait, NaCH_3COO inséré dans l'halloysite de djebel debbagh adopterait une orientation parallèle vis-à-vis des hydroxyles de la surface. L'intensité des réflexions basales d'ordre supérieur, h_{i00l} , à $\sim 5, 3,4$ et $2,5\text{\AA}$ et celle non basales, h_i , de la fraction intercalée, augmentent aussi avec le temps de contact. L'introduction de

NaCH₃COO laisse apparaître au cours du temps une réflexion désignée hac, absente dans l'halloysite non intercalée. Cette réflexion qui décroît en intensité avec le temps pourrait être due à l'acétate libre.

Les diffractogrammes des échantillons DPb15 et DNH15 (Figure II.9) montrent une augmentation de l'espacement basal à 13,1 Å et 13,9 Å, respectivement. Ceci indiquerait une orientation perpendiculaire de Pb(CH₃COO)₂ et NH₄CH₃COO vis-à-vis des hydroxyles de la surface [4]. Les réflexions basales d'ordre supérieur correspondant à h_{i002}, h_{i003} et h_{i004} ne sont pas observées. Le spectre de DPb15 met en évidence un important bruit de fond, indiquant un grand désordre après insertion de Pb(CH₃COO)₂, vraisemblablement par suite de l'interférence de Pb²⁺ avec les anions acétates.

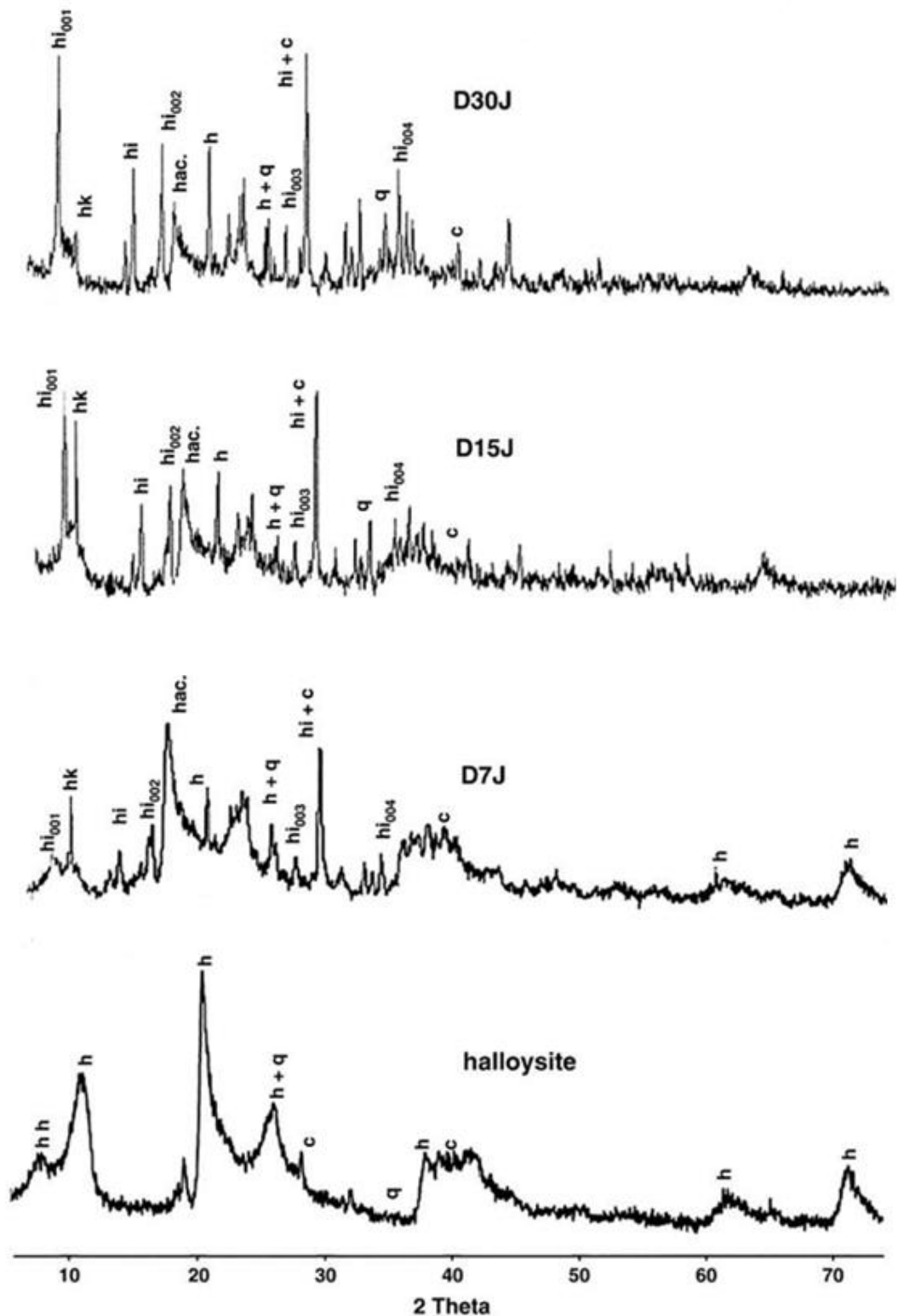


Figure II.8: Spectres DRX des produits d'intercalation de l'halloysite avec NaCH_3COO en fonction du temps de contact. h: halloysite, hh :halloysite hydratée, hi_{00i} : réflexions basales d'ordre supérieur de l'halloysite intercalée, hi : réflexions non basales de l'halloysite intercalée, hk: (001) réflexions de l'halloysite, hac: acétates libres, c : calcite, q : quartz.

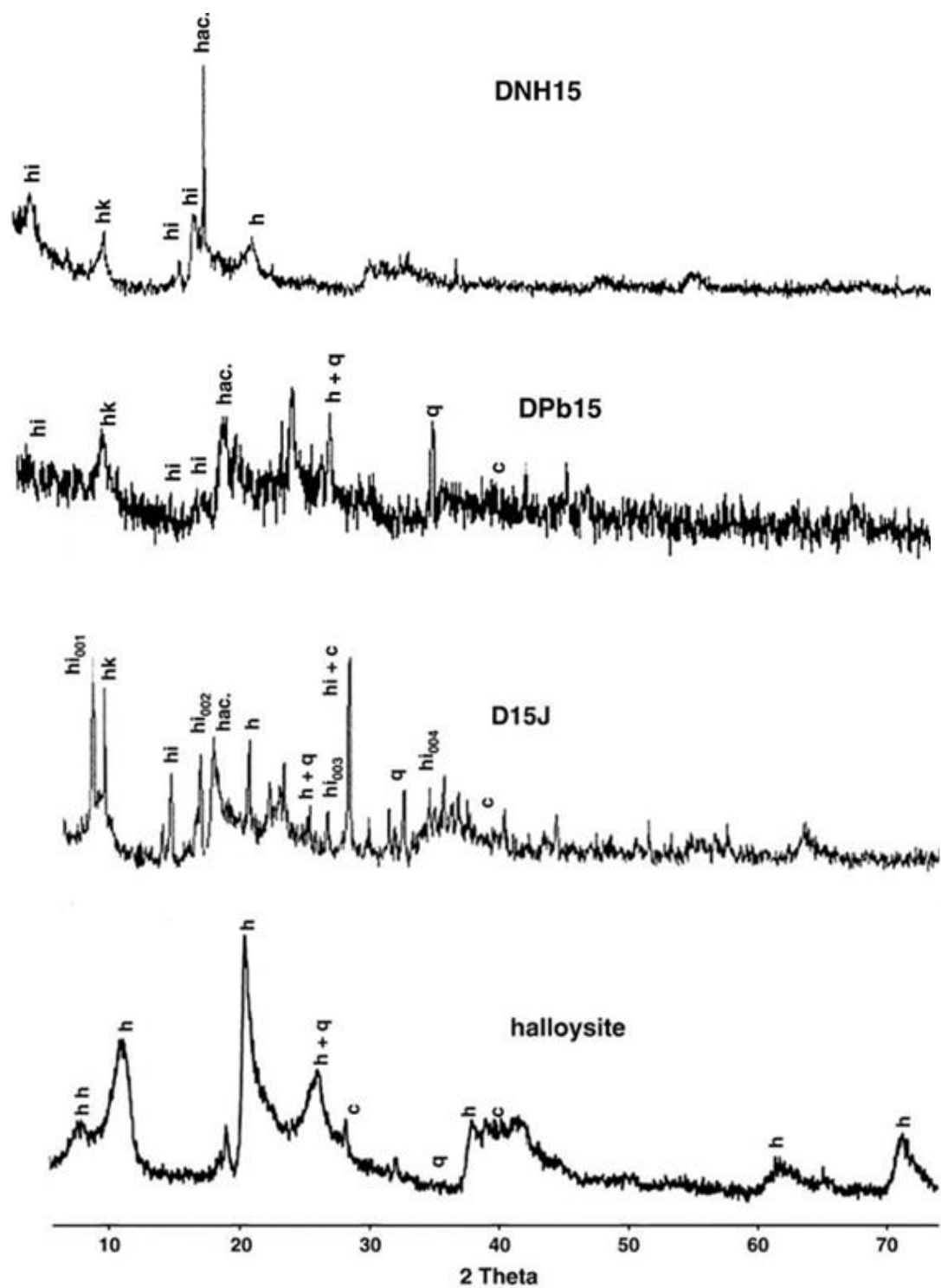


Figure II.9: Spectres DRX des produits d'intercalation de l'halloysite par $M^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ pendant 15 jours de contact. h: halloysite, hh :halloysite hydratée, hi_{00l} : réflexions basales d'ordre supérieur de l'halloysite intercalée, hi : réflexions non basales de l'halloysite intercalée, hk: (001) réflexion de l'halloysite, hac: acétates libres, c : calcite, q : quartz.

L'indexation des pics a permis de déterminer le taux d'intercalation (IR). Ce dernier est calculé d'après la formule suivante [19]:

$$IR = I_i / [I_i + I_k] \quad (II.2)$$

I_i : Intensité de la première réflexion de la nouvelle phase;

I_k : Intensité de la réflexion résiduelle (001) du solide intercalé.

Le taux d'intercalation représente la fraction d'halloysite modifiée par rapport à celle inchangée. IR varie de 0 pour l'halloysite non traitée par les acétates à 1 pour celle complètement intercalée. L'évolution de l'intercalation en fonction du temps de contact solide-solution NaCH_3COO , est représentée sur la figure II.10.

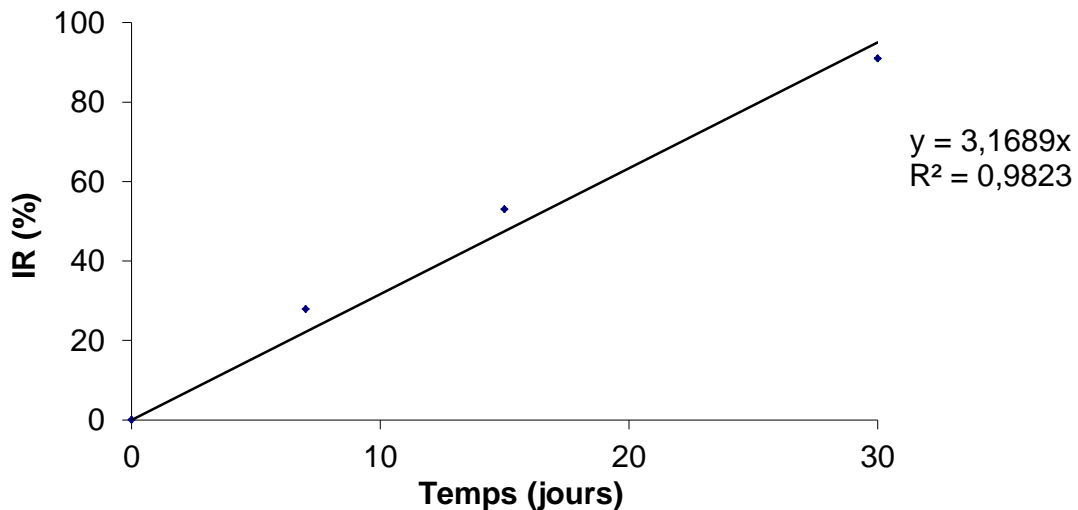


Figure II.10: Evolution du taux d'intercalation en fonction du temps de contact

La fraction d'halloysite intercalée par l'acétate de sodium varie linéairement avec le temps de traitement, en dépit du fait que la réaction est lente au démarrage. Une période d'induction assez longue doit être en effet respectée. C'est ainsi que 30 jours sont nécessaires pour atteindre un taux $> 90\%$. L'influence du cation figure dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Taux d'intercalation en fonction de la nature du cation

Echantillon	Temps de contact (jours)	Formule de l'intercalant	Taux d'intercalation (%)
DTU	0	-	0
D15J	15	NaCH ₃ COO	53
DNH15	15	NH ₄ CH ₃ COO	37
DPb15	15	Pb(CH ₃ COO) ₂	30

D'après le tableau II.5, le taux d'intercalation varie beaucoup en fonction du cation associé à l'acétate. La présence de NH₄⁺ génère l'introduction de l'anion, tandis que la combinaison de deux CH₃COO⁻ à Pb²⁺ ne semble pas promouvoir l'insertion de ce composé à l'intérieur de l'espace interfoliaire de l'halloysite, vraisemblablement par suite d'un phénomène d'interférences.

Les paramètres linéaires, angulaires et le volume de la maille ont été également déterminés, pour l'ensemble des échantillons modifiés. Les résultats du degré d'expansion (paramètre linéaire *c*), du volume de la maille élémentaire ainsi que de la fraction intercalée, sont reportés dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Paramètres relatifs à l'intercalation

Echantillon	Formule de l'intercalant	Paramètre <i>c</i> (Å)	Volume de maille élémentaire (Å ³)	Fraction intercalée (%)
Halloysite	-	7,60	344	0
D7J	NaCH ₃ COO	10,07	367	28
D15J	NaCH ₃ COO	10,01	382	53
D30J	NaCH ₃ COO	10,12	390	91
DPb15	Pb(CH ₃ COO) ₂	13,08	606	30
DNH15	NH ₄ CH ₃ COO	13,90	945	37

Les résultats obtenus montrent que pour l'acétate de sodium, l'augmentation du temps de contact, au-delà de 7 jours, n'influe pas sur le degré d'expansion, puisque la valeur du paramètre *c* reste pratiquement constante, autour de 10,1 Å. Par contre, l'augmentation de la fraction intercalée entraîne avec elle celle du volume de la maille élémentaire.

Pour D15J, DPb15 et DNH15, soit une durée de contact identique (15 jours) mais pour différents cations, la nette croissance de la valeur de c conduit à une augmentation considérable du volume de la maille élémentaire, soit 382, 606 et 945 Å³, pour respectivement D15J, DPb15 et DNH15. Cette augmentation se produit quand bien même la fraction intercalée de DPb15 et DNH15 demeure faible, de l'ordre du tiers. Ainsi, la difficulté d'insérer NH₄CH₃COO et Pb(CH₃COO)₂, due aux phénomènes d'interférence et/ou stérique, n'empêche pas la production d'une expansion considérable de la maille cristalline de l'halloysite.

II.3.6. Caractérisation par FTIR

Lorsqu'une halloysite est modifiée par des acétates, des changements significatifs se produisent dans le spectre vibrationnel. L'intercalation détruit les liaisons hydrogènes originelles et forme de nouvelles, lesquelles modifient l'intensité et la location des bandes caractéristiques des groupes hydroxyles de la surface interne. Sur la base de la disparition des bandes 3676 et 3652 cm⁻¹ et l'apparition de nouvelles autour de 3699 et 3457 cm⁻¹ (3436 cm⁻¹ dans D7J) (Figures II.11-12), nous pouvons affirmer que Mⁿ⁺(CH₃COO)_n interagit avec les hydroxyles de la surface interne, à travers l'établissement de nouvelles liaisons hydrogènes. Le profil de la bande centrée à 3699 cm⁻¹ est complexe et est dépendante de la structure. La bande autour de 3457 cm⁻¹ devient plus large et intense avec le temps, du moins pour les systèmes NaCH₃COO-halloysite (figure II.11). Elle correspond à la vibration d'élongation des OH des molécules d'eau, lesquelles pénètrent en même temps que Mⁿ⁺(CH₃COO)_n. Cette eau sert à l'hydratation du cation associé à l'anion acétate ainsi qu'au remplissage de l'espace interfoliaire [20]. Une recherche bibliographique montre que l'intercalation de la kaolinite par KCH₃COO conduit à trois bandes d'élongation des hydroxyles associés à H₂O, parmi lesquelles figure celle à 3450 cm⁻¹ [21].

La progression de l'intercalation de Mⁿ⁺(CH₃COO)_n avec le temps de contact révèle la présence de nouvelles bandes à 1700-1500 cm⁻¹. Elles correspondent aux vibrations de déformation des molécules H₂O de l'espace interfoliaire et de la sphère d'hydratation des cations associés à l'anion acétate. La bande à environ 1419 cm⁻¹ due à la vibration d'élongation de C=O du groupement acétate [4] augmente en intensité avec le temps.

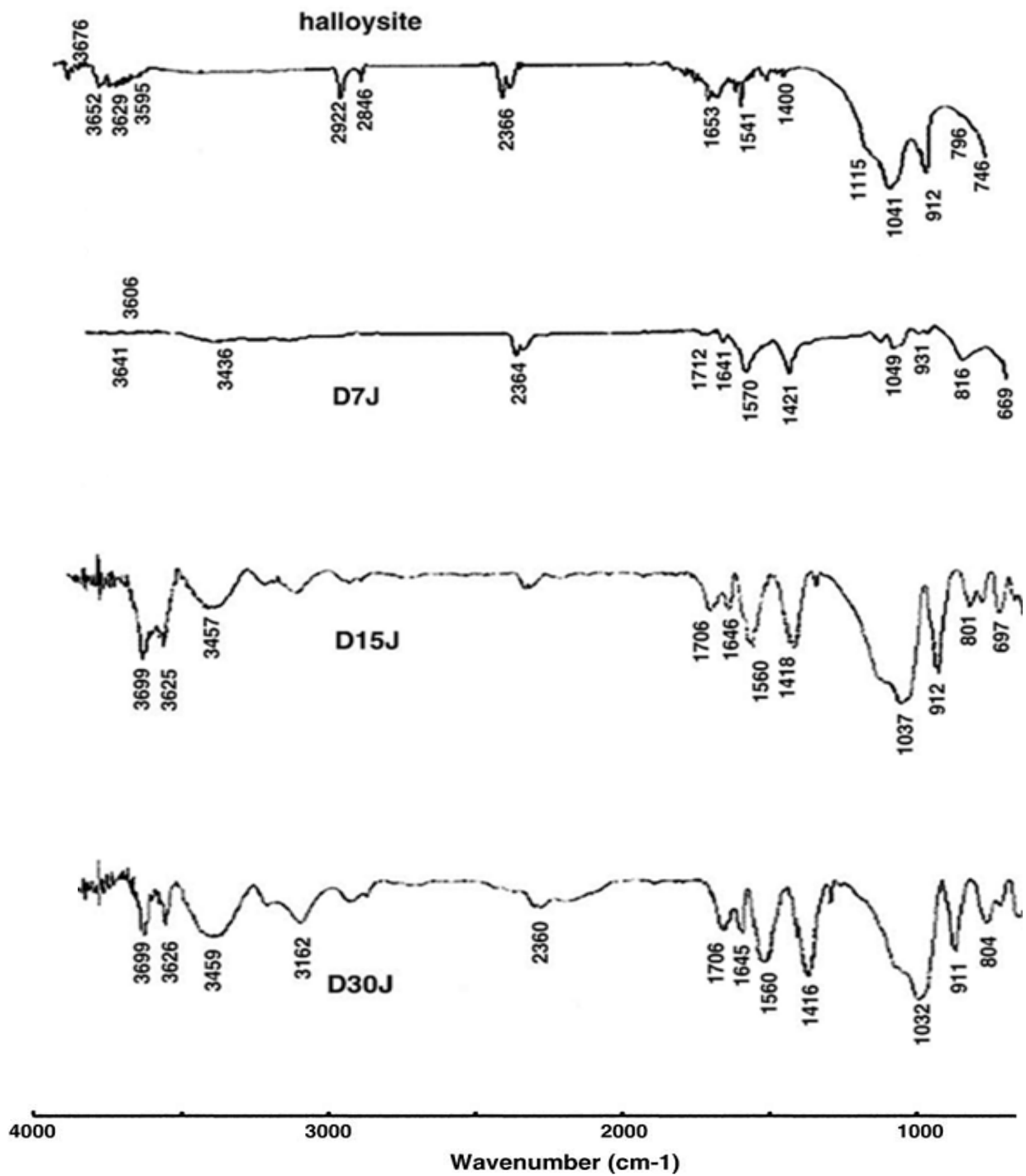


Figure II.11: Spectres FTIR des produits d'intercalation de l'halloysite avec NaCH₃COO en fonction du temps de contact

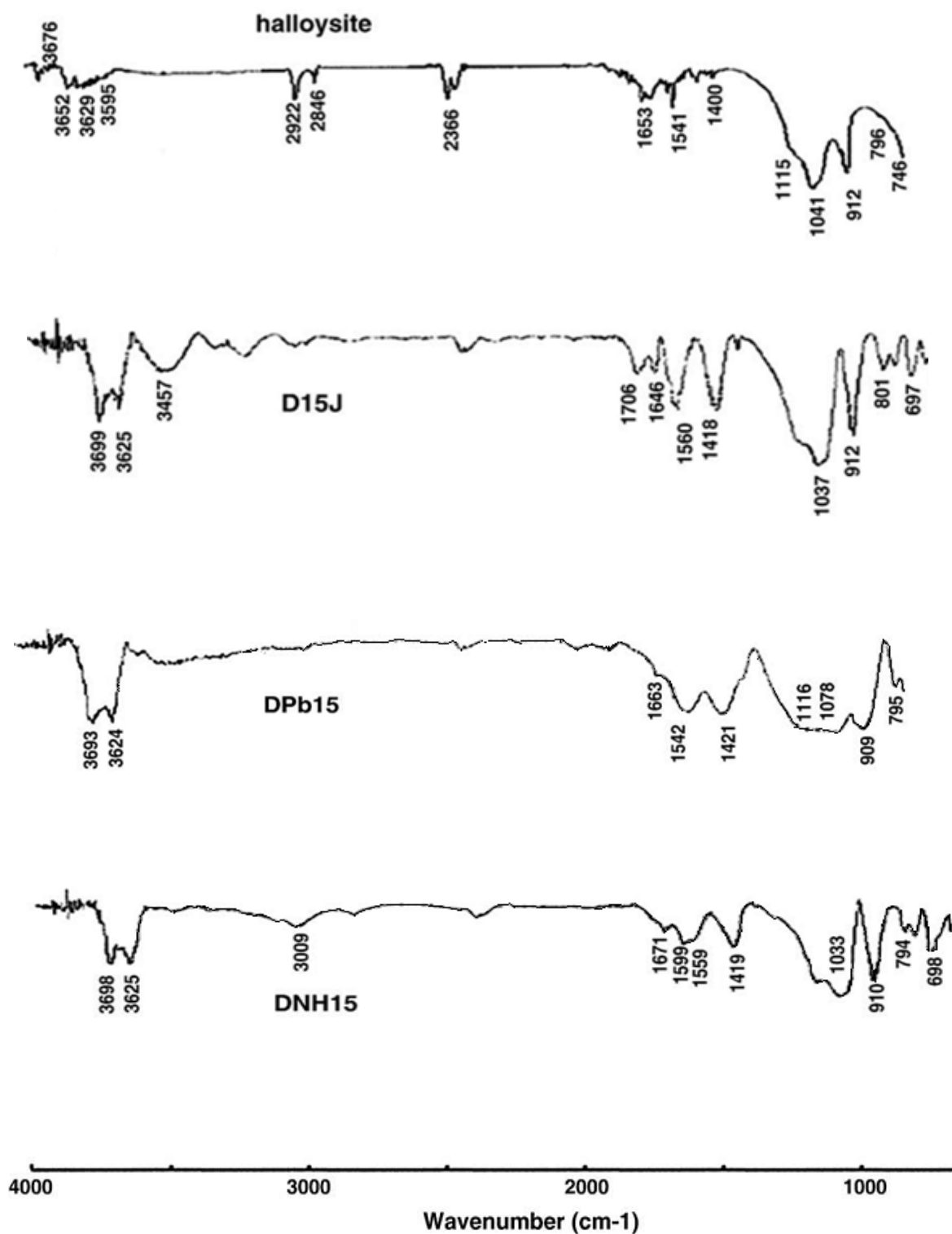


Figure II.12: Spectres FTIR des produits d'intercalation de l'halloysite

avec $M^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ pendant 15 jours de contact

Des modifications similaires dans les spectres FTIR ont été observées dans le cas de l'intercalation de $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{COO})$ et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Figure II.12). La position de la fréquence

de vibration de déformation des molécules H₂O fournit une mesure de l'intensité de la liaison. Les bandes se trouvant à des fréquences supérieures à 1650 cm⁻¹ indiquent que l'eau est coordonnée. Les bandes au-dessous de 1630 cm⁻¹ montrent qu'il s'agit de molécules H₂O faiblement liées [13]. Une comparaison entre les échantillons intercalés montre que la bande à 1650 cm⁻¹ se déplace vers les fréquences élevées pour DPb15 (1663 cm⁻¹) et DNH15 (1671 cm⁻¹) et demeure pratiquement à la même fréquence pour D7J (1641 cm⁻¹), D15J (1646 cm⁻¹) et D30J (1645 cm⁻¹). Ces déplacements sont à corrélérer avec le degré d'expansion dû au phénomène d'intercalation. Autrement dit, un espacement basal important déplace la bande à 1650 cm⁻¹ vers les fréquences élevées. La bande à 3625 cm⁻¹ n'est pas affectée par l'intercalation. Elle est due à la vibration d'élongation des hydroxyles internes, situés entre les couches tétraédrique et octaédrique.

II.4. CONCLUSION

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile de Djebel Debbagh. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a révélé que ce matériau est constitué principalement d'halloysite qui se présente sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5 µm de longueur et de 0,1 µm de diamètre. La détermination de la capacité d'échange cationique, par dosage conductimétrique, a abouti à une C.E.C. de 19,2 méq / 100 g d'halloysite.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh par NaCH₃COO, NH₄CH₃COO et Pb(CH₃COO)₂ est lente à démarrer. Une période d'induction assez longue doit être respectée, car rien ne se produit en deçà d'une semaine. A partir de sept jours, les diffractogrammes des échantillons modifiés montrent un déplacement du premier pic vers les faibles valeurs de 2 thêta, synonyme d'intercalation. La fraction d'halloysite intercalée par NaCH₃COO varie linéairement avec le temps de traitement, atteignant 91% pour D30J. Toutefois, le degré d'expansion reste pratiquement constant, autour de 10,1 Å. Cette modification est accompagnée d'une augmentation considérable de la surface spécifique, passant de 58 m²/g pour le matériau non modifié à 884 m²/g pour D30J. L'intercalation a également modifié la morphologie des cristallites. Le nombre de feuillets a sensiblement augmenté. Cette exfoliation serait la conséquence de l'augmentation de l'espace interfoliaire, laquelle affaiblirait l'interaction entre deux feuillets structurels consécutifs. Pour D15J, DPb15 et DNH15, la nette croissance de la valeur du paramètre *c* conduit à une augmentation considérable du volume de la maille élémentaire, soit 382, 606 et 945 Å³, pour D15J, DPb15 et DNH15, respectivement.

Cette augmentation se produit malgré que la fraction intercalée de DPb15 et DNH15 demeure faible, de l'ordre du tiers.

L'intercalation détruit les liaisons hydrogènes originelles et forme de nouvelles, lesquelles modifient l'intensité et la location des bandes FTIR caractéristiques des groupes hydroxyles de la surface interne. Sur la base de la disparition des bandes 3676 et 3652 cm^{-1} et l'apparition de nouvelles autour de 3699 et 3457 cm^{-1} , nous pouvons affirmer que $\text{M}^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ interagit avec les hydroxyles de la surface interne, à travers l'établissement de nouvelles liaisons hydrogènes. La progression de l'intercalation de $\text{M}^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ avec le temps de contact révèle la présence de nouvelles bandes à 1700-1500 cm^{-1} . Elles correspondent aux vibrations de déformation des molécules H_2O de l'espace interfoliaire et de la sphère d'hydratation des cations associés à l'anion acétate. La bande à environ 1419 cm^{-1} due à la vibration d'élongation de C=O du groupement acétate augmente en intensité avec le temps, par contre celle à 1650 cm^{-1} varie selon la nature du cation. Ces variations sont à corrélérer avec le degré d'expansion dû au phénomène d'intercalation. Autrement dit, un espacement basal important déplace la bande à 1650 cm^{-1} vers les fréquences élevées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. R. Levis, P. B. Deasy, *International journal of Pharmaceutic* 243 (2002) 125.
- [2] S. Y. Lee, S. J. Kim, *Applied Clay Science* 22 (2002) 55.
- [3] S. Shoval, S. Yariv, K.H. Michaelian, I. Lapides, M. Boudeuille, G. Panczer, *Journal of Colloid Interface Science* 212 (1999) 523.
- [4] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, *J. Colloid and Interface Science* 226 (2000) 318.
- [5] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J. M. F. Ferreira, *J. Colloid and Interface Science* 210 (1999) 360.
- [6] V. Luca, S. Thomson, *J. Materials Chemistry* 10 (2000) 2121.
- [7] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, *Journal of Colloid Interface Science* 250 (2002) 379.
- [8] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [9] R. L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, *Spectrochim. Acta, Part A*, 56 (2000) 1191.
- [10] J. E. Gardolinski, H.P. Martins Filho, F. Wypych, *Quím. Nova*, 26 (2003) 30.
- [11] L. Cabedo, E. Gimenez, J. M. Lagaron, R. Gavara, J. J. Saura, *Polymer*, 45 (2004) 5233.
- [12] W. M. Bundy, *The diverse industrial applications of kaolin*. (1993) 43-74.
- [13] R. L. Frost, J. kristof, G.N. Paroz, J. T. Klopogge, *J. Colloid Interface Science* 208 (1998) 478.
- [14] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Applied Clay Science* 15 (1999) 241.
- [15] M. R. Wame, N.L. Allan, T. Cosgrove, *Journal. Phys. Chem.*, 2 (2000) 3663.
- [16] A. Michalkova, D. Tunega, L.T. Nagy, *Journal of . Molecular Structure* 581 (2002) 37.
- [17] C. R. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A. S. Mangrich, *Journal of. Colloid and Interface Science* 313 (2007) 537.
- [18] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, *Separation and purification* 50 (2006) 388.
- [19] 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, (1969) p. 723.
- [20] R. L. Frost, J.T. Klopogge, T. H. Thi Tran, J. Kristof, *American Mineralogist* 83 (1998) 1182.
- [21] R. L. Frost, J. Kristof, G. N. Paroz, T. H. Tran, J. T. Klopogge, *J. Colloid and Interface Science* 204 (1998) 227.

CHAPITRE III

RECUPERATION DU VERT MALACHITE PAR LES

HALLOYSITES INTERCALEES

III.1 INTRODUCTION

Les activités industrielles sont à l'origine de rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité, parmi lesquels figurent les colorants. Ces derniers, largement utilisés, proviennent de différentes industries: peintures, pigments, textiles, alimentaires, cosmétiques, imprimerie... Les colorants, comme un certain nombre de composés organiques, ne sont pas biodégradables et tendent même à s'accumuler dans les organismes vivants. Il a été montré que le vert malachite qui fait partie des colorants azoïques est très toxique. Il se concentre au niveau de la vessie avec risque de cancer [1]. Une concentration élevée met en danger la croissance des animaux aquatiques, des plantes et entrave l'autoépuration des eaux [2]. En outre, la présence de ce type de colorant dans les systèmes aquatiques, détectable même à faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière, d'où un effet néfaste sur la photosynthèse [2].

Parmi les nombreuses méthodes disponibles pour traiter les rejets à base de colorants, figurent la biodégradation microbienne [3], la filtration sur membranes [4], l'oxydation [5], l'ozonation [6]... Beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour des effluents à haut débit. La technique d'adsorption semble être bien adaptée aux rejets issus de l'industrie textile [7], grâce à son efficacité avérée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques [2, 8].

L'adsorbant le plus utilisé est le charbon actif. Son coût onéreux [9, 10] a toutefois incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux. Des sous-produits agricoles, tels que les pelures d'orange, de banane [11], les coquilles d'œufs [12]... ont été ainsi utilisés. Au fil des recherches, des argiles de type 1:1 modifiées se sont imposées comme étant des adsorbants convenables, grâce à leur abondance et à leur bas prix de revient.

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les halloysites intercalées par les acétates, en vue de récupérer le vert malachite à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés tels que le pH de la solution, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

III.2 RECUPERATION DU VERT MALACHITE

III.2.1 Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 ml de solution de vert malachite à pH = 5 et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 120 min. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité de vert malachite adsorbée est déterminée par spectrophotométrie visible.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, de la concentration solide/solution et du temps de contact.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, et du temps de contact. Le tableau III.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

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

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

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

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

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

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

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

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

Tableau III.1: conditions opératoires considérées

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
90	100	1	3 5 7 9 11	25
2 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1	100	1	5	25
3				
5				
10				
20				
40				
60				
90				
180				
3 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
90	30 60 100 150 200 300 400	1	5	25 40 55
Les adsorbants sont : Halloysite D30J (halloysite intercalée par l'acétate de sodium à l'issue de 30 jours) DPb15, DNH15 (halloysite intercalée à l'issue de 15 jours par les acétates de plomb et d'ammonium, respectivement)				

III.2.2 Choix de la longueur d'onde

Le spectrophotomètre utilisé est un Shimadzu UVmini-1240. Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 500 nm et 700 nm (figure III.1). L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde a une allure gaussienne dont le maximum se situe à 617 nm.

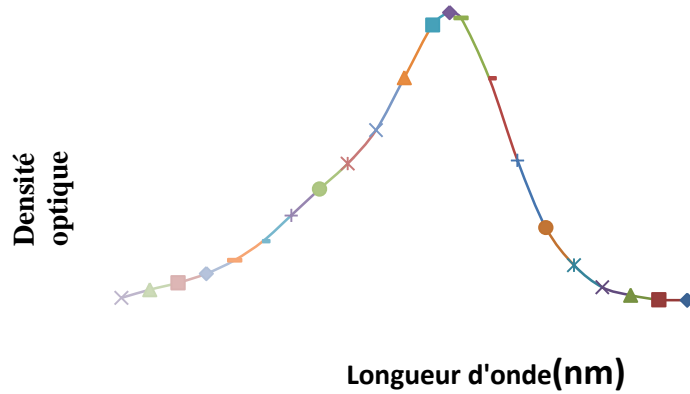


Figure III.1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

III.2.3 Obtention de la courbe d'étalonnage

Le vert malachite a été dosé à 617 nm. Les solutions étalons considérées sont: 1, 2, 3, 4, 5, 6 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.2. L'évolution de la densité optique est linéaire, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9992.

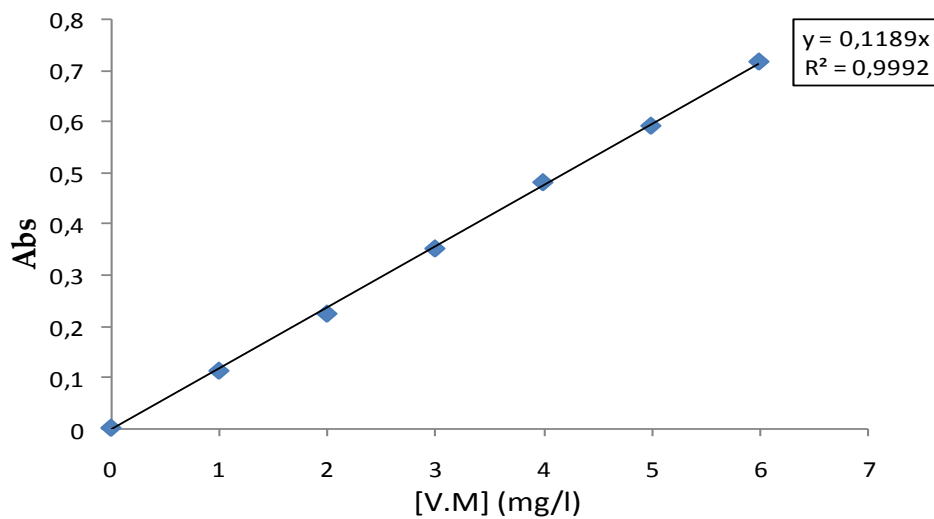


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du vert malachite établie à 617 nm.

III.3 INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

III.3.1 Effet du pH

La figure III.3 montrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention est légèrement favorisée par l'augmentation du pH. Une différence d'environ 20% est à signaler entre les deux valeurs extrêmes, 3 et 11, pour l'ensemble des échantillons. Quelque soit le pH, la quantité adsorbée par les solides intercalés par l'acétate de sodium suit la séquence (figure III.3) :

$$D30J > DPb15 > DNH15 > halloysite \text{ non intercalée}$$

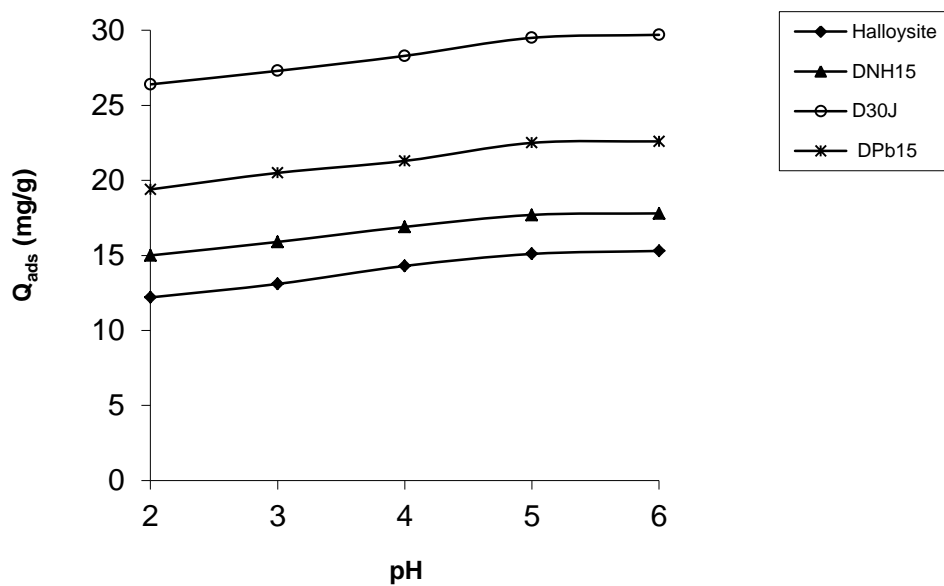


Figure III.3: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du pH

La quantité adsorbée augmente avec le pH jusqu'à 5. Au-delà de cette valeur, la quantité adsorbée demeure pratiquement constante. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 5.

Hameed et El-Khaiary [14] ont également abouti à une telle évolution, dans le cas de la fixation de vert malachite par le bois, le palier débutant toutefois à partir de 4.

III.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [13]. 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 [14].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur les figures III.4.

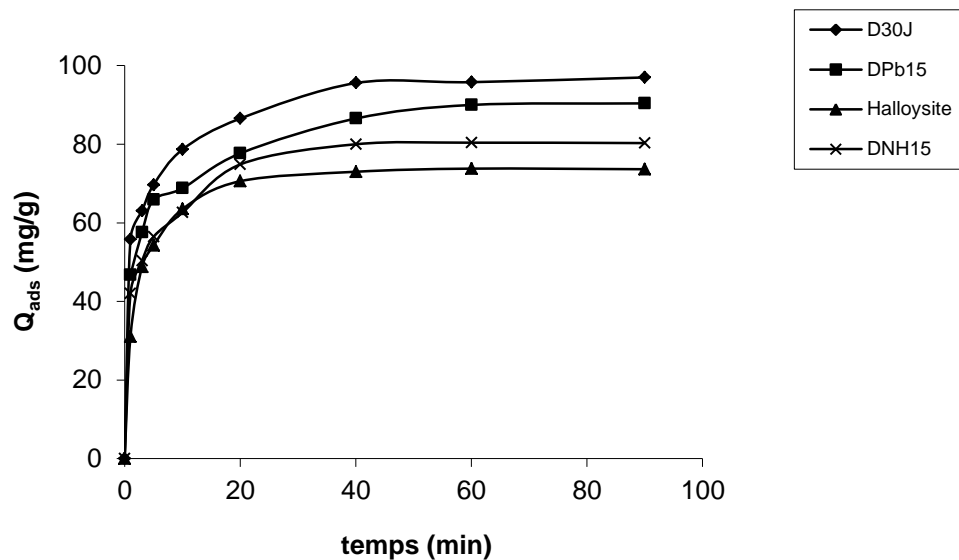


Figure III.4: Cinétique d'élimination du vert malachite par les halloysites brute et intercalées à 25°C

L'adsorption du vert malachite est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 90 minutes de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de vert malachite par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [17, 18].

Pour les halloysites intercalées par l'acétate le vert malachite s'adsorbe selon l'ordre:

$$D30J > DPb15 > DNH15 > \text{halloysite non intercalée}$$

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

III.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [17] 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:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{III.2})$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation IV.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{III.3})$$

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

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

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$. L'application du modèle est illustrée sur la figure III.5; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_1 (min^{-1})	R^2
Halloysite	153,3	59,2	0,197	0,9124
DNH15	128,3	36,6	0,226	0,8597
DPb15	140,3	48,7	0,225	0,8945
D30J	136,3	37,044	0,215	0,7986

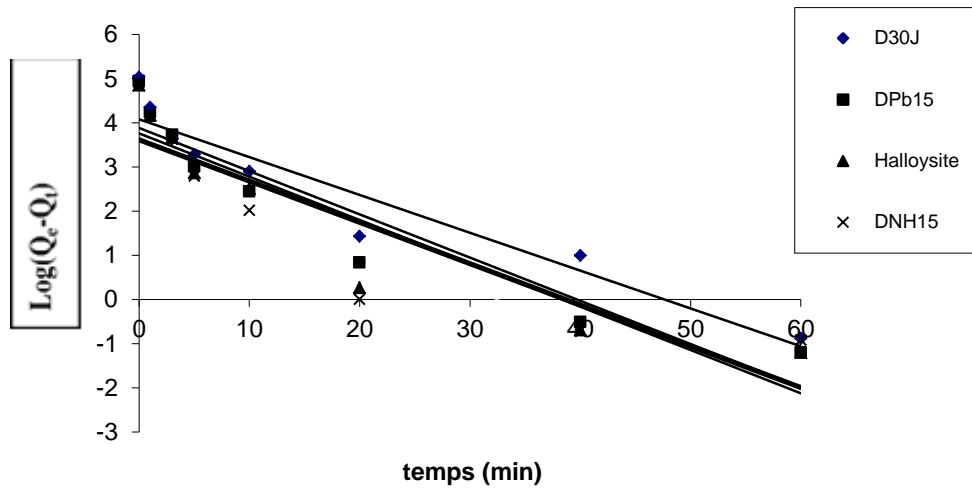


Figure III.5: Application du modèle de pseudo premier ordre à l'adsorption du vert malachite par les halloysites brute et modifiées

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{eexp} , et calculées, Q_{ecal} (Tableau III.2). L'évolution du coefficient de détermination confirme également la non validité de ce modèle.

III.4.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [18] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (III.4)$$

En intégrant l'équation IV.4 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (III.5)$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (III.6)$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figures III.6). Les paramètres sont présentés dans le tableau III.3.

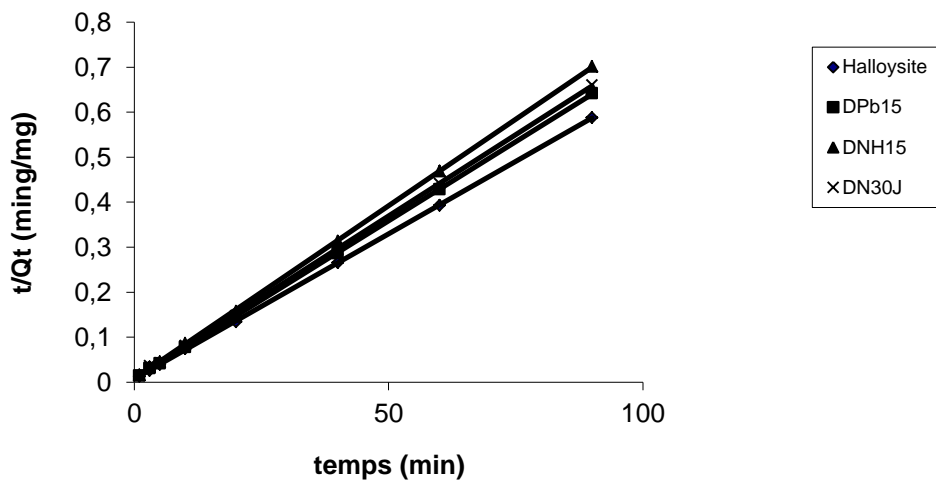


Figure III.6: Application du modèle de pseudo second - ordre à l'adsorption du vert malachite

Conditions expérimentales: $T=25^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 5$, $C_o= 100\text{mg/L}$

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
Halloysite	74	75	46,2	0,0085	0,9999
DNH15	80,3	82,6	40,62	0,0063	0,9985
DPb15	90,6	95	142,34	0,0042	0,9985
D30J	97	99	51,95	0,0053	0,9996

Les résultats montrent que l'adsorption de vert malachite suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R², sont > 0,99. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Ce modèle a été appliqué avec succès dans un certain nombre de systèmes matériau-vert malachite [21].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h, le solide D30J adsorbe très rapidement. Cette vitesse est 1,2 fois plus grande, comparativement à l'halloysite non intercalée. Ce matériau pourrait ainsi se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

III.4.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

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

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

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [19] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

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

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [20] 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:

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

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

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

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur les figure III.7 et dans le tableau III.4.

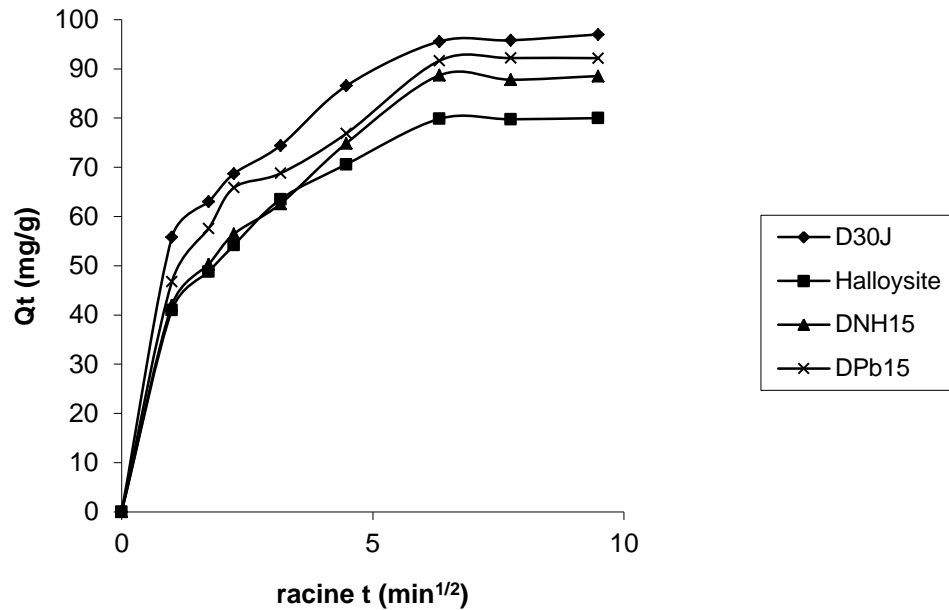


Figure III.7: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption du vert malachite par les halloysite brute et intercalées

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. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau III.4 sont $> 0,99$. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les valeurs de k_{id} évoluent selon les séquences : $D30J > DPb15 > DNH15 > halloysite$. Ceci peut être attribué à une combinaison entre les différents paramètres physiques, tels que la dimension des particules, la surface spécifique et la taille des pores [21].

Tableau III.4: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	$Q_{eexp}(mg/g)$	$k_{id}(mg/g \text{ min}^{1/2})$	$l (mg/g)$	R^2
Halloysite	16,0	2,98	54,28	0,995
DNH15	17,4	4,76	49,74	0,9985
DPb15		5,14	54,43	0,998
D30J	30,9	5,32	62,17	0,997

L'échantillon D30J ayant une grande surface spécifique (883,4 m²/g) comparativement à l'halloysite brute (58,2 m²/g), favorise la diffusion intra-particulaire ($K_{id}=5,32$) du vert malachite à l'intérieur des pores. Les mêmes considérations restent valables pour DPb15 (336,6 m²/g, $K_{id}=5,14$) par rapport à DNH15 (112,6 m²/g, $K_{id}=4,76$).

L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption.

Une comparaison des valeurs de l montre que ce paramètre varie peu. Ainsi, l'étendue de la couche limite n'est pas influencée de façon significative par le cation associé à l'acétate.

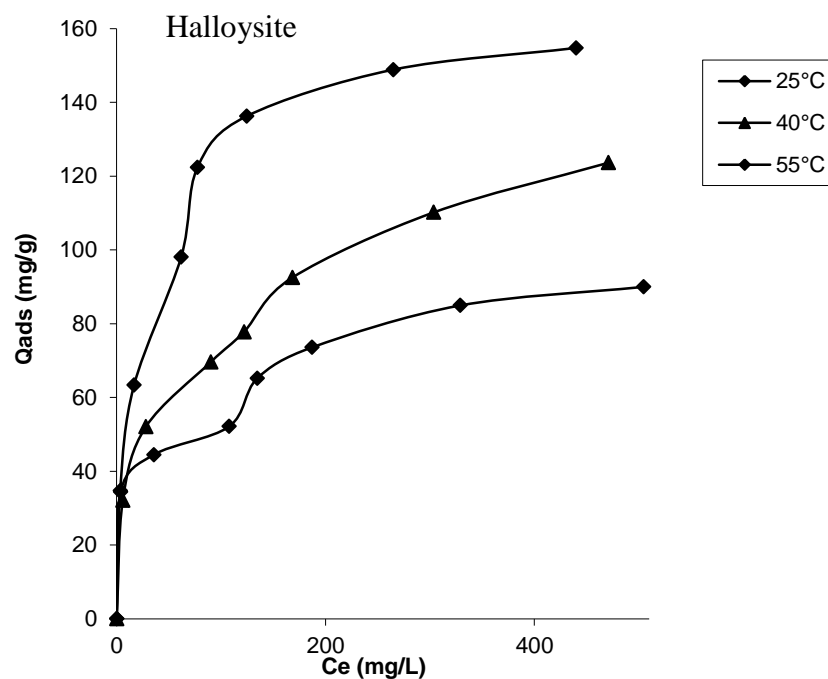
III.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du vert malachite à 25 °C, 40 °C et 55 °C, par les halloysites brute et intercalées, sont représentées sur la figures III.8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité du vert malachite restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 90 min a été considéré pour la suite des travaux. Hameed et El-Khaiary [22] ont montré que la rétention du vert malachite par une bentonite nécessitait une durée de 115 min. Bulut et al. [17] ont trouvé que 60 min sont suffisantes

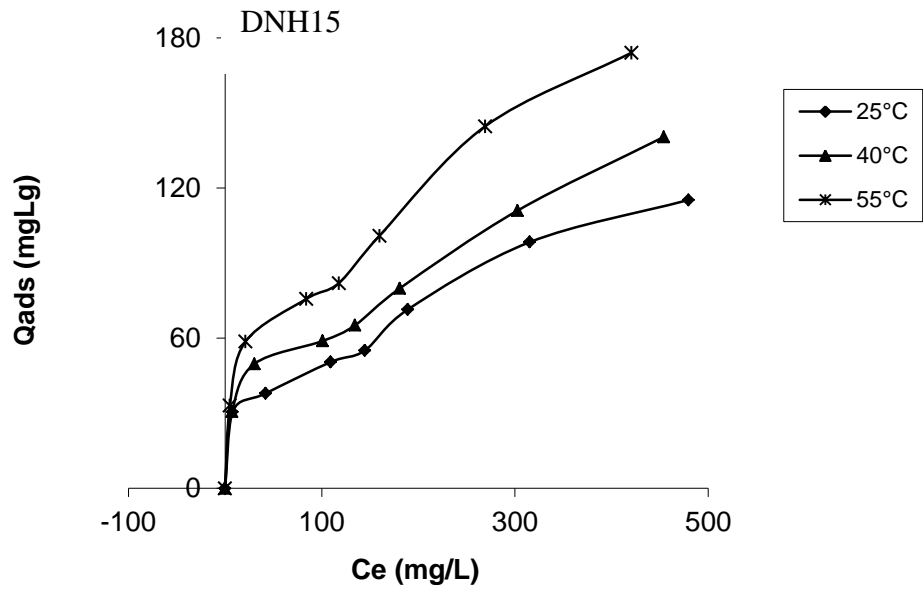
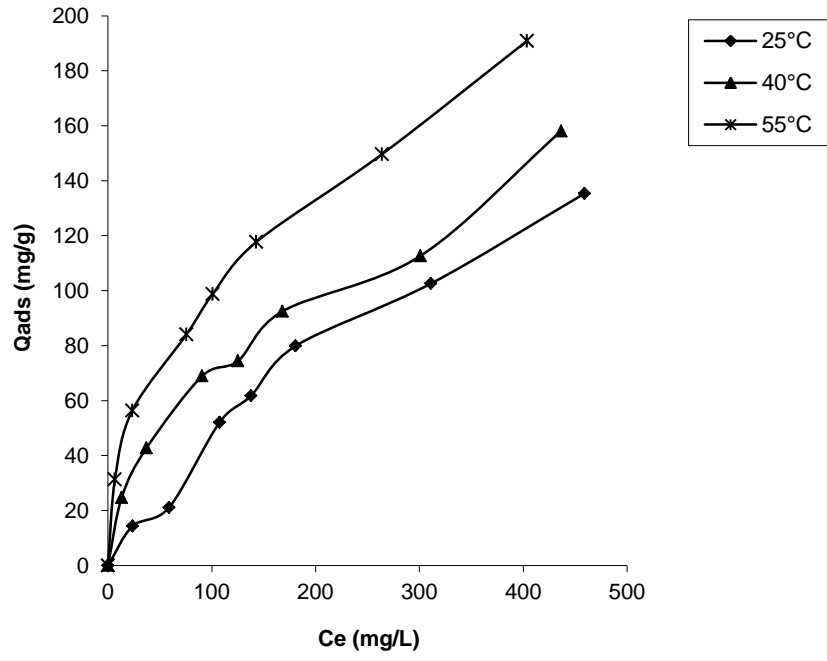
pour atteindre l'équilibre, dans le cas de la fixation de ce colorant par des bentonites modifiées par l'oxyde de manganèse.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, D30j adsorbe 125,3 et 248 mg/g à 25 et 55 °C, respectivement. Une température élevée augmente considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [24] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption 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.



DPb15



D30J

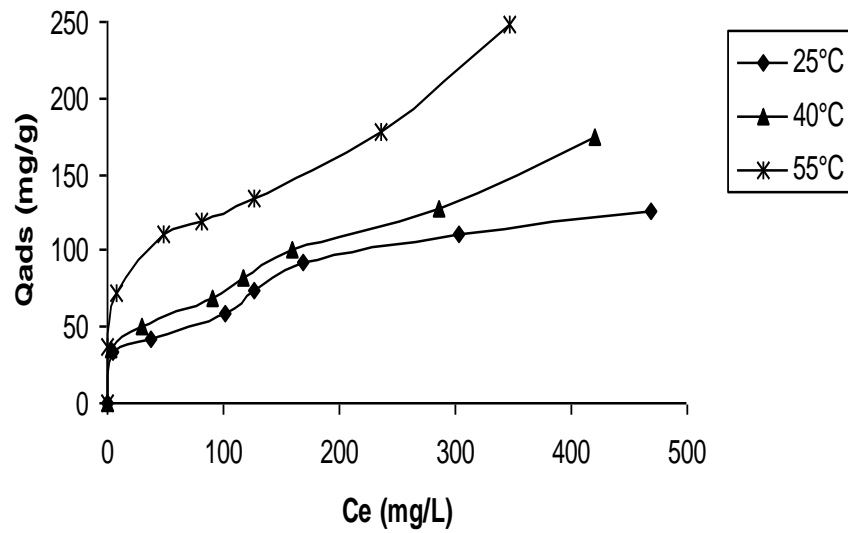


Figure III.8: Isothermes d'adsorption de vert malachite par les halloysites brutes et intercalées

III.6 AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de vert malachite adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes halloysites, mesurée à 25°C, est représentée sur la figure III.9.

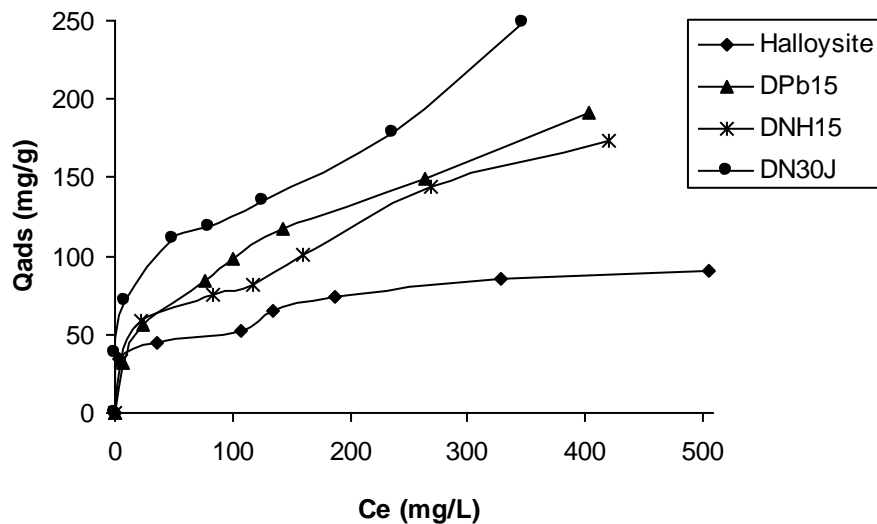
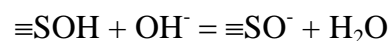


Figure III.9: Affinité d'adsorption de vert malachite par l'halloysite brute et intercalée à 55°C

Nous remarquons que D30J (halloysite intercalée à l'issue de 30 jours) présente la plus grande affinité, tandis que l'halloysite non modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

$$D30J > DPb15 > DNH15 > \text{halloysite}$$

Comme il a été mentionné dans le chapitre II, le point isoélectrique, IEP, de l'halloysite de Djebel Debbagh est approximativement égal à 2,5. De ce fait, la surface de cette argile se charge positivement à $\text{pH} < 2,5$ et négativement à $\text{pH} > 2,5$. L'adsorption de vert malachite, un colorant cationique, étant réalisée à $\text{pH}=5$, la surface du matériau se charge négativement selon la réaction [33]:



En d'autres termes, le processus d'adsorption s'expliquerait par des considérations électrostatiques.

III.7 DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.7.1 Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

III.7.2 Isotherme de Langmuir

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

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

Avec:

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

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

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

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

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

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²
Halloysite	25	163,9	0,039	0,9972
	40	133,33	0,017	0,9764
	55	96,15	0,0205	0,9782
DPb15	25	312,5	0,0017	0,6793
	40	188,7	0,007	0,9085
	55	250	0,024	0,9403
DNH15	25	135,14	0,0077	0,8683
	40	158,73	0,0085	0,8536
	55	196,08	0,0105	0,879
D30J	25	142,86	0,012	0,9398
	40	192,31	0,009	0,856
	55	243,9	0,0195	0,8919

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R².

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales, car dans beaucoup de cas le coefficient de détermination, R², ne dépasse pas 0,97. A 55 °C, la capacité maximale, Q_m, est environ 1,6 fois plus grande que celle obtenue à 25 °C, confirmant à nouveau le caractère endothermique de l'adsorption.

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

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{III.14})$$

C₀ étant la concentration initiale de l'adsorbant 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, à 25 °C et à un pH de 6, est représentée sur la figure III.10.

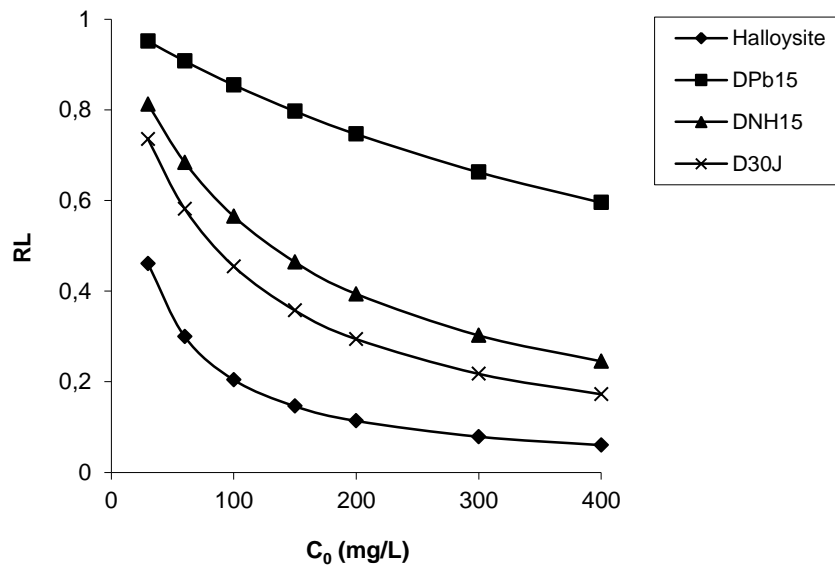


Figure III.10: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

Pour tous les échantillons, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption du vert malachite par les halloysites modifiées par des acétates est un processus favorable.

III.7.3 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption 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 que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.15})$$

Avec:

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

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

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

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

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

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de 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 le tableau III.8.

Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Echantillon	T (°C)	K _F	n	R ²
Halloysite	25	3,25	3,108	0,9584
	40	2,91	3,24	0,9945
	55	3,17	4,9	0,9137
DPb15	25	0,0475	1,24	0,9651
	40	1,896	1,96	0,9931
	55	2,63	2,32	0,9964
DNH15	25	2,57	3,08	0,8781
	40	2,66	2,91	0,9269
	55	2,9	2,84	0,951
D30J	25	2,93	3,43	0,8812
	40	3,13	3,43	0,8761
	55	3,765	3,9	0,9572

D'après le tableau III.8, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère bien meilleur, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet $\geq 0,95$. Ce modèle a déjà été appliqué avec succès pour décrire l'adsorption des ions cuivriques par une bentonite brute et modifiée [38]. Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K_F , augmente à 55 °C selon la séquence: D30J > DNH15 > Halloysite > DPb15. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. A titre d'illustration, pour D30J, K_F croit de 2,93 à 3,765, entre 25 °C et 55 °C.

Le coefficient n varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de l'adsorbant halloysitique. Quelque soit l'échantillon considéré, le paramètre n est supérieur à l'unité; ce qui est le signe d'une adsorption favorable.

III.8 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'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [57,58] qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{III.21})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

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

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

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.22})$$

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

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

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.23})$$

A partir des figures III.17, nous avons accédé aux paramètres de linéarisation. Le tableau III.12 regroupe les grandeurs thermodynamiques, issues de la linéarisation, déterminées dans le cas des halloysites modifiées par des acétates.

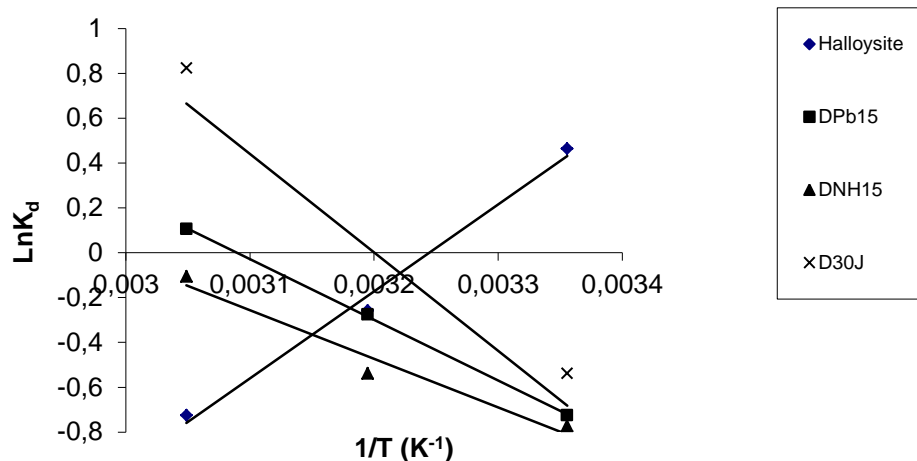


Figure III. 11: Evolution de $\text{Ln}K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau III.8: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	$\Delta H(\text{J/mole})$	$\Delta S(\text{J/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$			
			25°C	40°C	55°C	R^2
Halloysite	-32,27	-104,7	31,17	32,7	34,3	0,9909
DPb15	22,5	69,53	-20,7	-21,8	-22,8	0,9996
DNH15	18	53,64	-16	16,8	-17,6	0,9611
D30J	36,6	116,8	-34,8	36,5	-38,3	0,8709

Les valeurs obtenues sont assez fiables, car les coefficients de détermination sont convenables. Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [59]. Les valeurs positives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la non spontanéité du procédé de physisorption. L'énergie libre augmente avec la température, ce qui a pour conséquence d'accentuer le caractère non spontané du processus d'adsorption. D30J s'avère l'échantillon le plus approprié quant à la rétention du vert malachite.

Les valeurs positives de ΔH et ΔS indiquent que l'adsorption serait favorisée à température élevée [60]. Elles montrent également la nature endothermique du processus d'adsorption. La fixation de ce colorant sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$).

III.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.9 compare la quantité maximale adsorbée par D30J avec d'autres adsorbants.

Tableau III.9: Capacités de fixation de vert malachite par différents adsorbants reportées dans la bibliographie

Adsorbant	Qe (mg/g)	Référence
Charbon actif	509	[30]
Bentonite	178,6	[17]
Cendres volantes de Bagasse	170,3	[31]
Carbone de fibre de jute	136,6	[32]
Biomasse de Pithophora sp.	117,6	[33]
Charbon actif à base de résidu d'abricot	116,3	[34]
Adsorbent Cyclodextrin-fondé	91,9	[35]
Scories activées	74,2	[36]
Plumes femelle	26,1	[37]
Fer humate	9,2	[38]
Arundo donax inculquent du carbone	8,69	[39]
Bentonite	7,72	[40]
Poussière de canne à sucre	4,88	[41]
Charbon de bois activé	0,18	[42]
D30J	248	Cette étude

Les résultats montrent que D30J présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à la majorité d'adsorbants, tels que les sous-produits, matériaux carbonés, minéraux et autres. Ce matériau pourrait de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

III.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération de vert malachite par des halloysites intercalées par les acétates. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 617 nm. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont le pH de la solution: 5, temps de contact à l'équilibre: 90 min.

L'adsorption de vert malachite est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de ce colorant suit le modèle de pseudo second ordre qui suggère que le processus dépend du couple adsorbat-adsorbant. Une comparaison des valeurs de l'épaisseur de la couche limite montre que ce paramètre varie peu. Ainsi, l'étendue de ce paramètre n'est pas influencée de façon significative par le cation associé à l'acétate.

Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. L'affinité d'adsorption évolue selon la séquence suivante :

D30J > DPb15 > DNH15 > Halloysite

Le processus d'adsorption s'expliquerait par des interactions de type attraction électrostatique entre les espèces cationiques dues au vert malachite et des groupements SO^- associés à la surface des solides halloysitiques.

Les isothermes sont décrites de façon convenable par le modèle de Freundlich, étant donné que le coefficient de détermination est $\geq 0,95$. L'évaluation du paramètre adimensionnel, R_L , montre que l'adsorption de ce colorant est un processus favorable. R_L est en effet compris entre 0 et 1. L'ajustement des données expérimentales par le modèle de Langmuir s'avère moins bon, comparativement au modèle de Freundlich. Le coefficient de détermination est en effet $< 0,90$.

Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, endothermique et non spontanée du processus de fixation de vert malachite. Sa rétention sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] U.M. Pagga, K. Taeger, *Water Res.* 28 (1994) 1051–1057.
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247–255.
- [3] P. Nigam, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Process Biochem.* 31 (1996) 435–442.
- [4] Y. Xu, R.E. Lebrun, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 2501–2519.
- [5] E. Balanosky, F. Herrera, A. Lopez, J. kiwi, *Water Res.* 34 (2000) 582–596.
- [6] A.H. Konsowa, *Desalination* 158 (2003) 233–240.
- [7] Y. Yang, D.T. Wyatt, M. Bahorshky, *Text. Chem.* 30 (1998) 27–35.
- [8] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 121–124.
- [9] A. Bousher, X. Shen, R.G.J. Edyvean, *Water Res.* 31 (1997) 2084–2092.
- [10] A.A. Attia, B.S. Girgis, S.A. Khedr, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 611–619.
- [11] G. Annadurai, S.J. Ruey, J.L. Duu, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263–274.
- [12] B. Koumanova, P. Peeva, S.J. Allen, K.A. Gallagher, M.G. Healy, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 539–545.
- [13] J. Xiaoying, M.Q. Jiang, X.Q. Shan, Z.G. Pei, Z. Chen, *J. Colloid and Interface Science* 328 (2008) 243–247.
- [14] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 574–579.
- [15] M. Alkan, B. Kalay, M. Dogan, O. Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 867.
- [16] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [17] E. Bulut, M. Ozacar, I.A. Sengil, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234–246.
- [18] C.P. Sekhar, S. Kalidhasan, V. Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842–847.
- [19] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24 (1898) 1–39.
- [20] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.

- [21] L. Wang, J. Zhang, R. Zhao, C. Li, Y. Li, C. Zhang, *Desalination* 254 (2010) 68–74.
- [22] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 237–244.
- [23] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31–60.
- [24] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [25] R. Han, Y. Wang, Q. Sun, L. Wang, J. Song, X. He, C. Dou, *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 1056–1061.
- [26] Z. Bekc, Y. Sekia, L. Cavas, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1454–1460.
- [27] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [28] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 588.
- [29] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood Ltd., 1981.
- [30] K.V. Kumar, *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 197–202.
- [31] I.D. Mall, V.C. Srivastava, G.V.A. Kumar, I.M. Mishra, *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 278 (2006) 175–187.
- [32] K. Porkodi, K. Vasanth Kumar, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 311–327.
- [33] K.V. Kumar, S. Sivanesan, V. Ramamurthi, *Process Biochem.* 40 (2005) 2865–2872.
- [34] C. Akmil-Basar, *J. Hazard. Mater.* B135 (2006) 232–241.
- [35] G. Crini, H.N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, *Separ. Purif. Technol.* 53 (2007) 97–110.
- [36] V.K. Gupta, S.K. Srivastava, D. Mohan, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (6) (1997) 2207–2218.
- [37] A. Mittal, *J. Hazard. Mater.* B133 (2006) 196–202.
- [38] P. Janos, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 5792–5798.
- [39] J. Zhang, Y. Li, C. Zhang, Y. Jing, *J. Hazard. Mater.* 150 (2008) 774–782.
- [40] S.S. Tahir, N. Rauf, *Chemosphere* 63 (2006) 1842–1848.
- [41] S.D. Khattri, M.K. Singh, *Adsorp. Sci. Technol.* 17 (1999) 269–282.
- [42] M.J. Iqbal, M.N. Ashiq, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 57–66.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de caractériser l'halloysite de Djebel Debbagh et de l'intercaler par des acétates. L'intercalation a été étudiée en tenant compte de plusieurs paramètres. Nous avons ainsi considéré la nature du cation associé à l'anion acétate et le temps de contact solide-solution. Le suivi a été assuré par diffraction des rayons X, infrarouge à transformée de Fourier et par évaluation de la surface spécifique. Ces matériaux modifiés ont servi par la suite à la récupération de vert malachite à partir de la phase liquide.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile de Djebel Debbagh. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a montré que ce matériau est constitué principalement d'halloysite qui se présente sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5 μm de longueur et de 0,1 μm de diamètre. La détermination de la capacité d'échange cationique, par dosage conductimétrique, a abouti à une C.E.C. de 19,2 méq / 100 g d'halloysite. L'adsorption d'azote à 77 K a conduit à une surface spécifique de 64 m^2/g , calculée d'après la méthode de BET.

La chimie d'intercalation fait appel aux solides de basse dimensionnalité dans lesquels les liaisons fortes ne se développent pas dans les trois dimensions de l'espace. Il s'agit essentiellement de solides bidimensionnels, à l'instar des argiles kaolinitiques de type halloysite, constituées de feuillets séparés par des lacunes appelées espace interfoliaire. Des espèces ioniques ou moléculaires peuvent être intercalées réversiblement entre ces feuillets. Ces solides présentent ainsi une « surface interne » facilement accessible qui facilite les échanges chimiques entre le réseau « hôte » et son « invité ».

La réaction de l'intercalation des acétates au sein du réseau cristallin de l'halloysite est lente à démarrer, à température ambiante. Une période d'induction assez longue doit être respectée, car rien ne se produit en deçà d'une semaine. A partir de sept jours, les échantillons intercalés par l'acétate de sodium laissent apparaître progressivement plusieurs bandes

d'absorption vers 3695, 3450 et dans l'intervalle 1700-1500 cm^{-1} . Elles correspondent respectivement aux vibrations des hydroxyles de la surface interne, d'élongation des liaisons OH des molécules d'eau et de déformation de H_2O , dues aux quantités d'eau supplémentaires introduites. Cette eau sert non seulement à l'hydratation du cation associé à l'anion acétate mais également au remplissage de l'espace interfoliaire. L'analyse par FTIR montre également que $\text{M}^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$ interagit avec les groupes hydroxyles de la surface interne, à travers l'établissement de nouvelles liaisons hydrogènes.

Les diffractogrammes des échantillons modifiés montrent un déplacement du premier pic vers les faibles valeurs de 2θ , synonyme d'intercalation. Le taux est influencé par la présence du cation lié à l'acétate. La fraction d'halloysite intercalée par NaCH_3COO varie linéairement avec le temps de traitement et atteint un taux de 91%. Le degré d'expansion reste toutefois inchangé, puisque la valeur du paramètre c demeure pratiquement constante, autour de 10,1 Å. Pour les solides intercalés par $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, des degrés d'expansion aussi élevés que 13,1 et 13,9 Å ont été obtenus. La fraction intercalée reste néanmoins faible, de l'ordre du tiers. Les espacements de 10,1 et > 13 Å ont été attribués, respectivement, aux orientations parallèle et perpendiculaire de l'anion acétate dans l'espace interfoliaire.

Comme application, nous avons récupéré le vert malachite à partir de phase aqueuse. Le travail entrepris consistait en une étude cinétique, une modélisation des isothermes ainsi qu'une étude thermodynamique. Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique.

L'adsorption de vert malachite est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'étude cinétique a montré que l'adsorption de ce colorant suit le modèle de pseudo-second ordre qui suggère que le processus dépend du couple adsorbat-adsorbant. Une comparaison des valeurs de l'épaisseur de la couche limite montre que ce paramètre varie peu. Ainsi, l'étendue de ce paramètre n'est pas influencée de façon significative par le cation combiné à l'acétate.

Pour les halloysites intercalées, le colorant s'adsorbe selon l'ordre:

D30J > DPb15 > DNH15 > halloysite non intercalée

Le processus s'expliquerait par des interactions de type attraction électrostatique entre les espèces cationiques dues au vert malachite et des groupements SO^- associés à la surface des solides halloysitiques.

Afin d'ajuster les données expérimentales par des équations d'isotherme, nous avons considéré deux modèles classiques: ceux de Langmuir et Freundlich. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques montre que l'adsorption serait non spontanée et favorisée à température élevée. Elle met en évidence également la nature endothermique du processus de rétention. La fixation du vert malachite sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système colorant-halloysite modifiée désordonné.