



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM

UNIVERSITE

FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

Abdelhamid Ibn Badis

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

MOSTAGANEM

Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires

N° D'ORDRE : M /2011

MEMOIRE

Présenté pour obtenir

LE DIPLOME DE MAGISTER

SPECIALITE: Génie des procédés

Option : Elaboration et valorisation des matériaux

Par

BESSAHA Fatiha

MODIFICATION D'UNE ARGILE DE TYPE 1:1 ET APPLICATION A LA RECUPERATION DE POLLUANT

Soutenu le 11/12/2011 devant la commission d'examen:

A. BELHAKEM	Maître de Conférences	Université de Mostaganem	Président
K. MAROUF	Maître de Conférences	Université de Mostaganem	Examinatrice
M. DJENNAD	Maître de Conférences	Université de Mostaganem	Examineur
A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem	Directeur de mémoire

Dédicaces

A mes parents

A mes frères

A mes sœurs

A tous ceux qui me sont chers

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2.M), en collaboration avec le Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET, Université Paul Sabatier, Toulouse) ainsi que le Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO, Université de Poitiers).

Je remercie vivement Monsieur Amine Khelifa, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour avoir largement contribué, de par la qualité de ses conseils, de par ses encouragements, à l'aboutissement de ce travail.

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

Je suis également très reconnaissante à Mr Ahmed Belhakem, Maître de Conférences à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à Madame Kheira Marouf et Monsieur Mhamed Djennad, Maîtres de Conférences à l'Université de Mostaganem, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je voudrais également exprimer mes sincères remerciements à Madame Souhila Bendenia, Maître-assistante à l'Université de Mostaganem.

Je remercie toute personne qui a m'a aidée de près ou de loin lors de la réalisation de ce modeste travail.

SOMMAIRE

Introductions générales	1
Bibliographie.....	3
CHAPITRE I	CONSIDERATIONS GENERALES
I.1. Argile	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	10
I.2.1. Généralités	10
-Diffractomètre à poudre.....	11
I.3. Spectroscopie infrarouge.....	13
I.4. Spectrophotométrie UV/Visible.....	19
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.....	22
I.5.4.1. Adsorption physique.....	22
I.5.4.2. Adsorption chimique.....	22
I.5.5. Facteur influençant l'équilibre d'adsorption	23
1. surface spécifique	23
2. porosité.....	23
3. Polarité	23

4. pH	23
5. Nature d'adsorbat	24
6. Température	24
I.5.6. Isotherme d'adsorption	24
I.5 .7. Cinétique d'adsorption.....	25
I.6. Vert malachite	25
I.6.1. Colorants.....	25
I.6.2. Définition.....	26
I.6.3. Propriétés de vert malachite	26
I.6.4 Synthèse de vert malachite	27
I.6.5. Utilisation	28
I.6.6. Utilisation et toxicité	29
I.6.7. Conclusion	30
Bibliographie.....	31

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

II.1. Introduction	35
II.2. Caractérisation de l'halloysite non traitée	36
II.2.1. composition chimique	36
II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C)	36
II.2.3. Distribution granulométrique	37
II.2.4. Diffraction des rayons X.....	38
II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier	39
II.2.6. Microscopie Electronique à Balayage	41
II.2.7. Propriétés électrocinétique.....	42
II.2.8. Analyse thermique par TG et ATD	45
II.3. Modification de l'halloysite	48

II.3.1. traitement thermique et chimique.....	48
II.3.2. Caractérisation par microscopie électronique à transmission.....	50
II.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X	52
II.3.4. Caractérisation texturale	54
II.3.4.1. Isotherme d'adsorption d'azote.....	54
II.3.4.2. Air spécifique	57
II.3.4.3. Caractérisation par la méthode BJH.....	60
II.3.5. Enthalpie libre de la phase adsorbée.....	65
II.3.6. Chaleur isostérique	66
II.4. Conclusion.....	68
Bibliographie	70

CHAPITRE III RECUPERATION DE VERT MALACHITE PAR LES HALLOYSITES MODIFIEES.

III.1. Introduction.....	71
III.2. récupération de vert malachite.....	72
III.2.1. Condition opératoire.....	72
III.2.2. Choix de la longueur d'onde.....	74
III.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage	74
III.3. Influence des conditions opératoires	75
III.3.1. Effet de la concentration solide /solution.....	75
III.3.2. Effet de pH.....	76
III.4. Cinétique d'adsorption.....	77
III.4.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	79
III.4.2. Modèle de pseudo seconde ordre.....	81
III.4.3. Modele de diffusion intra particulaire.....	84
III.5. Isotherme d'adsorption.....	87
III.6. Affinité d'adsorption.....	89

III.7. Description des isothermes.....	90
III.7.1. Généralités.....	90
III.7.2. Isotherme de Langmuir.....	90
III.7.3. Isotherme de Freundlich.....	93
III.8. Grandeur thermodynamique.....	95
III.9. Comparaison avec d'autres adsorbants.....	97
III.10. Conclusion	98
Bibliographie.....	100
CONCLUSION GENERALE.....	102

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, BET, Zêtamétrie et Diffraction Laser. 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 la structure, la texture, et la morphologie de l'halloysite de Djebel Debbagh. Ce matériau a subi par la suite des modifications thermique et chimique à travers une calcination à 600 °C et une attaque avec HCl, à différentes concentrations. Ces traitements ont pour but de provoquer une déshydroxylation ainsi qu'une désalumination, de sorte à libérer plus d'espace à l'intérieur de ce matériau et ainsi augmenter sa surface interne. Les solides traités ont également fait l'objet d'une caractérisation physicochimique.

Nous avons examiné par la suite la possibilité d'utiliser les halloysites modifiées, 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 ratio solide/solution, 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 physico-chimiques des argiles, du vert malachite ainsi qu'un certain nombre de méthodes (DRX, spectrophotométrie UV/Visible) sont présentées dans le premier chapitre.

Le deuxième chapitre, expérimental, est consacré à la caractérisation physicochimique de l'halloysite de Djebel Debbagh, ainsi que son traitement thermique, à 600 °C, et chimique par HCl à différente concentration. Pour cela, nous avons utilisé les concentrations 0,5, 3, 5 et 7 N. Les solides obtenus, soit H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N, ont été analysés par ICP-AES, Microscopie Electronique à Transmission, Diffraction des Rayons X et adsorption d'azote à 77 K.

Le dernier chapitre traite de la récupération de 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_2O_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 7 Å

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.).

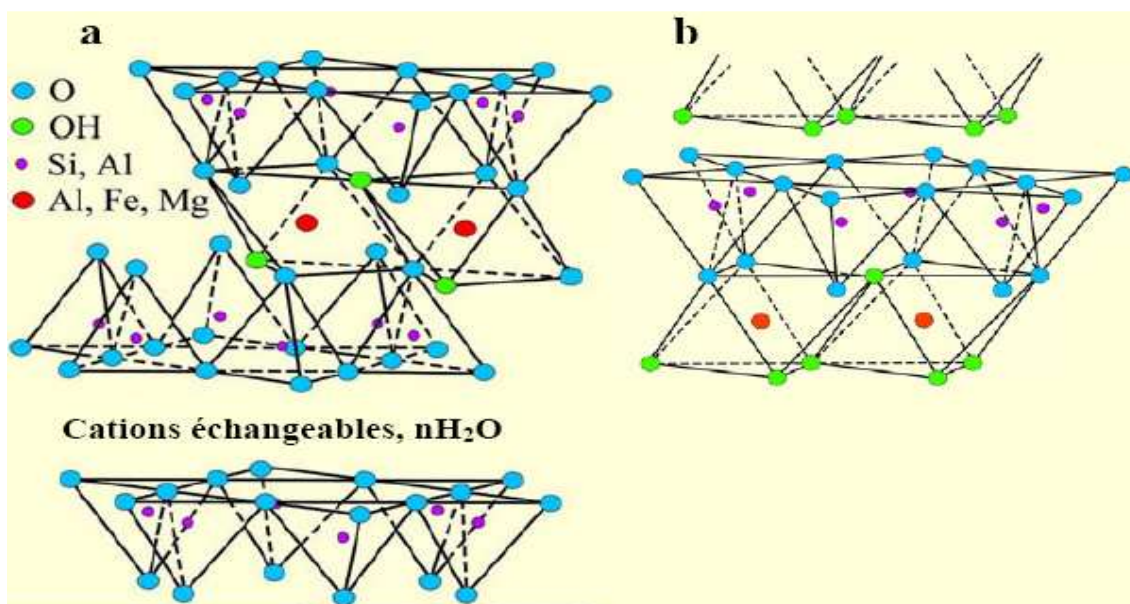


Figure I.1: Structures des minéraux argileux de type 2:1 (a); de type 1:1 (b)

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 interfeuillets stabilisent alors l'empilement.

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 coordination 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.).

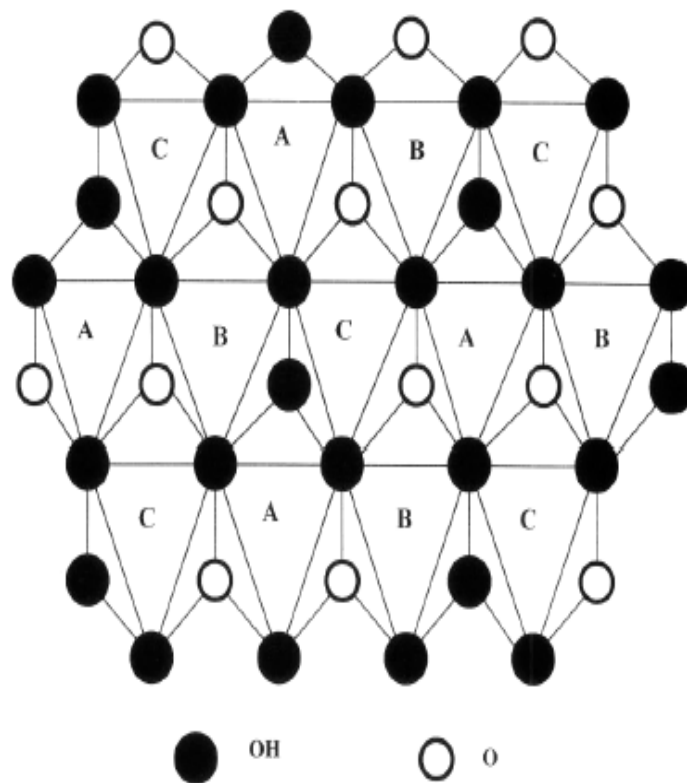


Figure I.2: Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1:1

montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques [3]

Kaolinite

La kaolinite est le minéral caractéristique des argiles de type 1:1, de formule chimique $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$. 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.

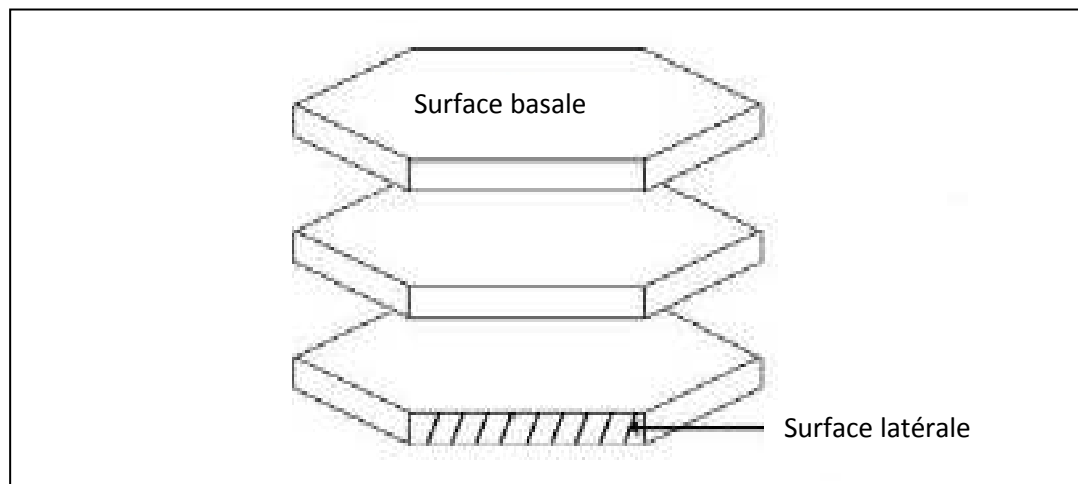


Figure I.3: Différents types de surfaces d'une kaolinite

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 $-\text{AlOH}$.

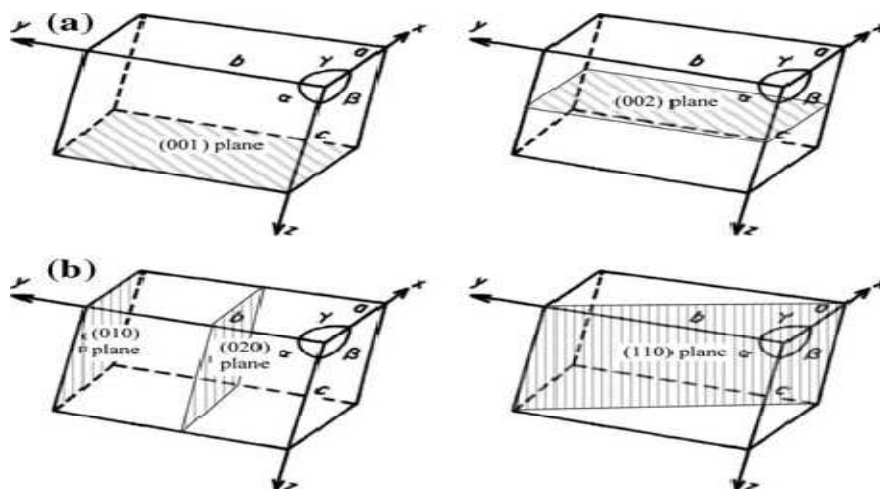


Figure I.4: Plans réticulaires d'une maille élémentaire de kaolinite

- Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O + nH_2O$. 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.

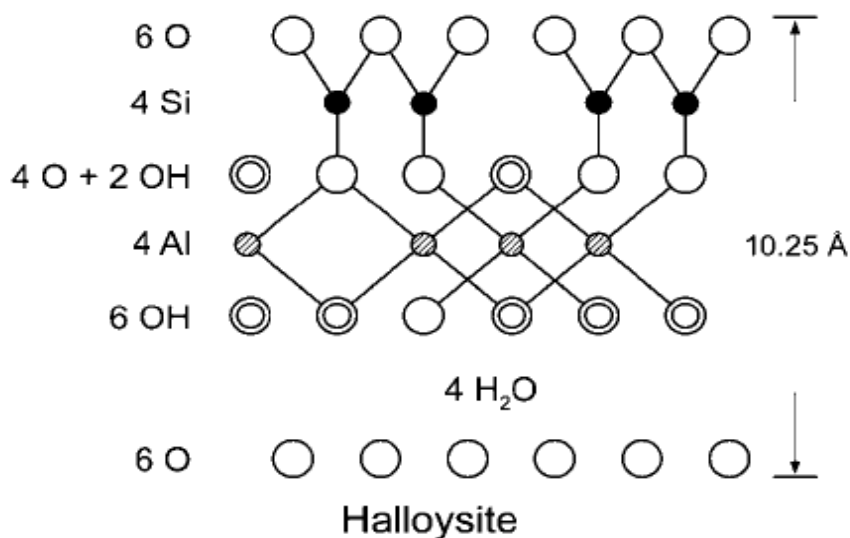


Figure I.5: Structure de l'halloysite hydratée

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 (figure I.7) [5,6].

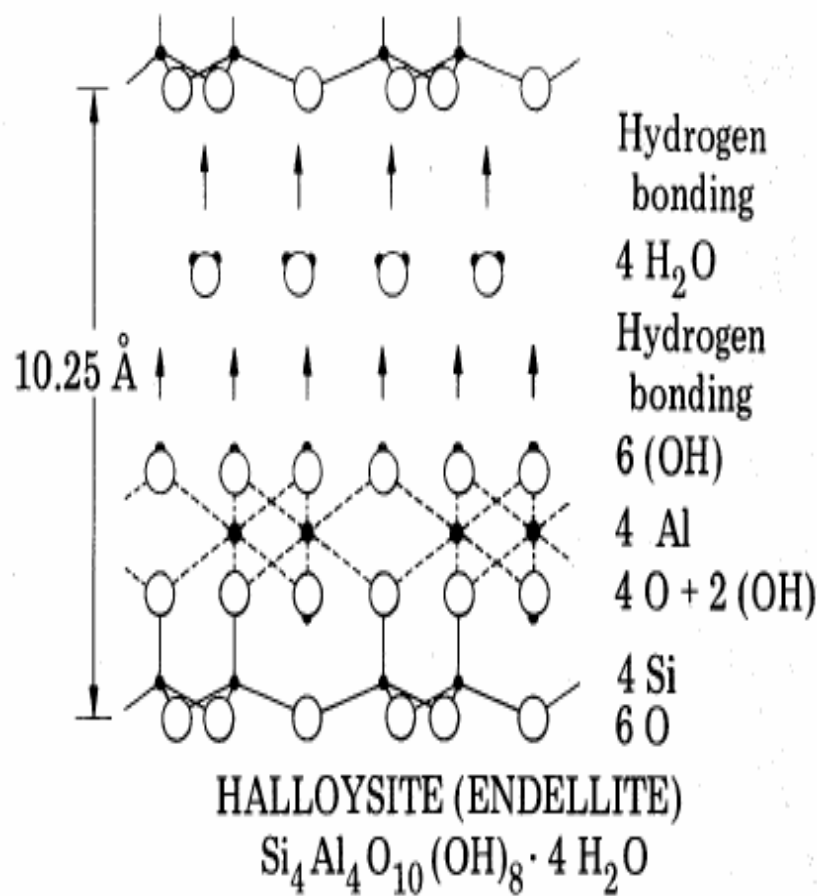


Figure I.6: Structure cristalline et type de liaison entre feuillets d'halloysite

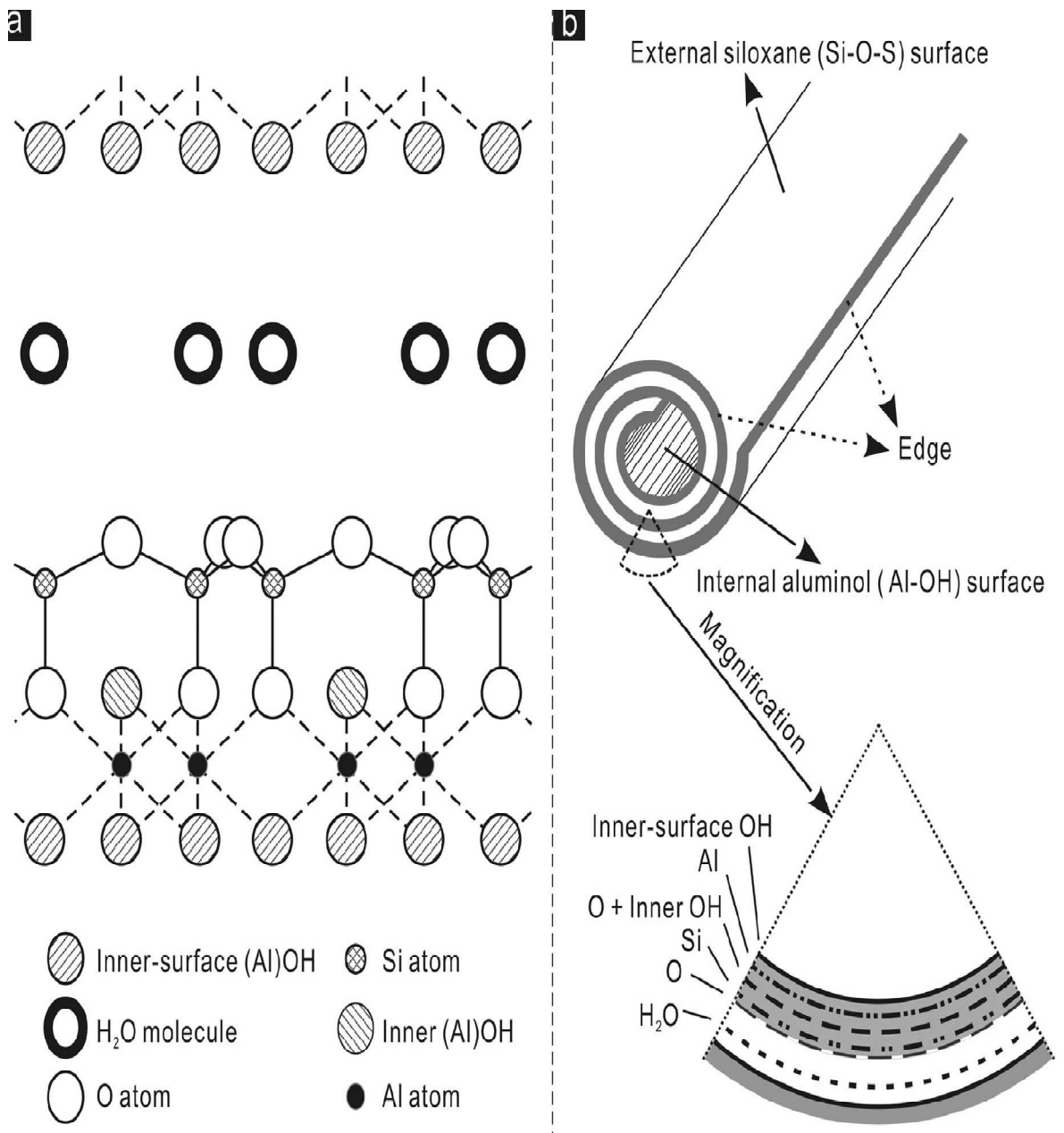


Figure I.7: Structure tubulaire de l'halloysite

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 [7,8].

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages des plans réticulaires plus ou moins denses (Figure I.8.). 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.

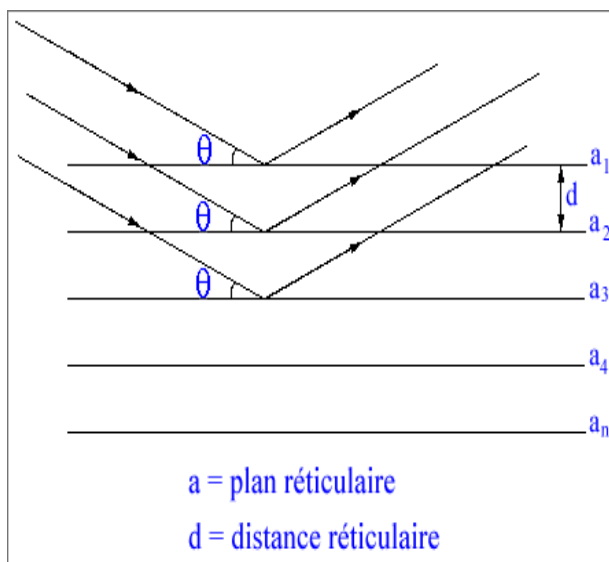


Figure I.8: Principe de la loi de Bragg

- 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.9.



1 : Tube à rayons X

2 : Goniomètre

3 : Détecteur

Figure I.9: 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 [9].

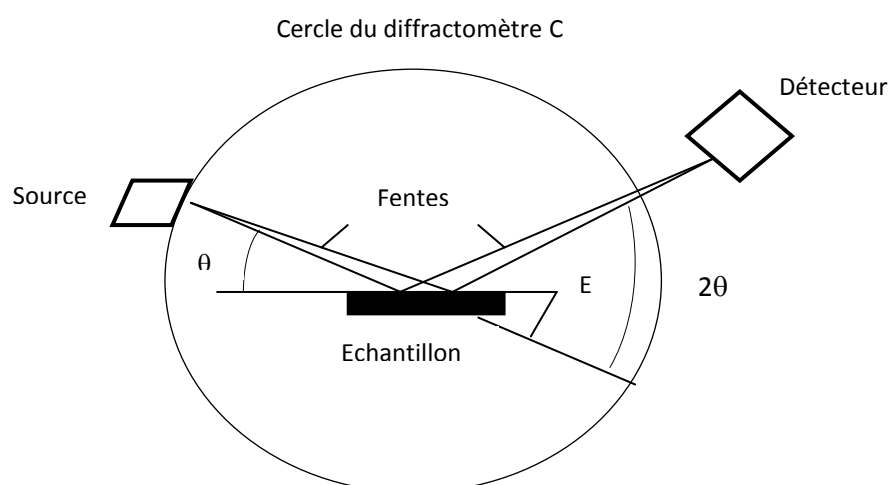


Figure I.10: Principe du diffractomètre à poudre dans la géométrie de Bragg-Brentano.

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 ($\theta, 2\theta$).

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:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{loi de Bragg}) \quad (\text{I.1})$$

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 à analyser. 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 crée 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.11.

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)

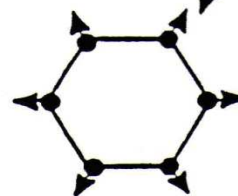


Figure I.11: Différents types de vibration d'après la spectroscopie IR

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 [10]. 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 [11].

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	3695	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	345	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 [12]. La bande à 3695 cm^{-1} est due aux groupes hydroxyles de la surface interne (Figure I.12.). Des bandes à 3669 et 3652 cm^{-1} ont également été attribuées à ce type de groupe [13,14]. La bande à 3622 cm^{-1} appartient aux hydroxyles internes, situés dans le plan qui sépare les couches tétraédrique et octaédrique (Figure I.12.). Deux larges bandes situées entre 3523 et 3458 cm^{-1} ont été attribuées aux $-\text{OH}$ associés à H_2O [15].

D'après Pampuch et Blaszcak [16] et Stubican et Roy [17], 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 $\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ [17], 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 [18].

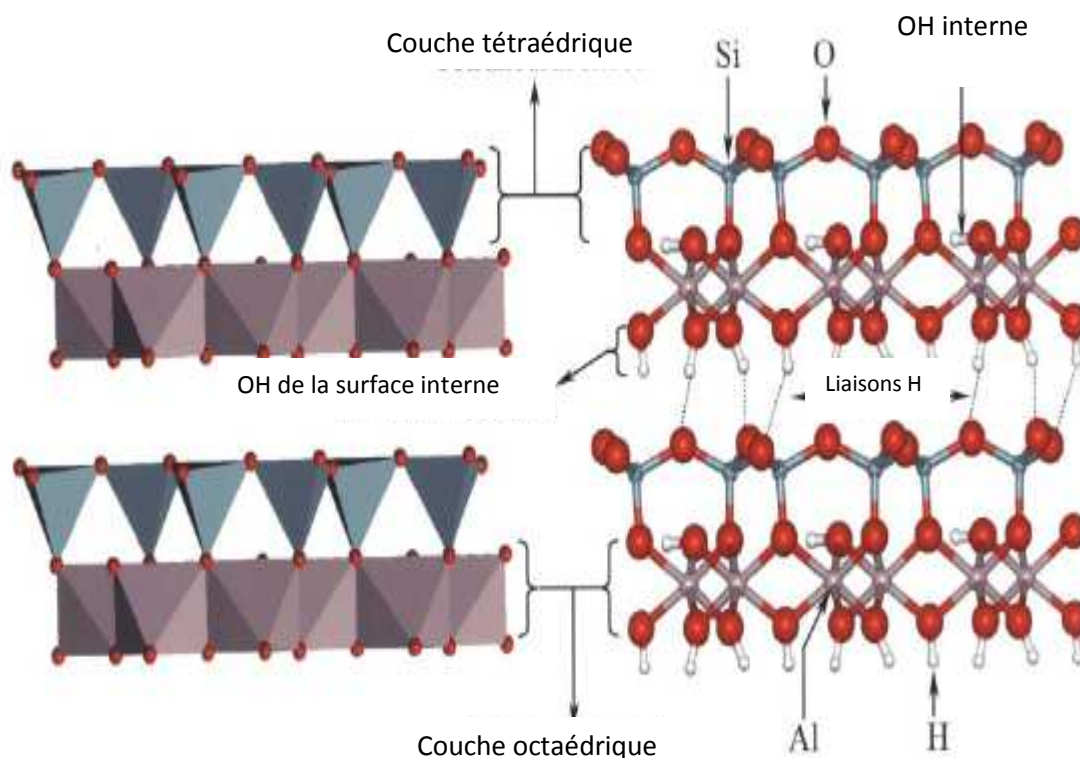


Figure I.12: Type de liaisons existant dans un minéral argileux de type 1 : 1 [19].

- 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.13.).

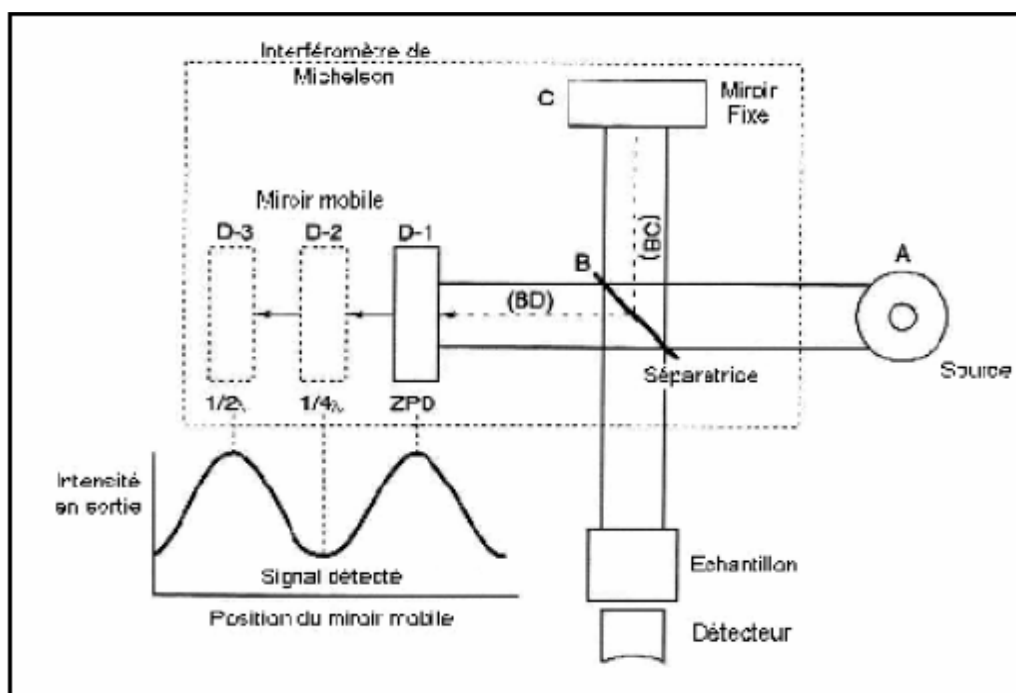


Figure I.13: Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

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 réfléchie 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 oeuvre, 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 [21].

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* [22].

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* :

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (I.2)$$

Où :

I : intensité de lumière sortante,

I_0 : intensité de lumière entrante,

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

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.14). Nombre de réalisations instrumentales informatisées permettent de traiter les spectres.

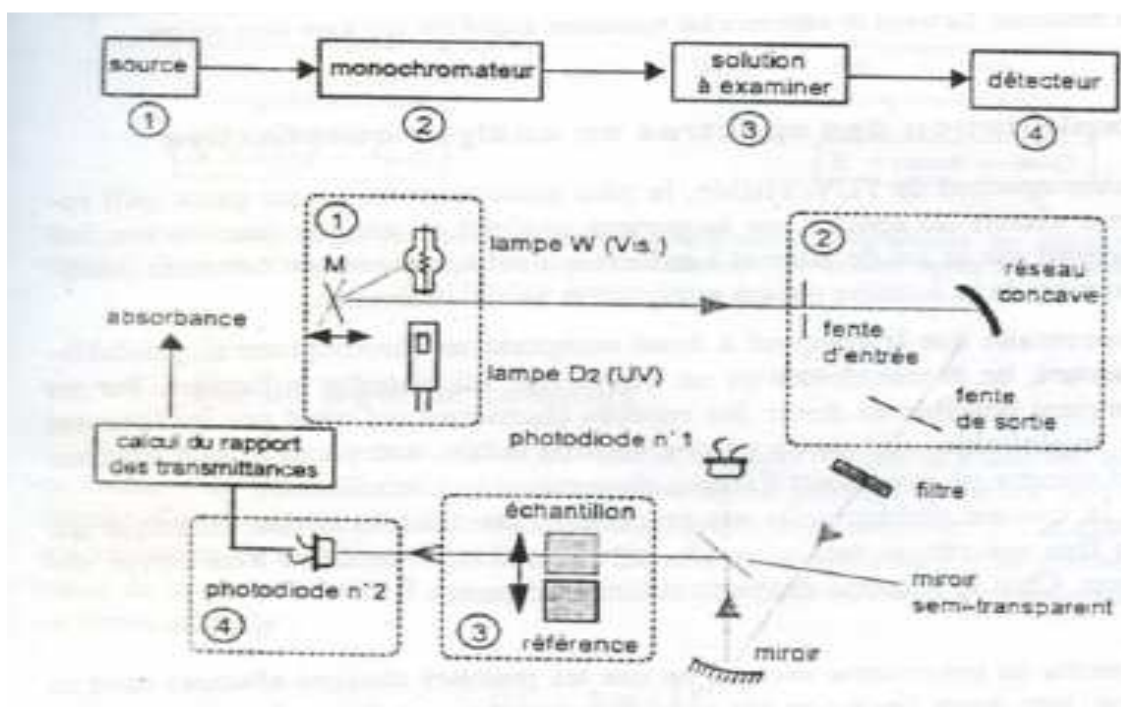


Figure I.14 : Schéma optique du spectrophotomètre simple faisceau

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 [23].

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 [24].

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 [25]

Toute adsorption entraîne une diminution de l'énergie du système et est exothermique [26].

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) [27].

I.5.3. Applications de l'adsorption [28,29]

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 : [25]

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'adsorption 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 [30]

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 [31]

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

3-Polarité [31]

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 [31]

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 substance acides.

5- Nature de l'adsorbat [32]

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, aussi : les composées 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 [33]

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

I.5.6. Isotherme d'adsorption [34]

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 :

$$C_s = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad (I.3)$$

L'isotherme d'adsorption est obtenu en traçant la quantité de produit adsorbé (C_s) en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e . Généralement on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S (Figure I. 15) suivant la classification de Giles.

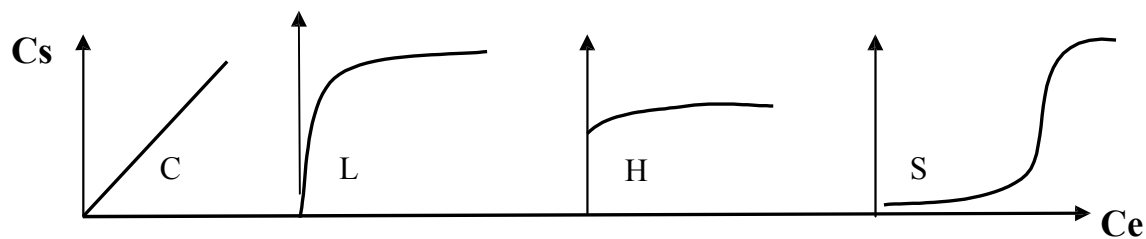


Figure I.15: Classification des isothermes d'adsorption de Giles

I.5.7. Cinétique d'adsorption [35]

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 [36]

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 son 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.

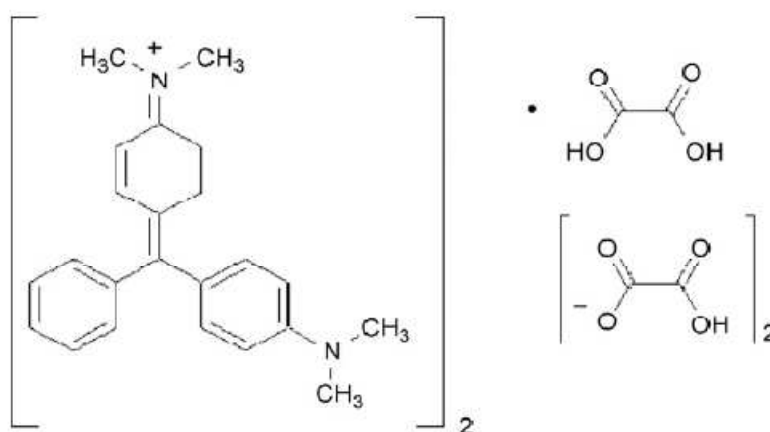
I.6.2. Définition

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 [37].

I.6.3. Propriétés de vert malachite

Formule chimique : $C_{52}H_{54}N_4O_{12}$ [38]

Structure chimique du vert malachite [38]:



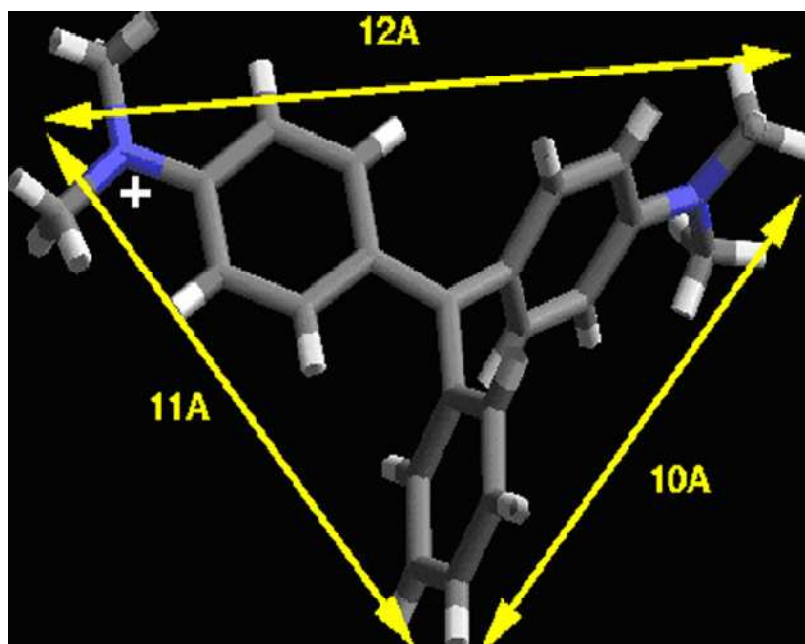
Nomenclature : triphénylméthane diamine.

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 [39] :



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)

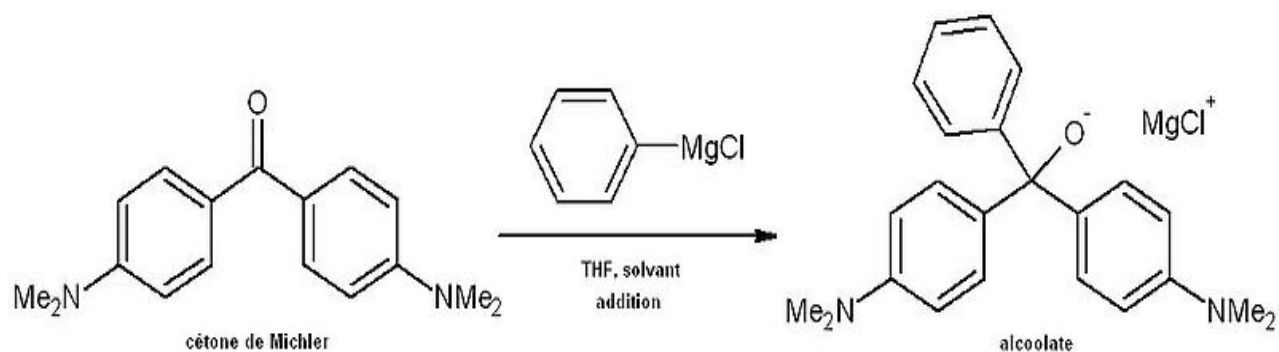
Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution.

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 [40]

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.

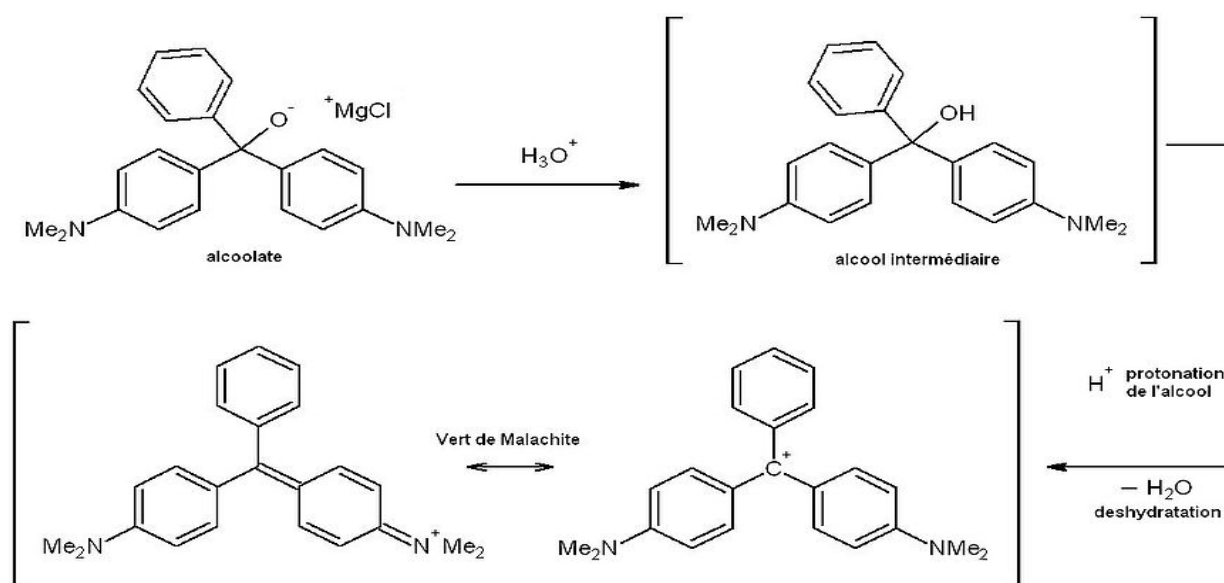


Figure I.16: Mécanisme de synthèse du vert malachite

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 [41,42]. Il est aussi utilisé comme :
- ❖ antiseptique, mais uniquement pour les applications externes sur les plaies et les ulcères [43] ;
- ❖ agent de colorants alimentaires, additifs alimentaires [44] ;
- ❖ désinfectant médical [44] ;
- ❖ indicateur coloré de pH en chimie ;
- ❖ La solution aqueuse du vert Malachite a 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 [45].

- 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 [43].

- Par inhalation, chez l'homme il peut provoquer l'irritation des voies respiratoires, il causes le tractus gastro-intestinal après l'ingestion [43].

- Le Contact avec le vert de malachite provoque une irritation des yeux et de la peau avec rougeur et douleur [44].

- Il a des propriétés qui font qu'il est difficile de l'éliminer des solutions aqueuses [46].

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, TG-ATD ...

L'halloysite traitée thermiquement et chimiquement subira une caractérisation physicochimique et sera utilisée par la suite afin de récupérer le 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, Jackson, in chemistry of the soil, by litton Educational publishing, Inc. Ed. (1964).
- [5] C.A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux, Eds. Septima, (1982).
- [6] E. Castellini et al, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 329 (2008)
31–37.
- [7] F. Boucher, Formation permanente: diffraction par les matériaux polycristallins, Nantes (1999).
- [8] A.J.C. Wilson, Introductory tables for crystallography, C, Mathematical, Physical and
chemical tables, 2nd Ed, JUCR, Kluwer, Dordrecht: IUCr/ Kluwer (1992).
- [9] R. Ouahas, Eléments de radiocristallographie, OPU, Alger (1984).
- [10] V.C. Farmer, London (1974) 331-363.
- [11] F. Del Rey – Bueno, J. Romero-Carballo, E. Villafranca-Sanchez, A. Garcia-Rodriguez, E.M.
Sebastian, 21 (1989) 67-84.
- [12] H. Hayashi, K. Oinuma, Clay Science, 1 (6) (1963) 8.
- [13] C.A. Hess, V.R. Saunders, J. Phys.Chem., 96 (1992) 4367.
- [14] D.R. Collins, C.R.A. Catlow, Acta Crystallogr., B47 (1991) 678.

- [15] E. Srasra, F. Bergaya, J.J. Fripiat, *Clays and Clay Mineralogist*, 42 (1994) 237-241.
- [16] R. Pampuch, K. Blaszcak, P. A. Nauk, O. Krakowie, P. K. Nauk, *Tech. Ceram.*, 3 (1964) 5.
- [17] V. Stubican, R. Roy, *American Mineralogist* 46 (1961) 32.
- [18] Z. Maksimovic, J.L. White, *Proc. Int. Clay Conf.*, 1972 (1973) 61.
- [19] D.L. Bish, *Clay Mineralogist* 41 (1993) 738.
- [20] L. Amirouche, Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc(II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de magister, université de mouloud rammeri de Tizi-ouzou (2011).
- [21] W. Kemp, « Qualitative organic analysis: spectrochemical techniques », 2nd Ed, McGraw Hill book company, United Kingdom, 1986.
- [22] G. Charlot, « dosages absorptiométriques des éléments minéraux », 3^{ème} Ed., 1978, MASSON, Paris.
- [23] R. Papin, technique de l'ingénieur, « l'adsorption J2730, J2731 ».
- [24] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [25] N. Benchida, étude des propriétés adsorptives de l'argile DD3. Influence de l'acidité du milieu, mémoire de la fin d'études, 2003-2004.
- [26] M. Goyal, S. Singh and Roop C. Bansal, *Journal of Carbon Science*, 5 2004 170-179.
- [27] 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.

- [28] 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.
- [39] 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.
- [30] E. Errais, réactivité de surface d'argile naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, université de Strasbourg(2011).
- [31] S. Bendou Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture, thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2009).
- [32] Opération technique- transfert de matière.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 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.

- [36] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, *Journal of Hazardous Materials* 159 (2008) 574–579.
- [37] K. Porkodi, K. Vasanth Kumarb, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 311–327.
- [38] E. Castellini, R. Andreoli, G. Malavasi, A. Deflocculant, *Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 31–37.
- [39] C. Akmil-Başar, Y. Önal, T. Kılıçer, D. Eren, *J. Hazard.Mater.* 127 (2005) 73–80.
- [40] A. martin, J.L. George, *traité des matériaux : caractérisation expérimentale des matériaux, II tome 3.*
- [41] C. Pradeep Sekhar, S. Kalidhasan, Vidya Rajesh, N. Rajesh, *Chemosphere* 77 (2009) 842–847.
- [42] E. Buluta, M.Ö. zacara, İ. Ayhan Şengilb, *Microporous and Mesoporous Materials* 115 (2008) 234–246.
- [43] R. Ahmad, R. Kumar, *Journal of Environmental Management* 91 (2010) 1032–1038.
- [44] S.P. Raghuvanshi, R. Singh, C.P. Kaushik, *Appl. Ecol. Environ. Res.* 2 (2004) 35–43.
- [45] L. Papinutti, N. Mouso, F. Forchiassin, *Fomes sclerodermeus*, *Enzyme Microb. Technol.* 39 (2006) 848–853.

CHAPITRE II**CARACTERISATION PHYSICOCHEMIE D'UNE HALLOYSITE
MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT****II.1. INTRODUCTION**

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. Dans une première étape, l'halloysite a été traitée à 600 °C. Le matériau a subi par la suite un traitement chimique par l'acide chlorhydrique. Plusieurs concentrations ont été ainsi utilisées. Les solides préparés ont été analysés par différentes techniques.

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

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

II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE NON TRAITEE

II.2.1. Composition chimique

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

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

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

*P. F. : Perte au feu

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

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

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 énergétique 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.

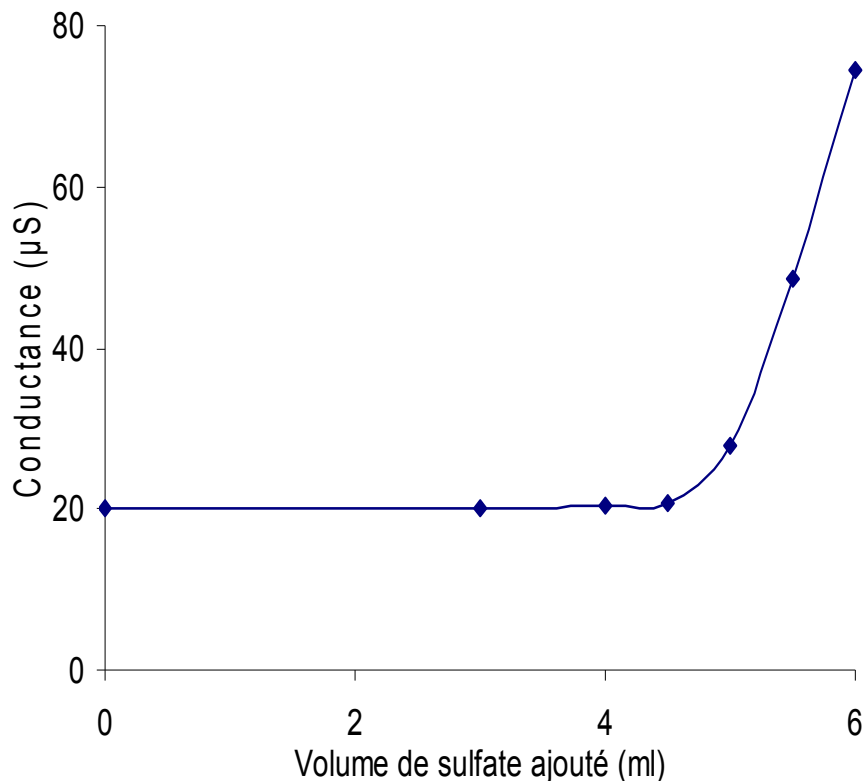


Figure II.1: Dosage conductimétrique de l'halloysite de référence

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. Distribution granulométrique

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

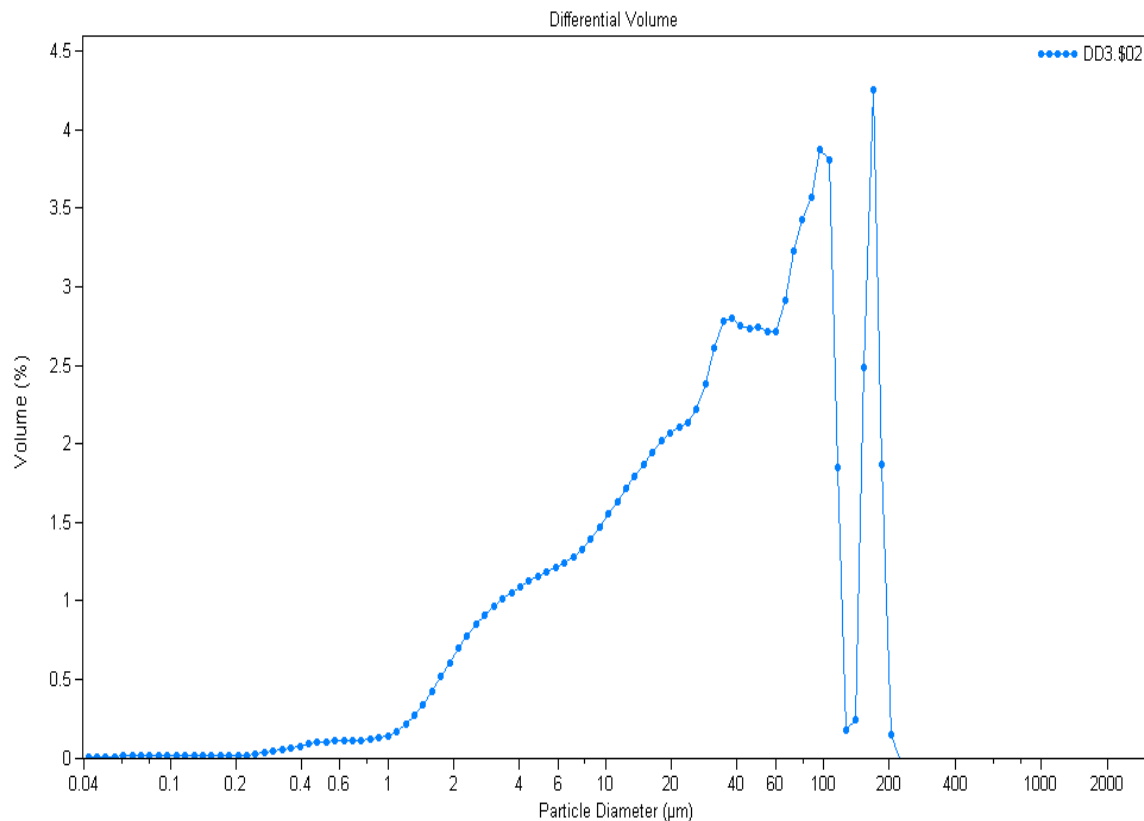


Figure II.2: Evolution de la distribution granulométrique de l'halloysite de référence

La distribution granulométrique de l'halloysite de référence montre une évolution en dent de scie. Nous observons ainsi deux épaulements suivis par deux pics distincts, ensuite par une chute abrupte. Cette dernière est relayée juste après par un pic bien distinct. Ceci prouve que la distribution granulométrique de ce matériau est hétérogène. Cette hétérogénéité s'expliquerait par le fait qu'on a affaire à une argile brute extraite à partir de gisements provenant de cavités karstiques [1].

II.2.4. Diffraction des rayons X

L'identification minéralogique de l'argile a été réalisée par diffraction de rayons X. L'appareil consiste en un diffractomètre de type Philips PW 1830, utilisant la radiation CoK_{α} , de longueur d'onde $\lambda = 1,78897000 \text{ \AA}$. Les résultats ont été obtenus suite à un balayage effectué entre 5 et 90°. Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires.

Le spectre DRX de l'halloysite de référence (figure II.3) montre une réflexion basale, h, à $7,6 \text{ \AA}$ et une autre, hh, de très faible intensité à 10 \AA . Cette dernière indique que l'halloysite est partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée aux environs de $23,5^\circ$, correspondante à une distance interréticulaire de $4,4 \text{ \AA}$, est caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire. Les réflexions (101) et (110) de quartz (q), à $3,343$ et $2,456 \text{ \AA}$, ainsi que celles (104) et (113) de calcite (c), à $3,036$ et $2,284 \text{ \AA}$, ont également été détectées. Leur faible intensité indique leur présence à l'état de traces.

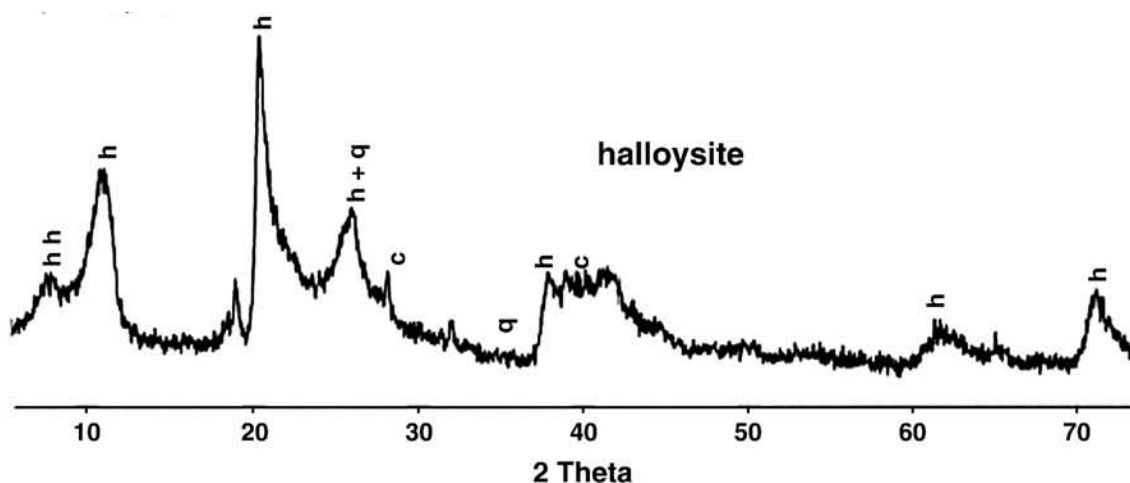


Figure II.3: spectre DRX de l'halloysite de référence

II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier

Afin de confirmer les hypothèses émises à travers la diffraction des rayons X, nous avons eu recours à l'analyse infrarouge. 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.

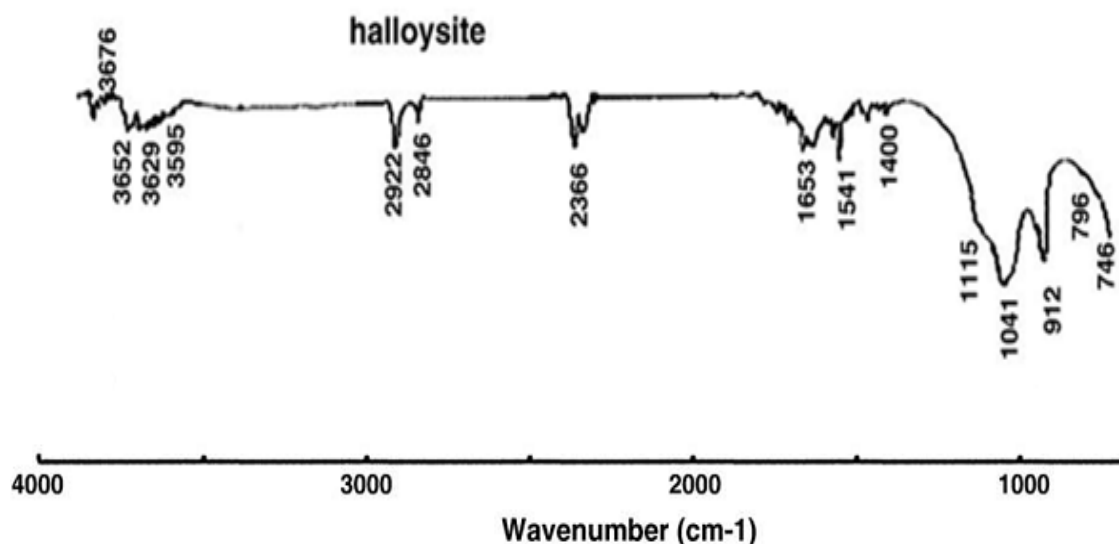


Figure II.4: Spectre FTIR de l'halloysite de référence

La figure II.4 met en évidence trois bandes dans la région spectrale 3700–3600 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 [2]. L'intervalle 800-750 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.12.) [3].

Les bandes de déformation (bending) H-O-H se situent dans la gamme 1700-1500 cm⁻¹. Elles sont plus intenses et plus larges dans l'halloysite, en comparaison avec la kaolinite [4]. La large bande centrée autour de 1653 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations des molécules d'eau adsorbées [5]. 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 [6].

Les bandes observées à 2922, 2846 et surtout 1400 cm^{-1} révèlent la présence de calcite dans le matériau [7]. 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 [7].

II.2.6. Microscopie Electronique à Balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'halloysite a été réalisée sur un microscope de type JEOL, JSM-6360, avec un agrandissement de 25000 et 50000 fois (figures II.5 et II.6., respectivement). Les particules argileuses se présentent sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5 μm de longueur et 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 [8, 9]. 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.

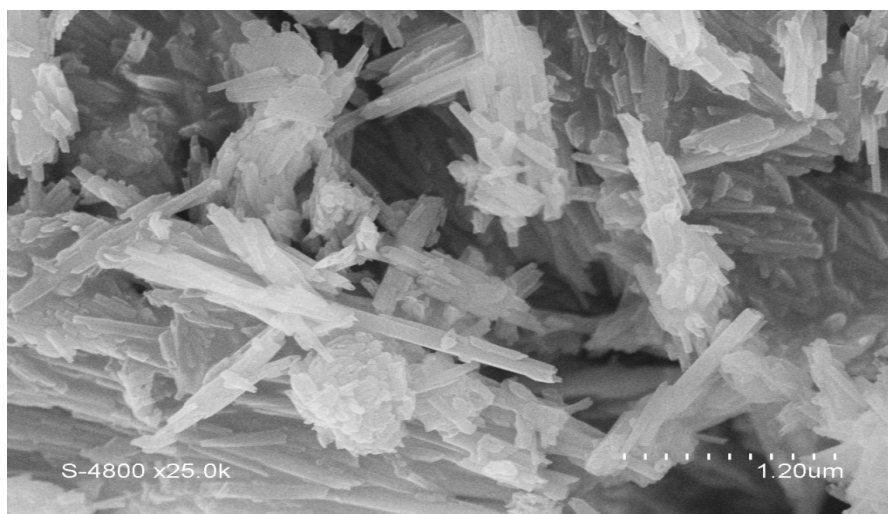


Figure II.5: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 25000 fois

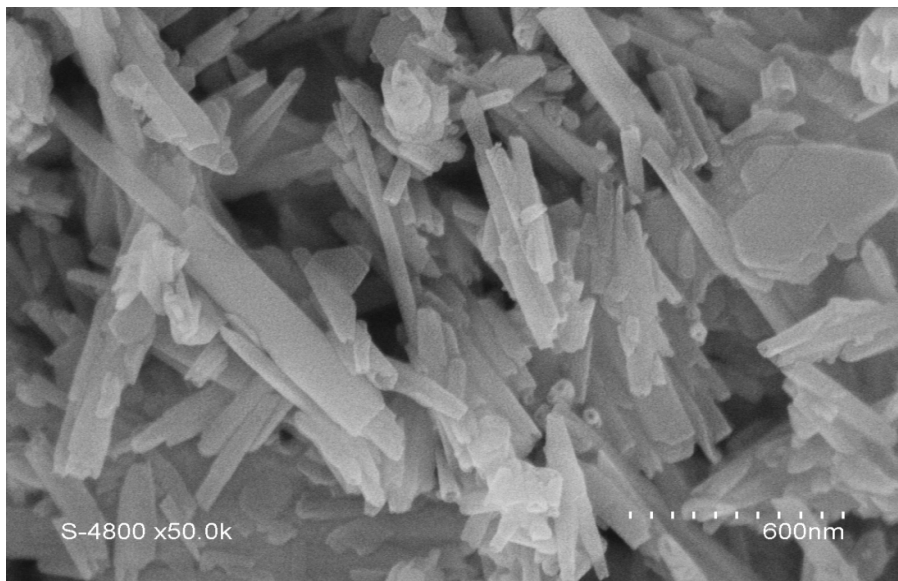


Figure II.6: Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 50000 fois

II.2.7. Propriétés électrocinétiques

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

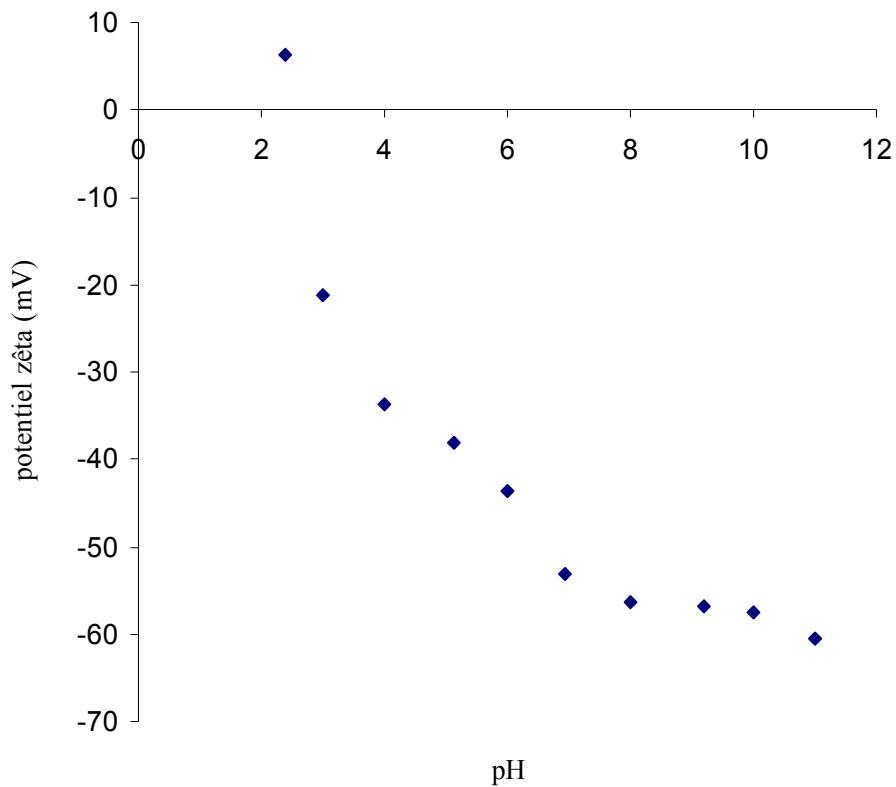


Figure II.7: Evolution du potentiel Zêta de l'halloysite en fonction du pH

D'après la figure II.7, le potentiel zêta de l'halloysite varie considérablement en fonction du pH de la solution. A pH= 2,4, le potentiel est égal à 6,24 mV, tandis qu'à 11, il est de -60,49 mV. Par ailleurs, la charge de la surface de ce minéral argileux est légèrement positive à très faible valeur de pH. Une telle évolution a déjà été reportée dans le cas d'une halloysite provenant d'un gisement situé en Nouvelle Zélande (Figure II.8.) [8], idem pour celle issue de Portugal [10].

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

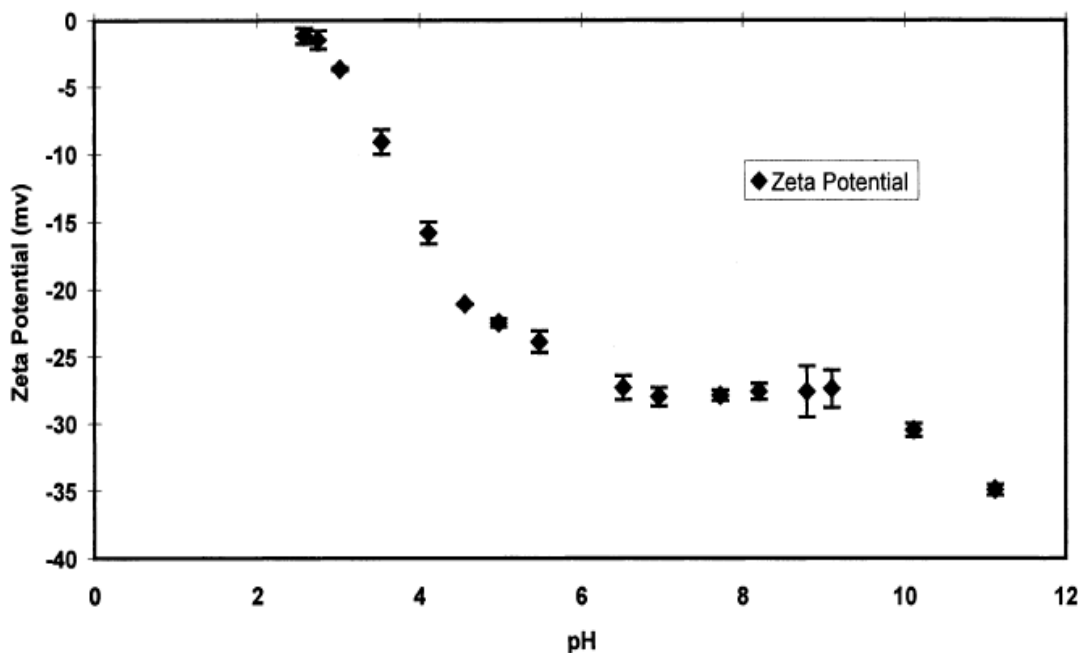


Figure II.8: Evolution du potentiel zêta de l'halloysite de Nouvelle Zélande en fonction de pH

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

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

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

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

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

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

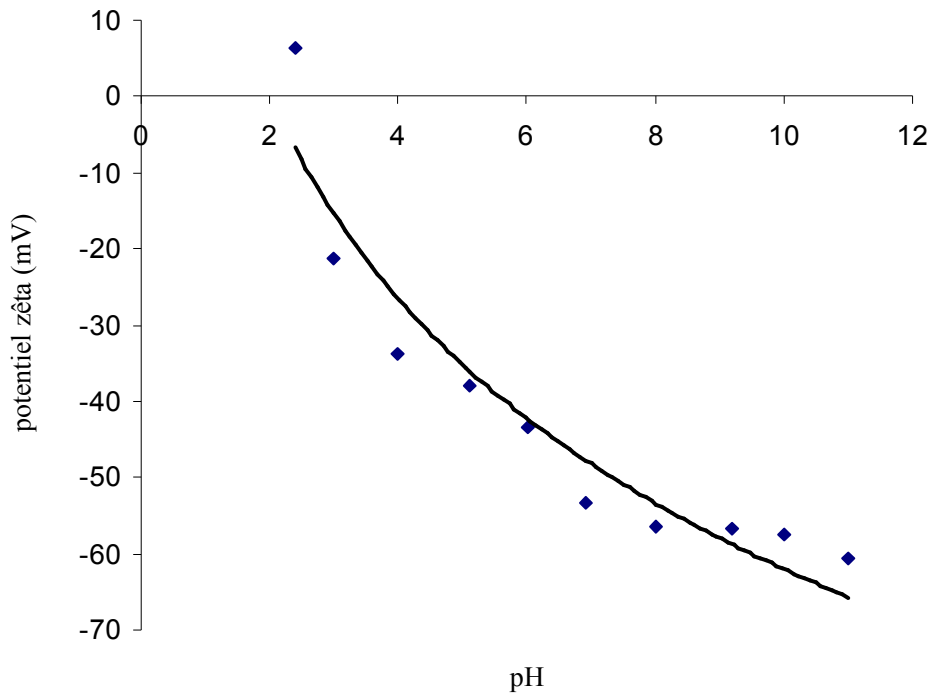


Figure II.9: Courbe de tendance de l'évolution du potentiel zêta de l'halloysite

II.2.8. Analyse thermique par TG et ATD

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

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

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

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

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

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

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

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

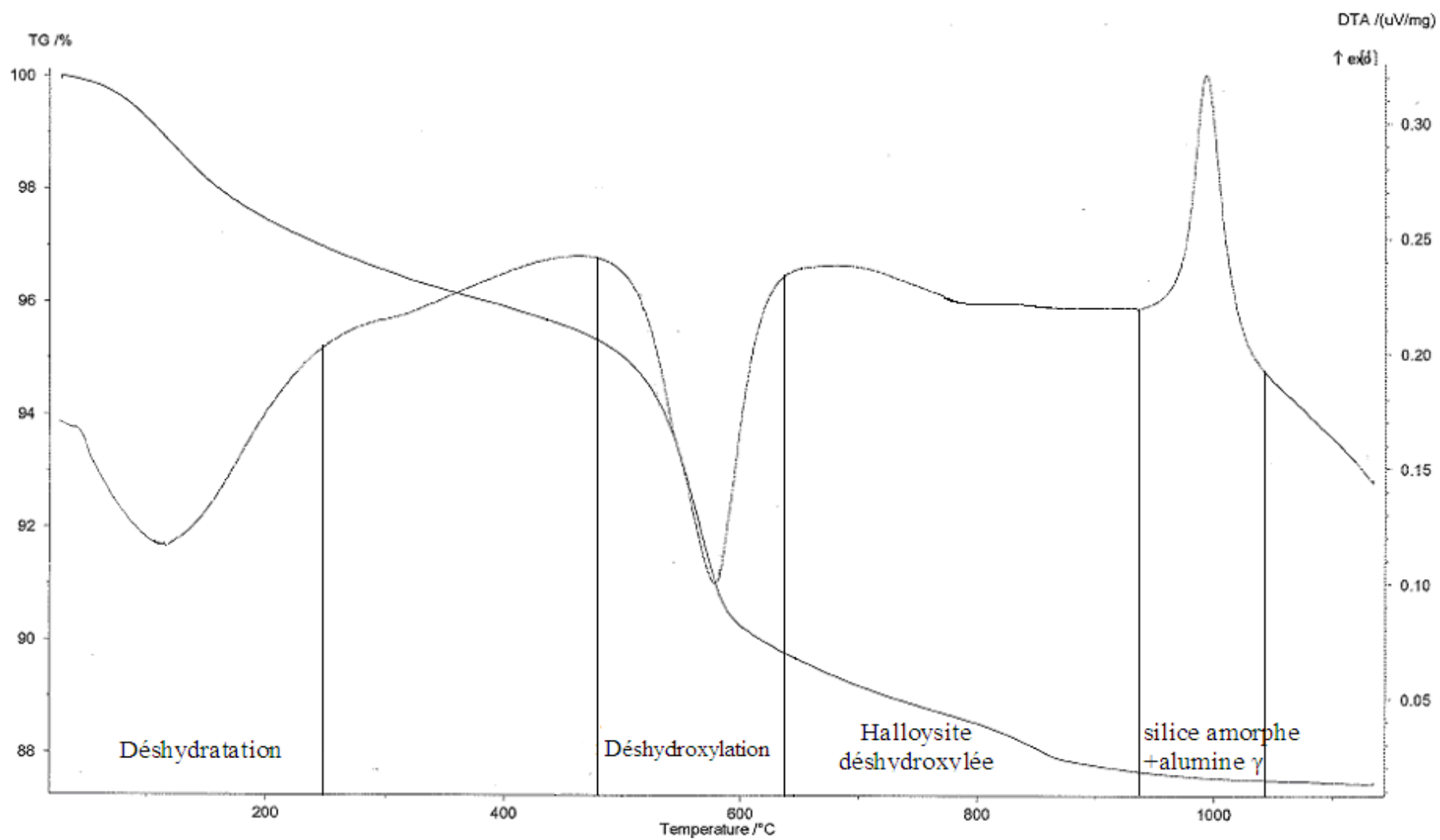
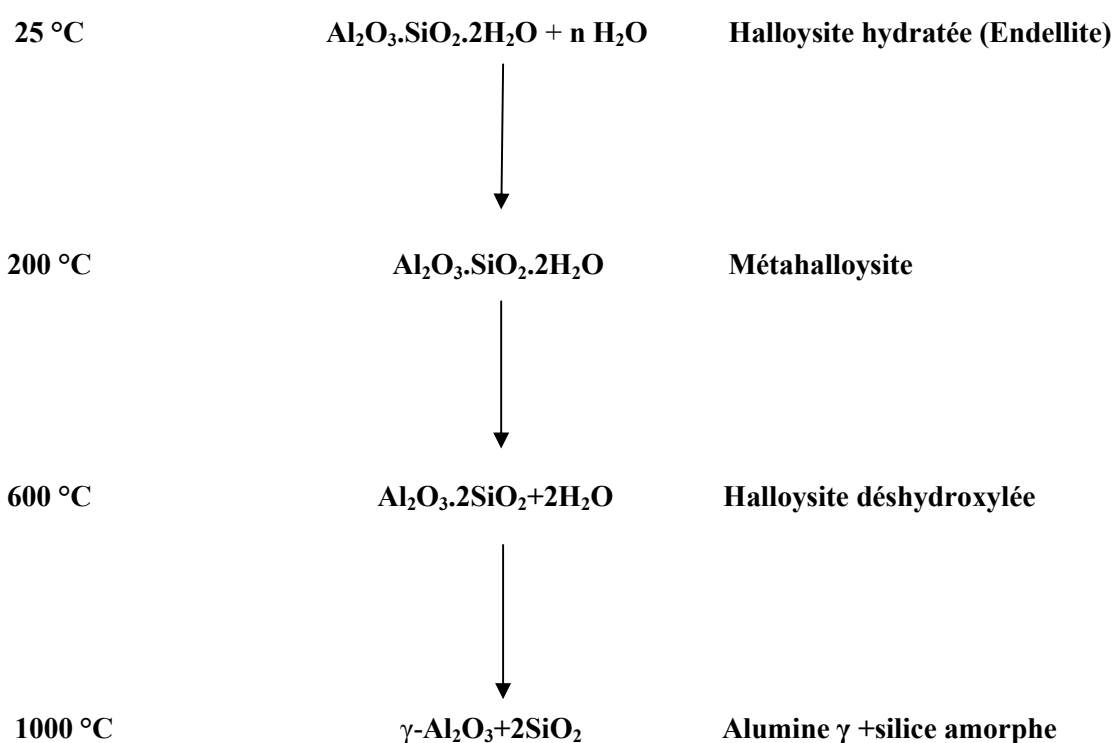


Figure II.10 : Analyse thermique TG et ATD de l'halloysite

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

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



II.3. MODIFICATION DE L'HALLOYSITE

II.3.1. Traitements thermique et chimique

400 g de DD3 sont traités thermiquement par calcination à 600 °C pendant 2 h. Dans une seconde étape, la poudre calcinée subit une activation acide en faisant réagir, sous agitation magnétique, différents échantillons de cette poudre avec une solution de HCl de normalité croissante, pendant 4 h et à 70 °C; le rapport solide/liquide étant de 1/25. Pour des raisons pratiques, chaque échantillon est réparti en trois sous-échantillons de 15 g chacun et mis dans un volume d'acide de 375 ml dans des bouteilles hermétiquement fermées. Les sous-

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

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

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

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

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

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

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

II.3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission

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

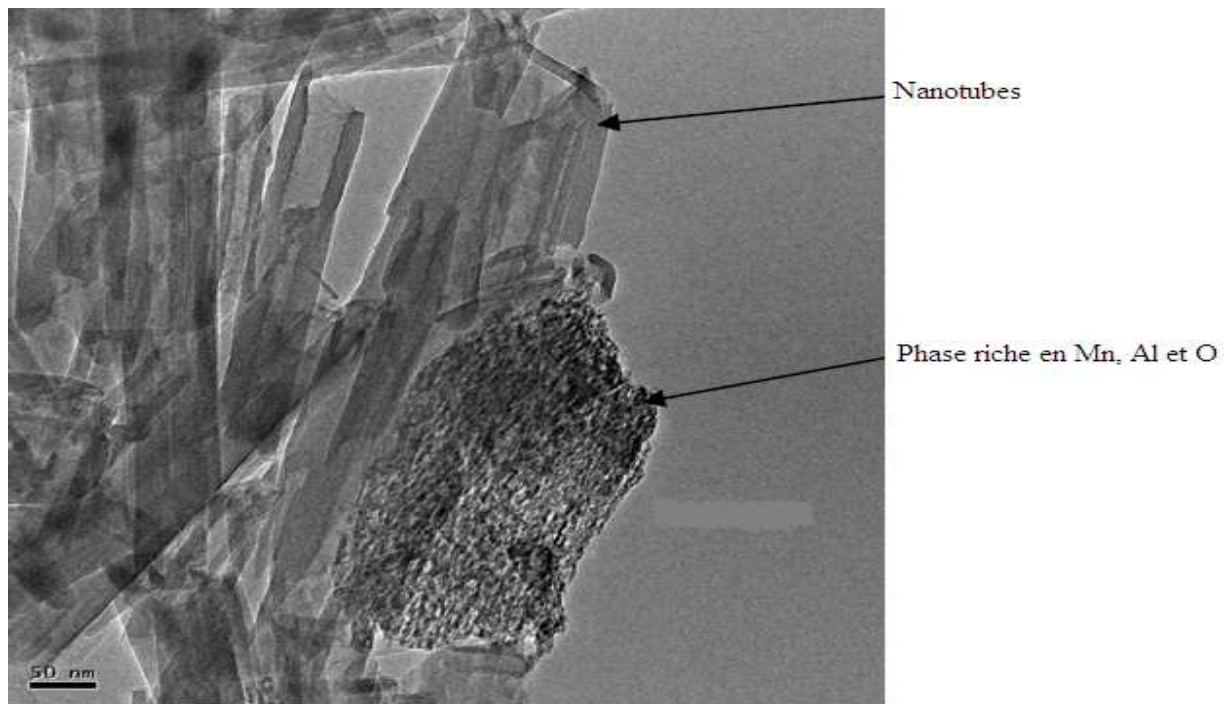


Figure II.11: Image MET de H600-0N

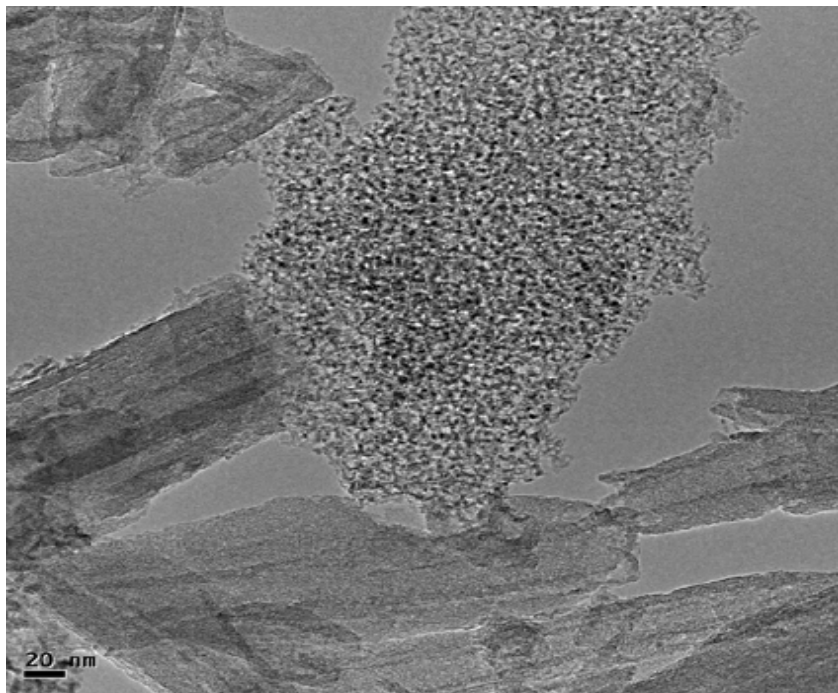


Figure II.12: Image MET de H600-5N

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

Le traitement avec une solution HCl 5N d'une halloysite calcinée préalablement à 600 °C (H600-5N, Figure II.12) aboutit également à une morphologie tubulaire, quoique qu'il s'agit de nanotubes abimés. Le phénomène de déshydroxylation associé à la lixiviation des ions Al^{3+} altère la morphologie tubulaire des halloysites.

II.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des différents échantillons sont représentés sur la figure II.13. Comparativement à l'halloysite de référence, des changements structuraux importants ont été obtenus après modification thermique (H600-0N). Une structure pratiquement amorphe a été obtenue pour ce dernier échantillon. Cette amorphisation est due à la déshydroxylation de l'halloysite, suite au départ des $-OH$ associé à la structure. Une comparaison entre les échantillons H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N, et H600-7N met en évidence une large bande, centrée autour de 25° . L'intensité de cette bande augmente avec la concentration de HCl. Elle est vraisemblablement due à l'amorphisation progressive de la structure. Un pic aux alentours de $23,5^\circ$, correspondant à une distance interréticulaire de $4,4 \text{ \AA}$ est présent pour l'ensemble des échantillons. Ceci signifie que les différentes structures maintiennent leur morphologie tubulaire. Ce résultat confirme celui obtenu par Microscopie Electronique à Transmission. Le pic à 29° ($d= 3,582 \text{ \AA}$) correspondant dans le cas d'une halloysite non modifiée à la réflexion (002), pourrait être due à la réflexion du plan réticulaire occupé par les siliciums. Ce phénomène s'expliquerait par le fait que la déshydroxylation, dû au traitement thermique, associé à la libération des cations Al^{3+} de l'édifice halloysitique, dû à l'attaque par HCl, altère la couche octaédrique dont les centres sont occupés par Al^{3+} . La couche tétraédrique SiO_4 est préservée. Un résultat identique a été trouvé dans le cas d'une kaolinite calcinée à 600 °C et traitée par H_2SO_4 [15].

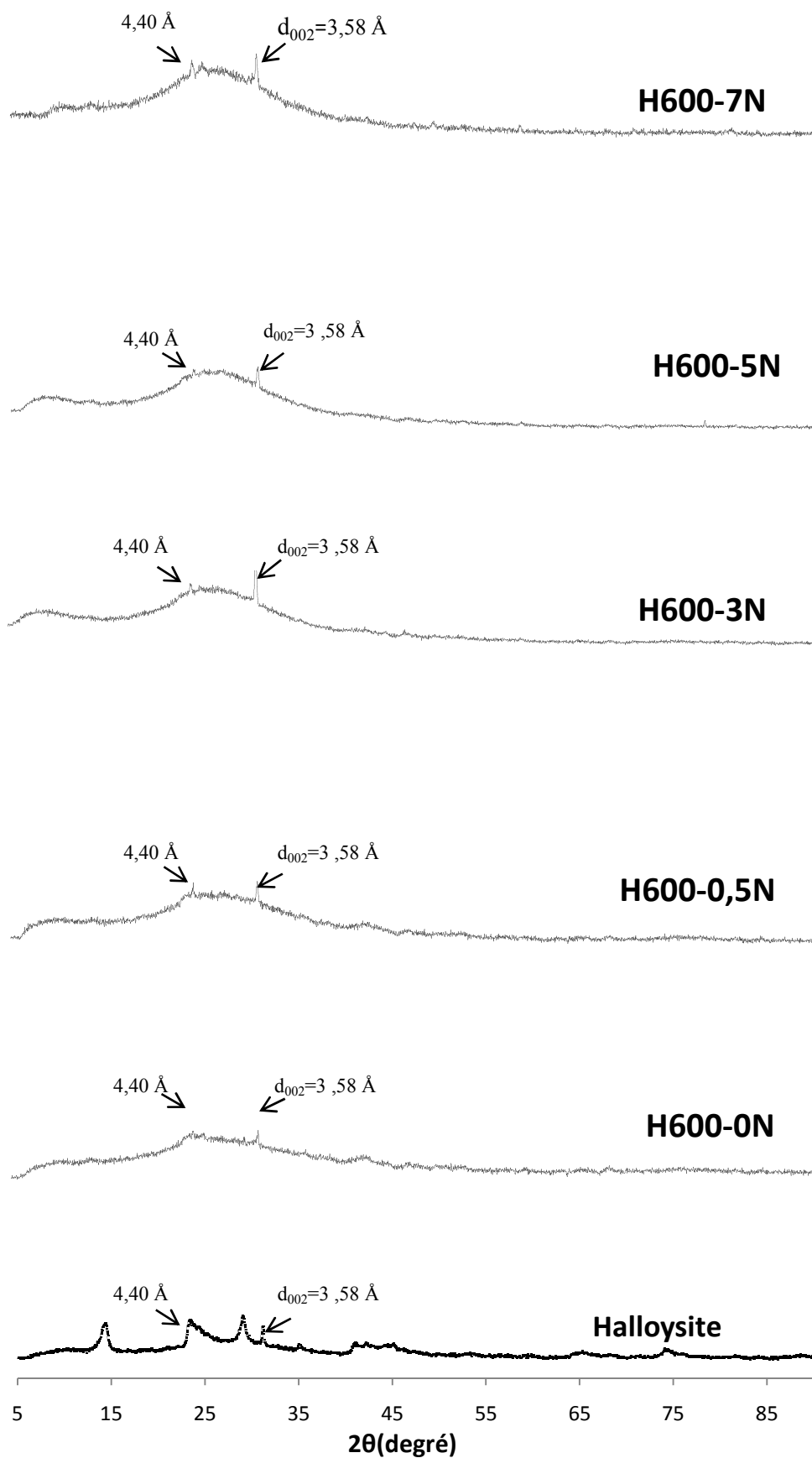


Figure II.13: Les spectres de DRX de différentes l'halloysites

I.3.4. Caractérisation texturale

II.3.4.1. Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique, ASAP 2010, de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Les isothermes d'adsorption d'azote par l'halloysite traitée thermiquement à 600 °C et chimiquement par HCl à différentes concentrations, soit 0 N, 0,5 N, 3 N, 5 N et 7 N, sont représentées en coordonnées volume adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) = f (pression d'équilibre), sur les figures II.14 à II.18.

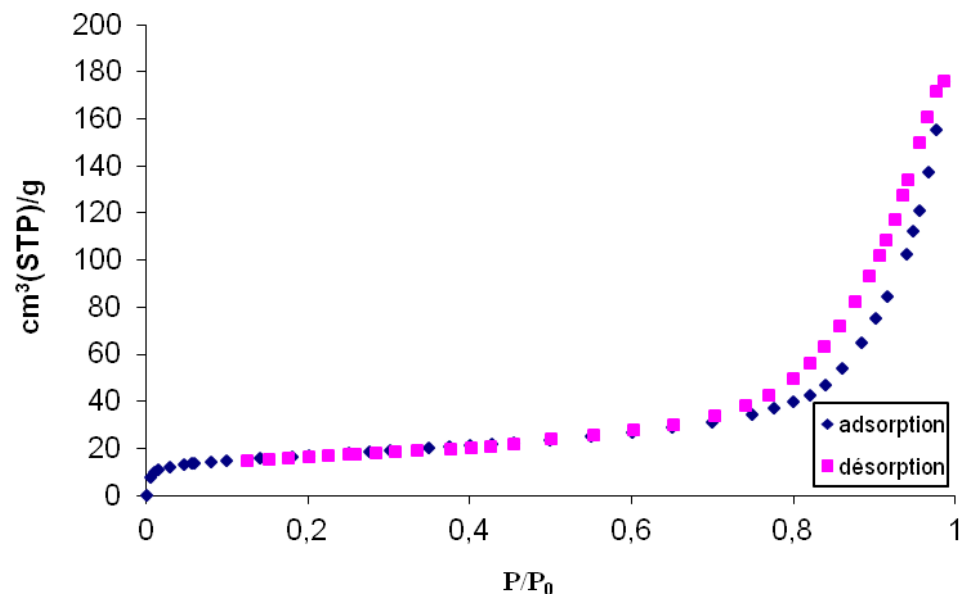


Figure II.14: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-0N.

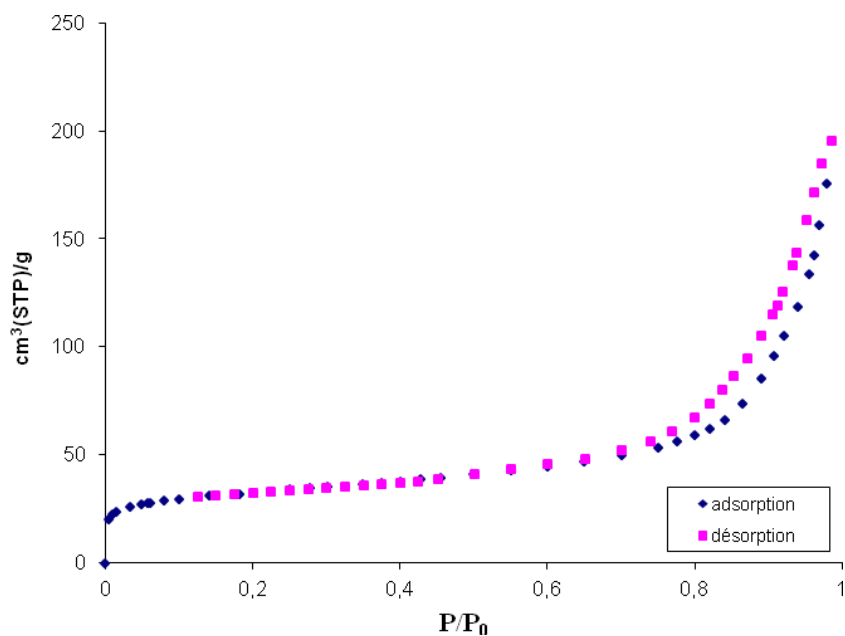


Figure II.15: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-0,5N.

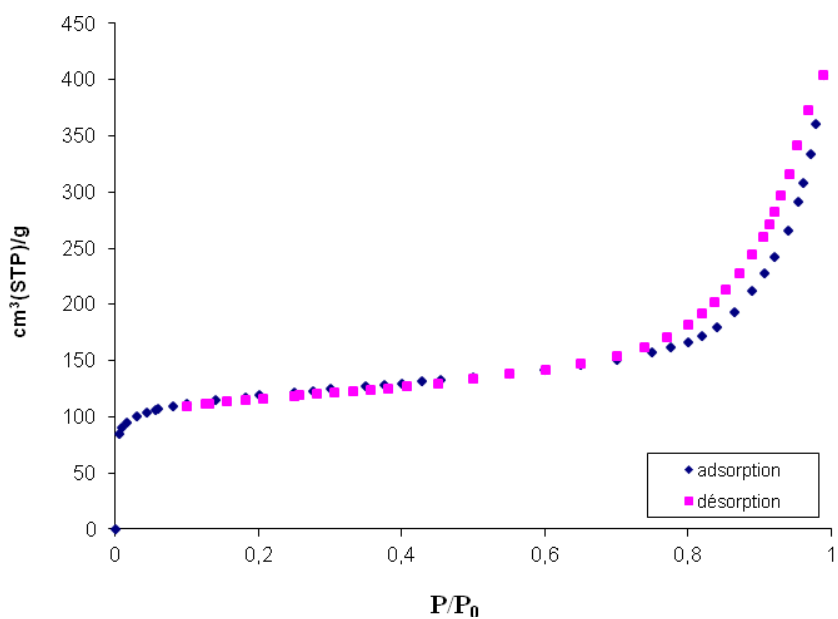


Figure II.16: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-3N.

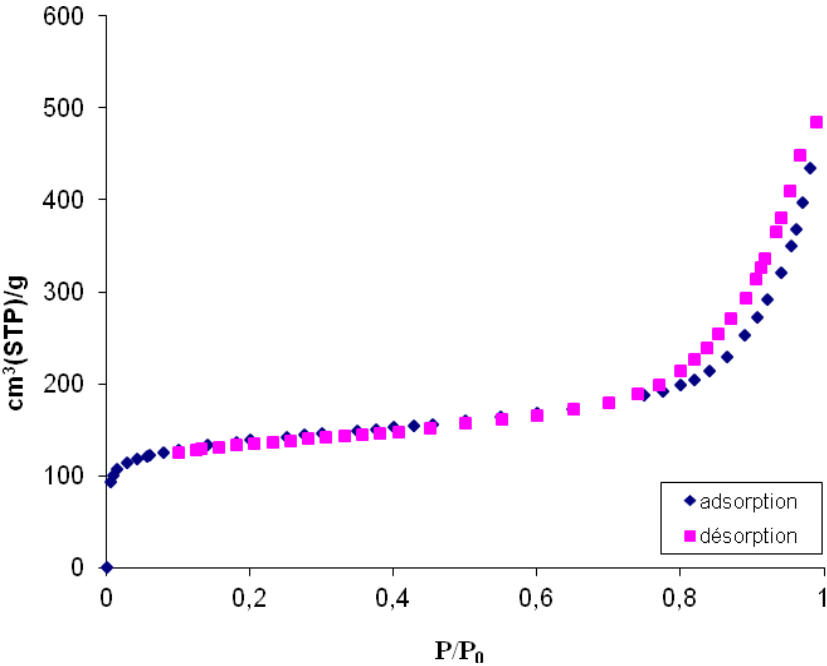


Figure II.17: Isothermes d’adsorption-désorption d’azote par H600-5N.

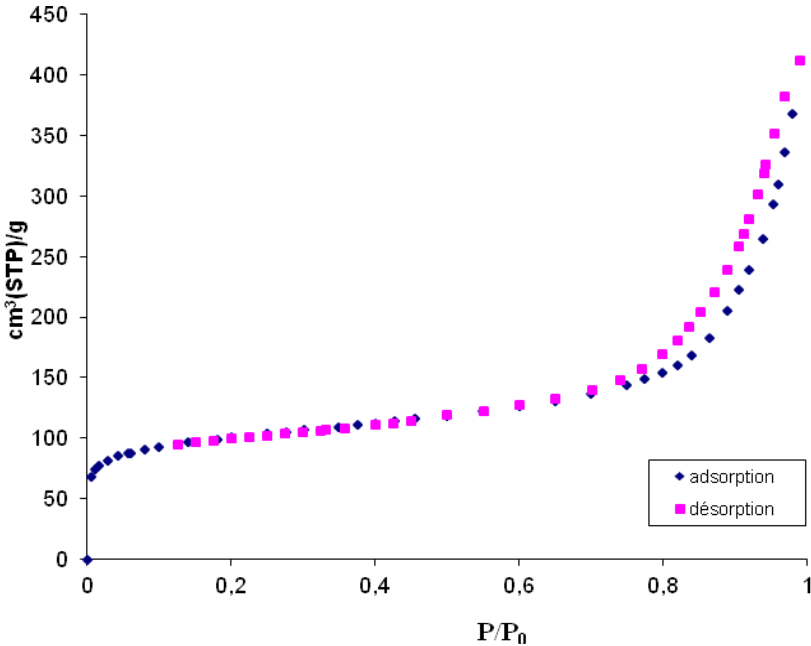


Figure II.18: Isothermes d’adsorption-désorption d’azote par H600-7N.

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

En vue d'établir une comparaison entre les différents échantillons, nous avons regroupé les isothermes d'adsorption sur la figure II.19.

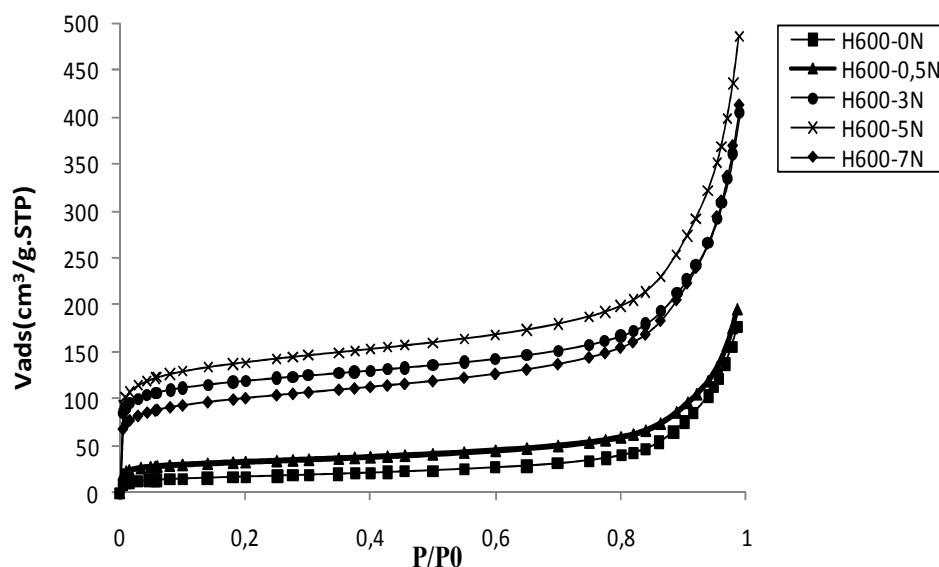


Figure II.19: Affinité d'adsorption d'azote par les solides halloysitiques.

La figure II.19 montre que la quantité d'azote adsorbée par H600-0N et H600-0,5N est faible par rapport à H600-3N et H600-5N. En revanche, la capacité de rétention a légèrement chuté pour H600-7N. La séquence se présente comme suit:

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

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

II.3.4.2. Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269.Vm.S$$

(II.2)

avec :

SU: aire spécifique (m²/g)Vm: volume de la monocouche (cm³ TPN/g)S: la surface occupée par une molécule (Å²)La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de 16,2 Å².

➤ **Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T.)**

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{(C - 1).P}{Vm.C.P_s} \quad (II.3)$$

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm³ TPN par grammeP_s : pression de vapeur saturée du gazV_m : capacité de la monocoucheC : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche, E₁, et de liquéfaction,E_L :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R T}\right) \quad (II.4)$$

L'équation II.2 représente l'isotherme d'adsorption qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P_s, comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant P/V(P_s-P) en fonction de P/P_s. On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique d'après BET, S_{BET}, est obtenue par la formule ci-dessous:

$$S_{BET} = \frac{0,2687.S}{(A + B)}$$

(II.5)

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau II.5.

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

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

Dans le cas d'une halloysite calcinée à 600 °C, donc déshydroxylée, non traitée chimiquement (H600-0N), la surface spécifique n'est que 60,5 m²/g. Le traitement avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m²/g (H600-5N), soit un ratio de 8,3. Cette augmentation est accompagnée par celle des surfaces interne et externe, dans un rapport de 30,8 et 3, respectivement. Ceci montre que le phénomène de lixiviation augmente essentiellement la surface interne du matériau.

L'activation chimique extrait les cations Al³⁺ de la couche octaédrique, détruit des fragments de feuillets, occasionne la formation de "trous" dans la matrice halloysitique et assure de ce fait l'accessibilité de la surface interne.

La diminution de la surface de H600-7N de 503 à 364 m²/g associé à celle du rapport surface interne/ S_{BET} , de 30,8 à 19,8, pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure accompagné par celui de la surface interne.

II.3.4.3. Caractérisation par la méthode BJH

La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, à l'instar des solides halloysitiques. Les résultats sont illustrés sur les figures II.20-24.

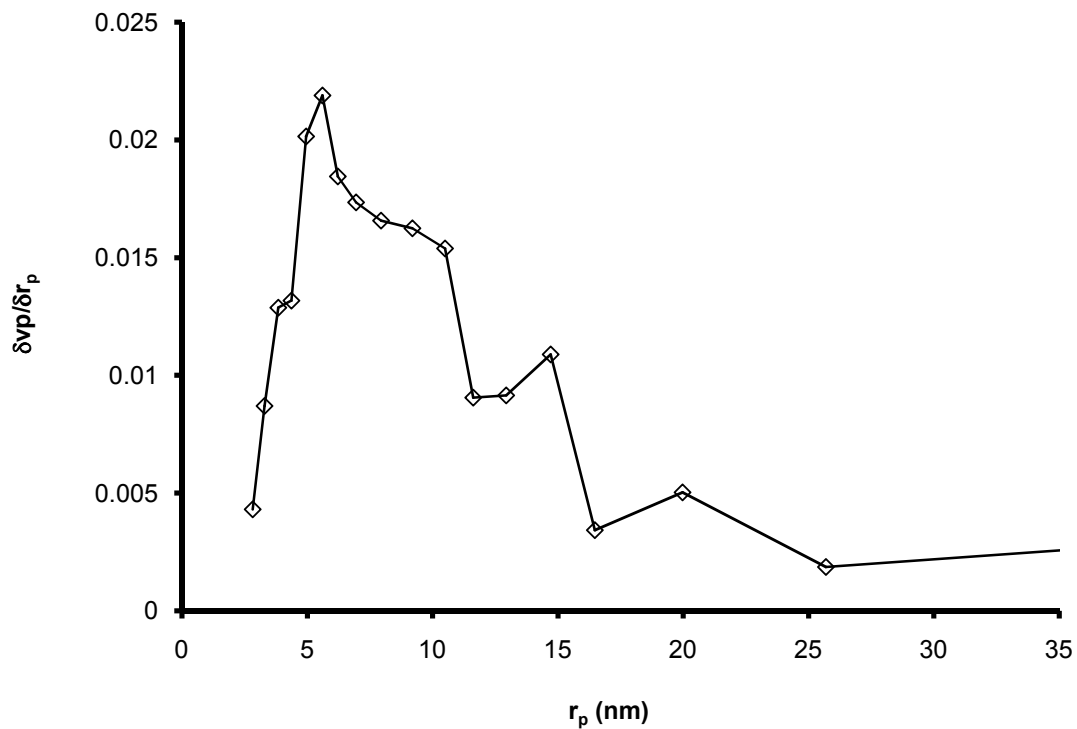


Figure II.20: Distribution des pores de H600-0N selon la méthode BJH

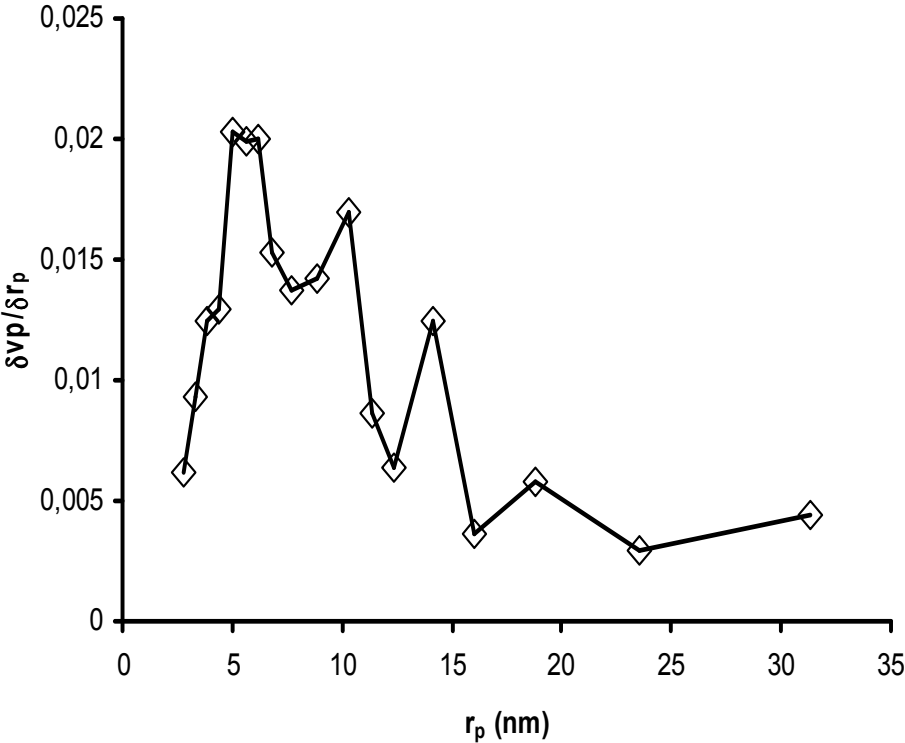


Figure II.21: Distribution des pores de H600-0,5N selon la méthode BJH

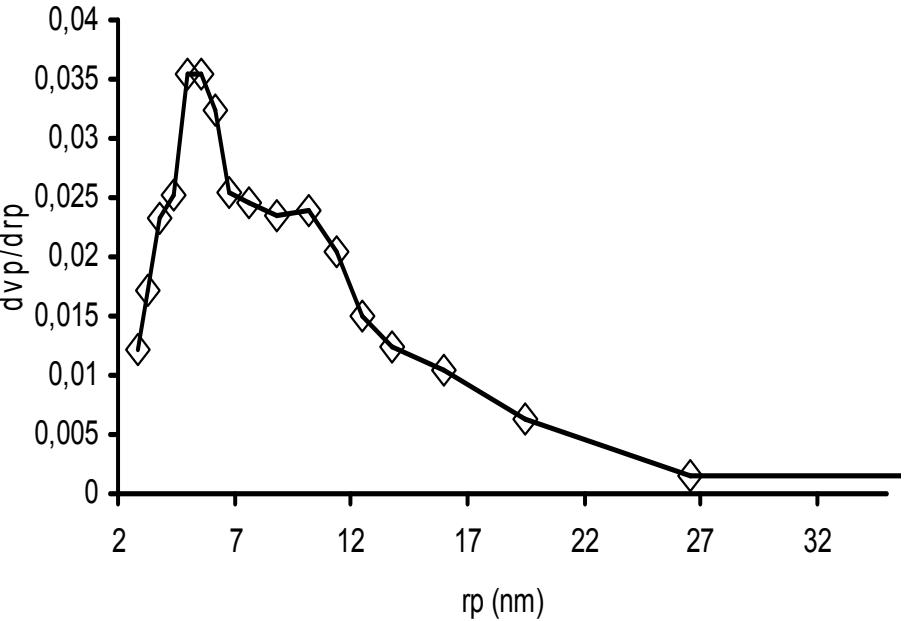


Figure II.22: Distribution des pores de H600-3N selon la méthode BJH

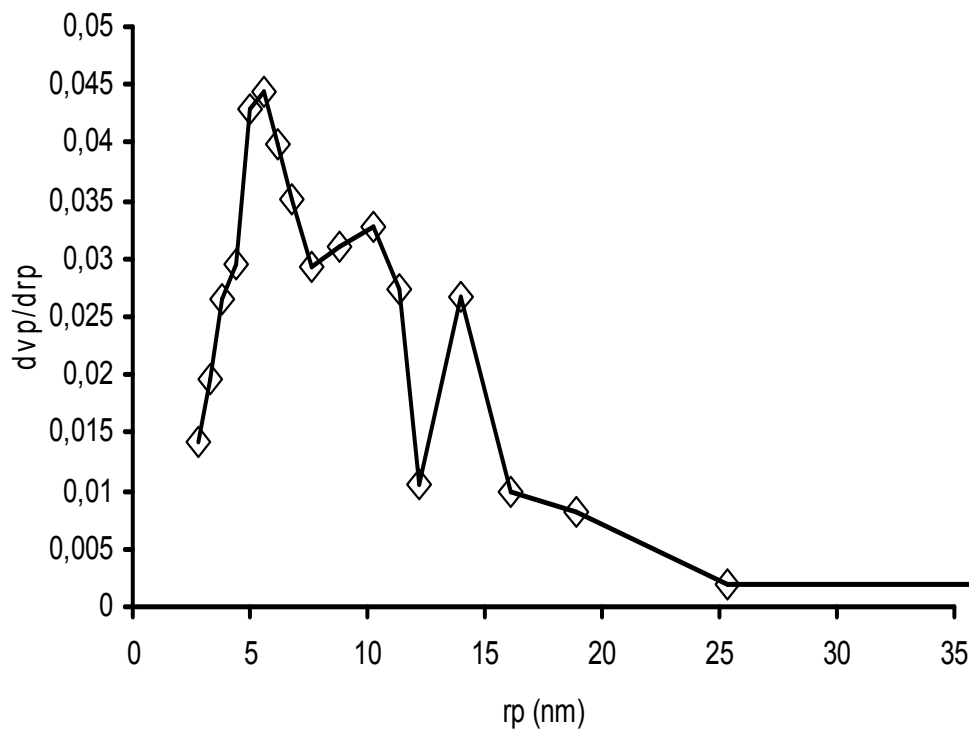


Figure II.23: Distribution des pores de H600-5N selon la méthode BJH

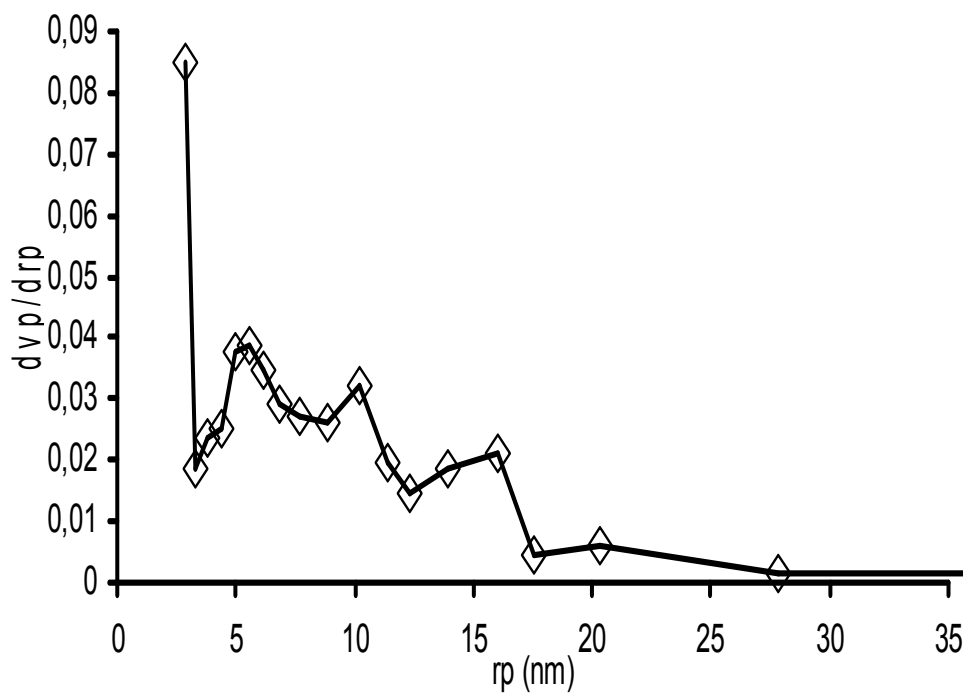


Figure II.24: Distribution des pores de H600-7N selon la méthode BJH

Nous remarquons que la distribution de la taille des pores diffère selon l'échantillon considéré. Dans le cas de H600-0N, la distribution est multimodale. Chaque mode correspond à un maximum de la courbe. L'intensité de ces maximums est inégalement répartie. La valeur maximale est obtenue pour un rayon de pores de 5,61 nm. Ceci confirme à nouveau le caractère mésoporeux de l'halloysite déshydroxylée. Afin de comparer les différents matériaux, nous avons regroupé les diagrammes sur la figure II.25.

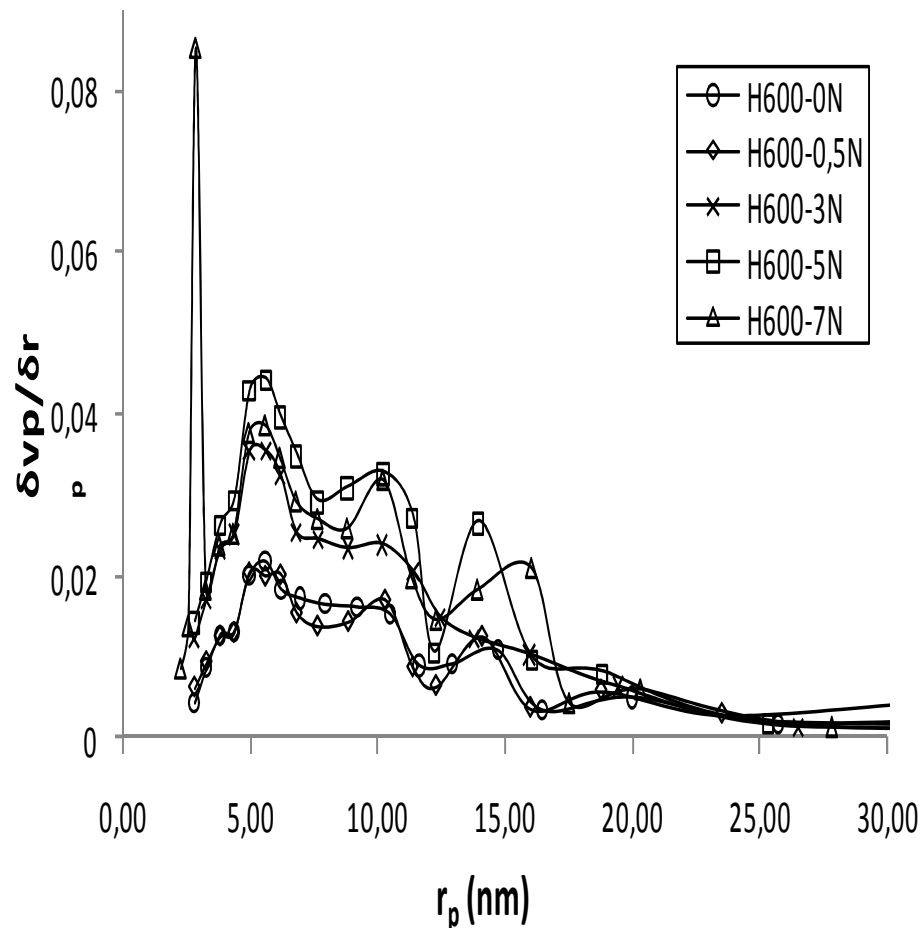


Figure II.25: Distribution de pores des halloysites modifiées d'après BJH

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

Nous avons regroupé dans le Tableau II.6 les propriétés texturales des halloysites modifiées; soit le volume total et le rayon moyen des pores, ainsi que le volume des micropores, déterminé par la méthode de De Boer, appelée aussi méthode t [16]. Cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondant à l'adsorption à l'intérieur des micropores. L'aire de la surface externe des particules halloysitiques peut également être déterminée (§. Tableau II.5). La méthode t a été appliquée avec succès dans le cas des argiles de type 1 :1 traitées thermiquement et chimiquement [17]. Le volume des mésopores est calculé en soustrayant le volume des micropores de celui total.

Tableau II.6: Propriétés texturales des halloysites modifiées

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

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

μII.3.5. Enthalpie libre de la phase adsorbée

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

$$\Delta G = \Delta \mu = RT \ln \frac{P}{P_0}$$

(II.6)

Les courbes représentant la variation de $-\Delta G$ en fonction de la quantité de N_2 adsorbée, permettent de suivre l'évolution de l'affinité en fonction des traitements thermique et chimique (Figure II.26).

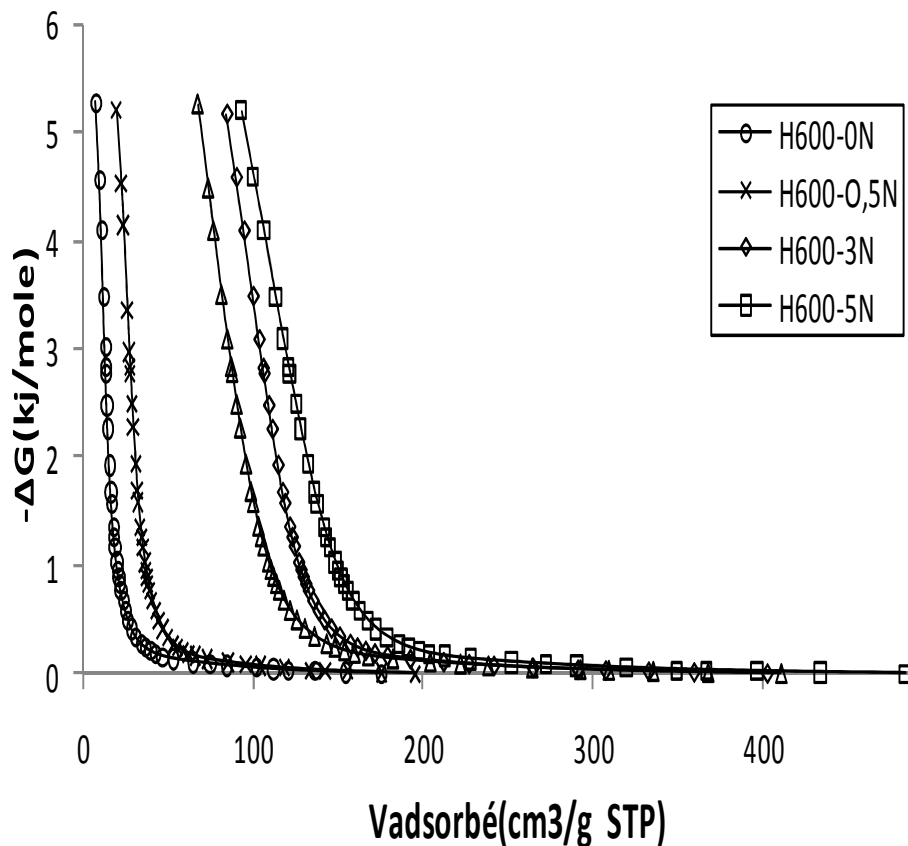


Figure II.26: Evolution de l'enthalpie libre des solides halloysitiques.

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

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

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

II.3.6. Chaleur isostérique

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

$$\left(\frac{\partial \ln Ce}{\partial T} \right)_{Q_e} = - \frac{\Delta H_{ads}}{RT^2} \quad (II.7)$$

Expérimentalement et d'après l'équation de Dubinin-Radushkevich [18]:

$$\ln V = - \left(\frac{RT}{\beta E_o} \right)^2 \ln^2 \left(\frac{P_s}{P} \right) + \ln V_o \quad (II.8)$$

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

$$Q_{st} = \beta E_o + \Delta H_L \quad (II.9)$$

avec :

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

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

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

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

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

II.4. CONCLUSION

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

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

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

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

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

La surface spécifique de H600-0N n'est que 60,5 m^2/g . Le traitement avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m^2/g

(H600-5N), soit un ratio de 8,3. Cette augmentation est accompagnée par celle des surfaces interne et externe, dans un rapport de 30,8 et 3, respectivement. Ceci montre que le phénomène de lixiviation augmente essentiellement la surface interne du matériau.

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

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

BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. Renac, F. Assassi, *Sedimentary Geology* 217 (2009) 140–153.
- [2] S. Shoval, S. Yariv, K.H. Michaelian, I. Lapidés, M. Boudeuille, G. Panczer, *Journal of Colloid Interface Science* 212 (1999) 523.
- [3] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, *Journal of Colloid and Interface Science* 226 (2000) 318.
- [4] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J. M. F. Ferreira, *Journal of Colloid and Interface Science* 210 (1999) 360.
- [5] V. Luca, S. Thomson, *Journal of Materials Chemistry* 10 (2000) 2121.
- [6] Y. Deng, G. N. White, J. B. Dixon, *Journal of Colloid Interface Science* 250 (2002) 379-393.
- [7] M.J. Wilson, *Clay mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods*, Chapman & Hall, Londres, 1995.
- [8] S.R. Levis, P.B. Deasy, *International journal of Pharmaceutic* 243 (2002) 125.
- [9] S.Y. Lee, S.J. Kim, *Applied Clay Science* 22 (2002) 55.
- [10] G. Tari, I. Bobos, C.S.F. Gomes, J. M. F. Ferreira, *Journal of Colloid Interface Science* 210 (1999) 360.
- [11] M. Alkan, O. Demirbas, M. Dogan, *Microporous Mesoporous Materials* 83 (2005) 51.
- [12] C. Appel, L.Q. Ma, R.D. Rhue, E. Kennelley, *Geoderma* 113 (2003) 77.
- [13] Y. Hu, H. Jiang, D. Wang, *Minerals Engineering* 16 (2003) 1221.
- [14] I. Heidmann, I. Christl, C. Leu, R. Kretschmar, *Journal of Colloid Interface Science* 282 (2005) 270.
- [15] K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, J.D. MacKenzie, *Microporous*
- [16] J.H. De Boer, B.C. Lippens, *Journal of Catalysis*, 4 (1965) 319.
- [17] C. Volzone, J. Ortiga, *Applied Clay Science* 32 (2006) 87–93.
- [18] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London., (1982).

CHAPITRE III

RECUPERATION DE VERT MALACHITE PAR LES HALLOYSITES MODIFIEES

III.1. INTRODUCTION

Plus de $7 \cdot 10^5$ tonnes de colorants synthétiques sont produites annuellement à l'échelle mondiale. Il est estimé que 10 à 15 % de ces composés chimiques sont déchargés dans les effluents industriels. La plupart des colorants se révèlent récalcitrants aux conditions environnementales, telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne ainsi que les agents oxydants [1]. En outre, leur présence dans les systèmes aquatiques, détectable même à faibles concentrations, réduit la pénétration de la lumière, d'où un effet néfaste sur la photosynthèse [2]. La dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère, de ce fait, nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

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 traitées thermiquement et chimiquement, en vue de récupérer le vert malachite à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés tels que le pH, la concentration solide/solution, la concentration de la solution 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.

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

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

Où C_i : Concentration initiale de vert malachite (mg/L)

C_e : Concentration 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)

Les conditions opératoires considérées dans cette étude sont regroupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1: conditions opératoires considérées

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

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.

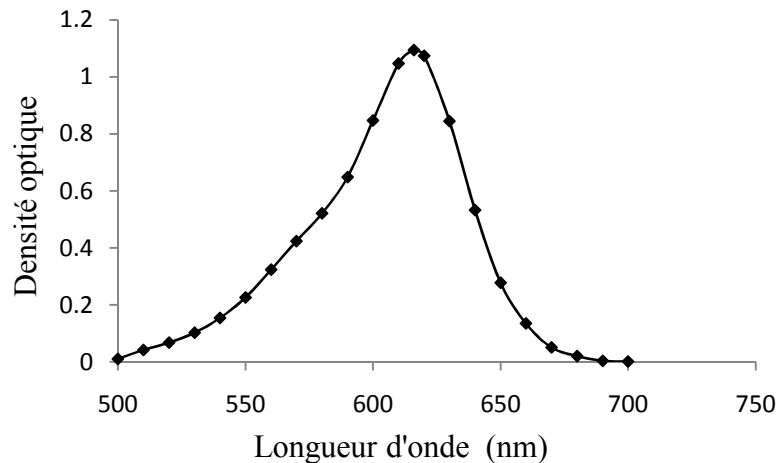


Figure III.1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde

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.

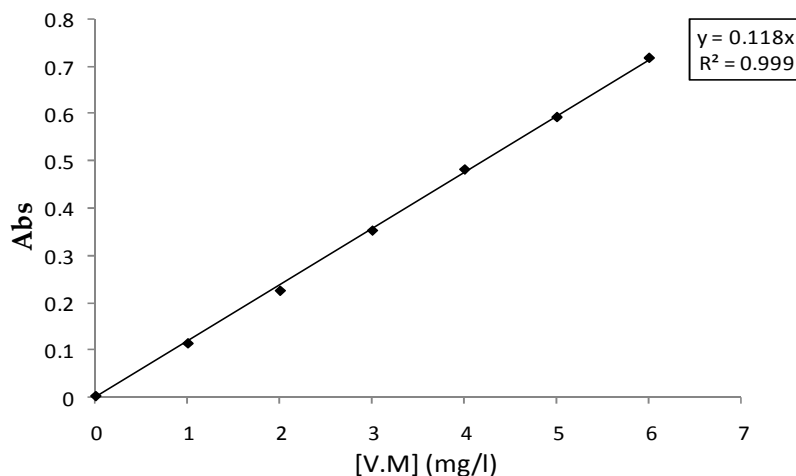


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du vert malachite établie à 617 nm.

III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

III.3.1. Effet de la concentration solide/solution

L'influence de la concentration solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur la figure III.3.

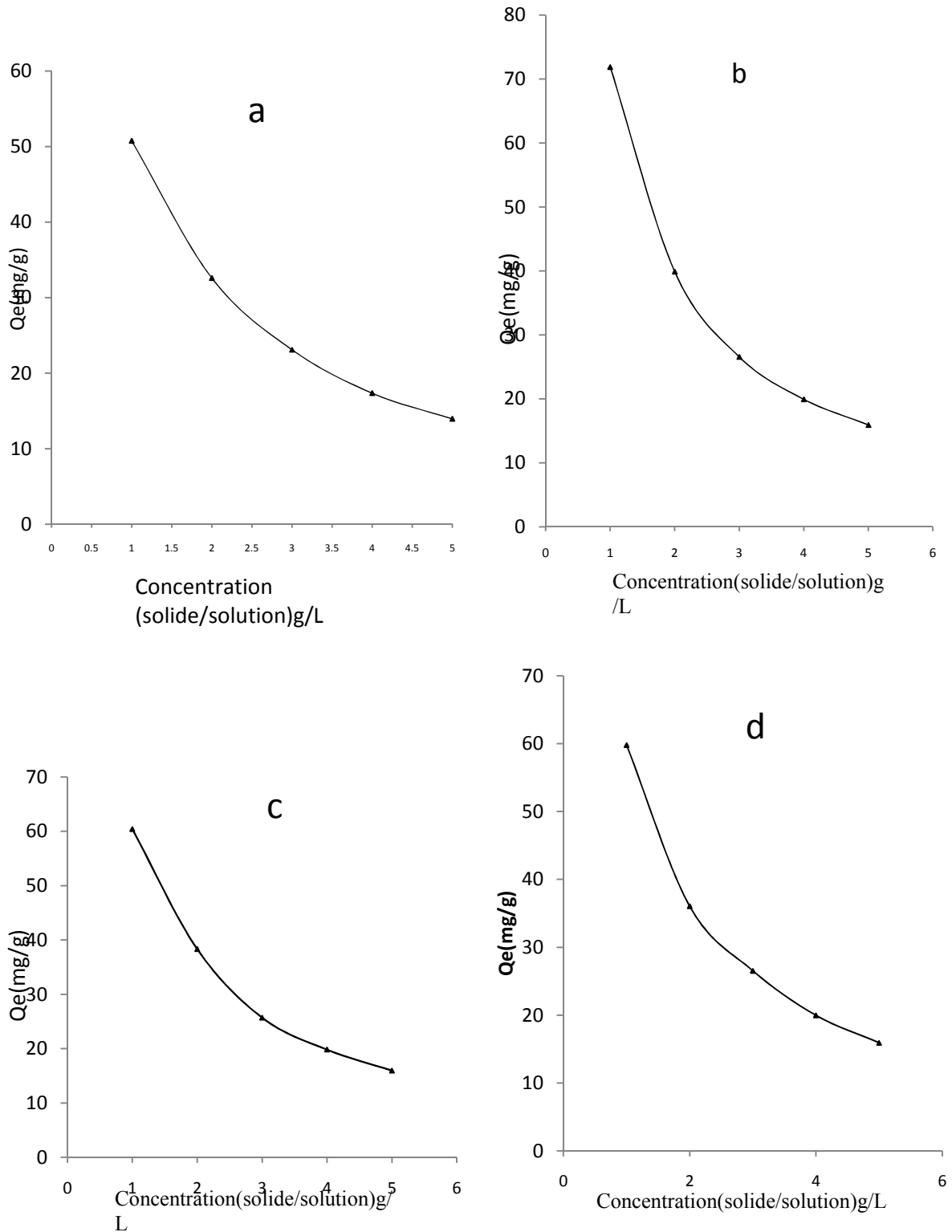


Figure III.3: Effet de la concentration solide/solution sur l'adsorption du vert malachite; (a) H600-0N; (b) H600-0,5N; (c) H600-3N; (d) H600-5N

Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que la concentration augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [13]. Le maximum est obtenu pour 1 g/L. Cette concentration sera prise en considération pour la suite des travaux.

III.3.2. Effet du pH

La figure III.4 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution. La capacité de rétention est nettement favorisée par l'augmentation du pH, pour l'ensemble des échantillons, et ce jusqu'à pH 5.

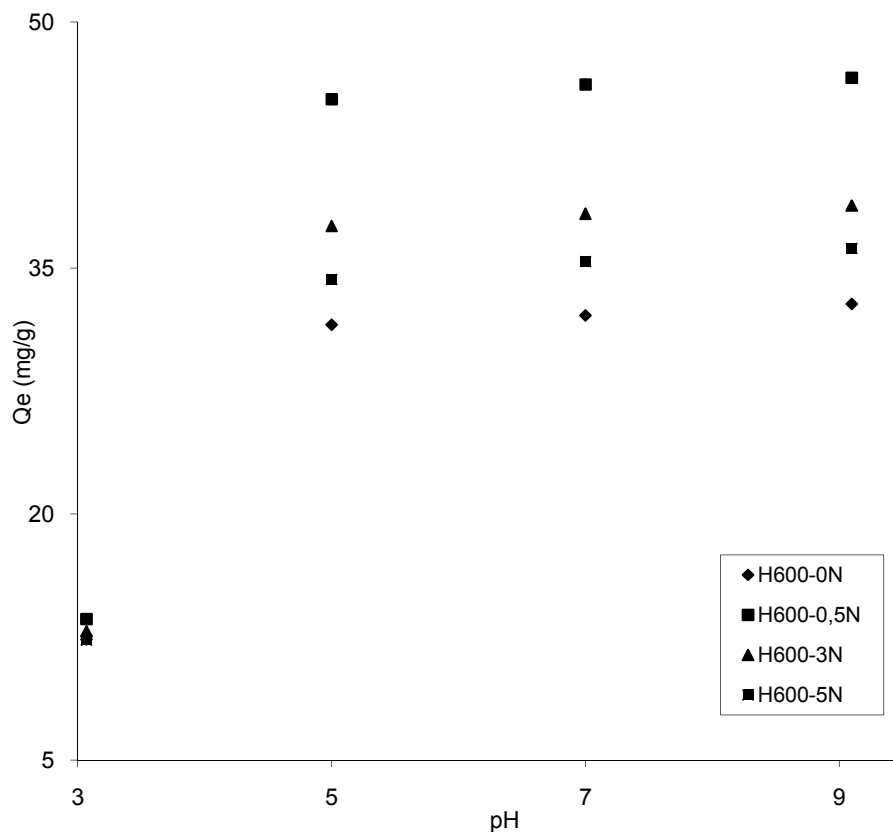


Figure III.4: Effet du pH sur la fixation du vert malachite par les halloysites modifiées

Pour H600-0,5N, elle croît de 13,6 à 45,3 mg/g, entre 3 et 5. Au-delà de 5, 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.

Dans le chapitre II (§.II.2.7.), le point isoélectrique, IEP, de l'halloysite de Djebel Debbagh a été estimé à 2,5. De ce fait, la surface de cette argile se charge positivement à $\text{pH} < 2,5$ et négativement à $\text{pH} > 2,5$. L'adsorption du vert malachite, un colorant basique, cationique, étant dorénavant réalisée à $\text{pH}=5$, la surface du matériau se charge négativement selon la réaction [15]:



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

III.4. CINETIQUE 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. 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 [16].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur la figure III.5.

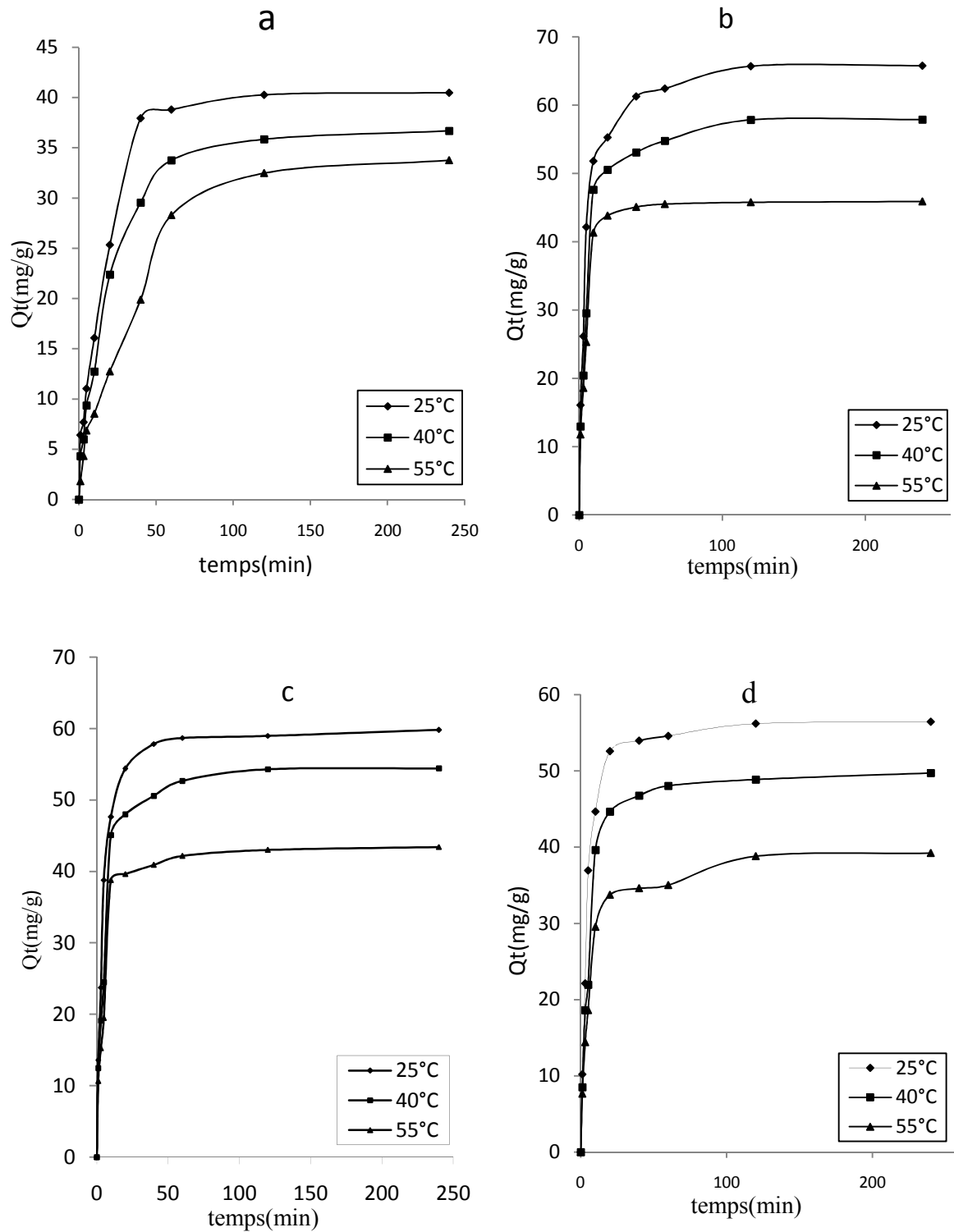


Figure III.5: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps et de la température par:

(a) H600-0N; (b) H600-0,5N; (c) H600-3N; (d) H600-5N

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 120 minutes de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de vert malachite par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [17, 18].

Quelque soit la température considérée, la séquence d'adsorption évolue selon l'ordre:

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

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

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 [19] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

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

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

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

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

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

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

t : temps de contact (min)

Si la cinétique 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.6 ; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.2.

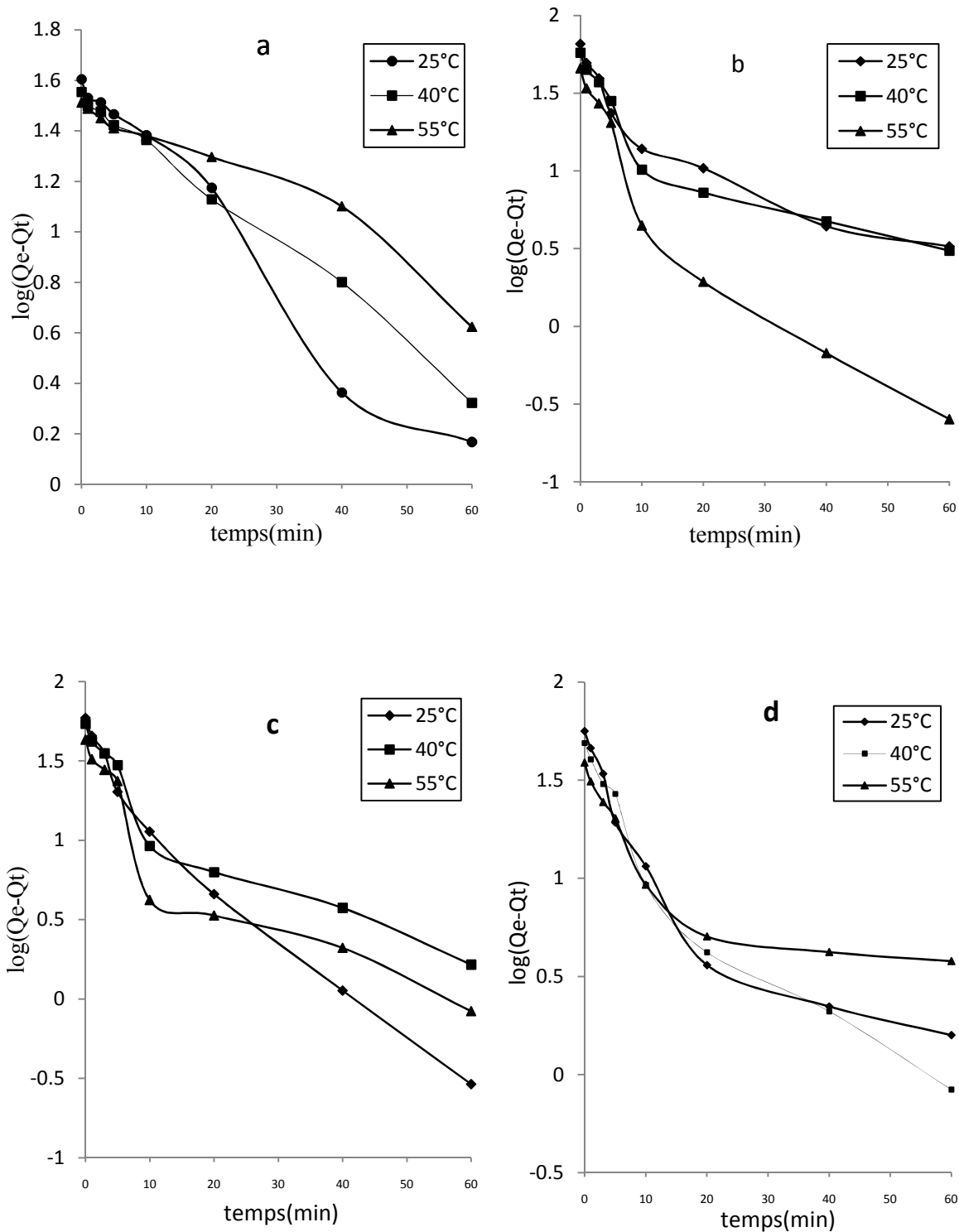


Figure III.6: Application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption de vert malachite par: (a) H600-0N; (b) H600-0,5N; (c) H600-3N; (d) H600-5N

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

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
H600-0N	25	40,26	39,17	0,059	0,970
	40	35,84	34,67	0,045	0,996
	55	32,48	32,36	0,031	0,956
H600-0,5N	25	65,70	38,02	0,047	0,871
	40	57,84	34,67	0,047	0,826
	55	45,77	25,70	0,086	0,908
H600-3N	25	58,97	38,90	0,086	0,972
	40	54,31	34,67	0,056	0,885
	55	42,99	24,55	0,062	0,834
H600-5N	25	56,19	31,41	0,059	0,843
	40	48,88	32,36	0,065	0,921
	55	38,78	23,44	0,038	0,757

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats, car au lieu de droites nous obtenons des courbes (Figure III.6). Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp}, 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 [20] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

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

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

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

où K₂ 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 :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \tag{III.7}$$

h , Q_e et K_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (figure III.7). Les paramètres sont présentés dans le tableau III.3.

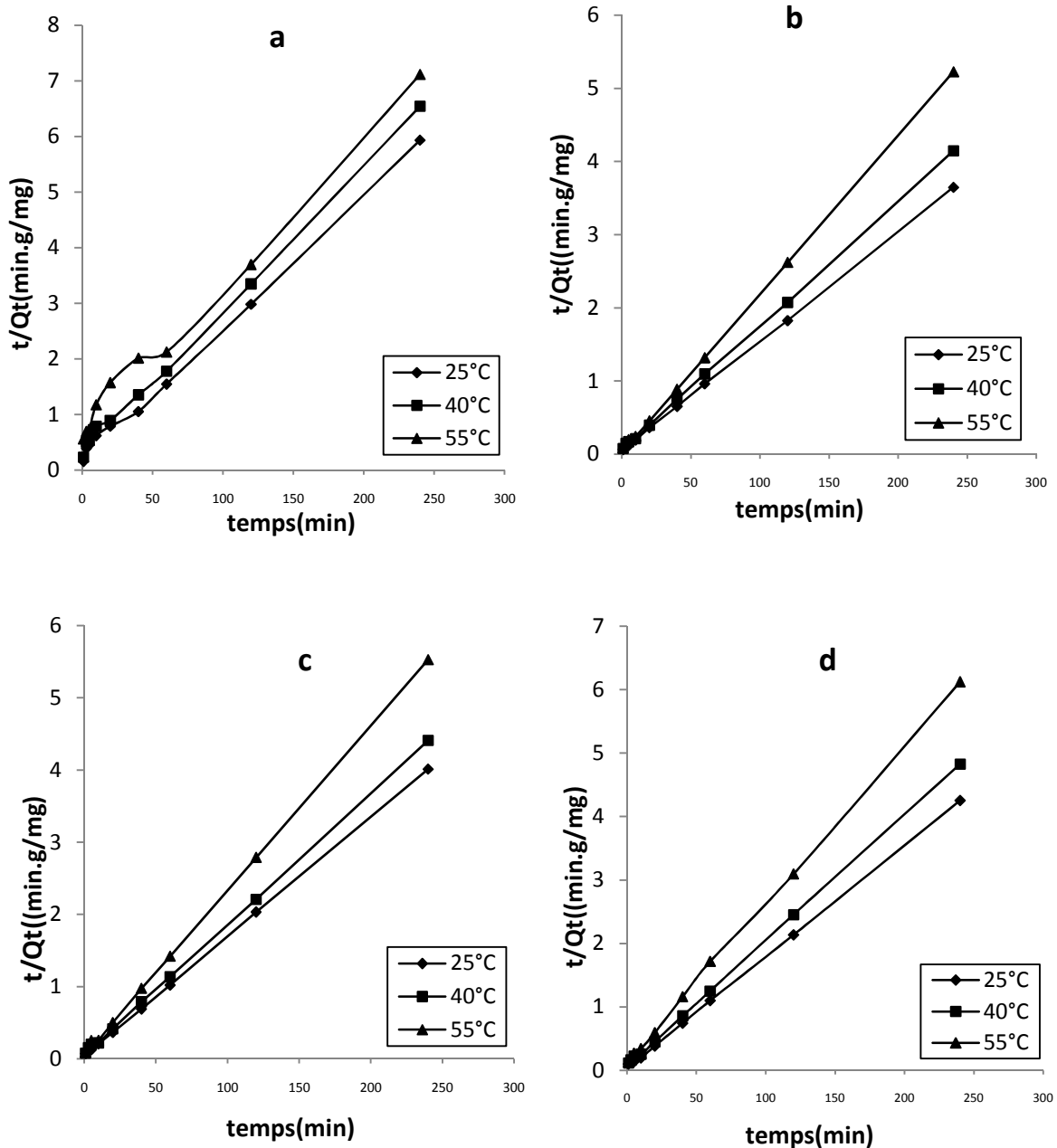


Figure III.7: Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de vert malachite par (a) H600-0N; (b) H600-0,5N; (c) H600-3N; (d) H600-5N

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

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H600-0N	25	40,26	42,74	4,02	0,0022	0,997
	40	35,84	39,22	2,77	0,0018	0,997
	55	32,48	38,02	1,37	0,0009	0,991
H600-0,5N	25	65,70	66,67	18,67	0,0042	0,999
	40	57,83	59,17	14,71	0,0042	0,999
	55	45,76	46,51	19,04	0,0088	0,999
H600-3N	25	58,97	60,61	20,57	0,0056	0,999
	40	54,30	55,56	13,89	0,0045	0,999
	55	42,94	44,25	12,34	0,0063	0,999
H600-5N	25	56,19	57,14	19,59	0,006	0,999
	40	48,88	50,76	12,01	0,0047	0,999
	55	38,78	40,00	7,84	0,0049	0,999

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 H600-0,5N adsorbe très rapidement. Cette vitesse est 4,6 fois plus grande à 25 °C, et environ 14 fois à 55 °C, comparativement à l'halloysite non traitée chimiquement. 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 [22] 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 [23] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

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

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

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

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.8 et dans le tableau III.4.

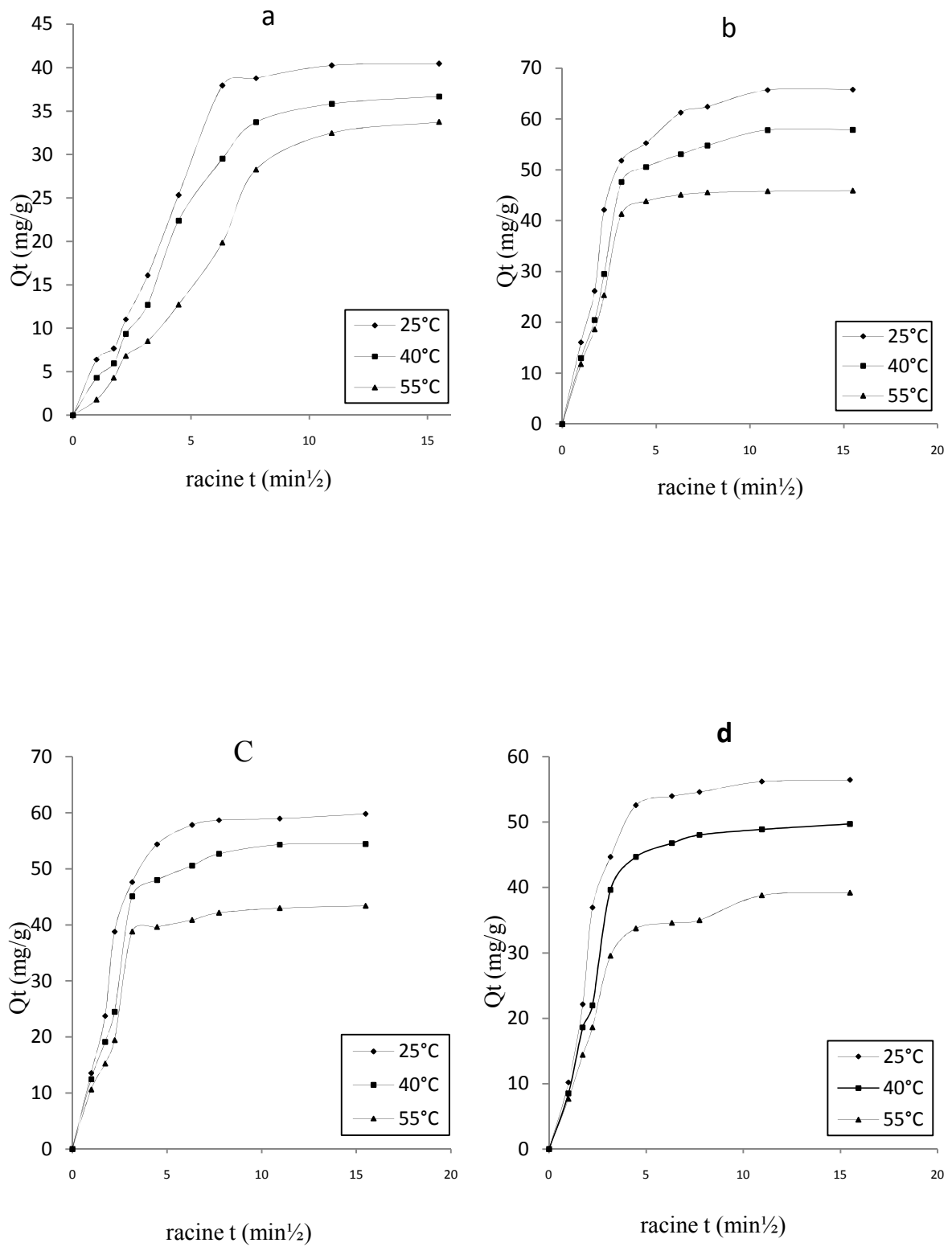


Figure III.8: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de vert malachite par (a) H600-0N; (b) H600-0,5N; (c) H600-3N; (d) H600-5N

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

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

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. Dans le cas des halloysites modifiées chimiquement (H600-0,5N, H600-3N et H600-5N), les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau III.4, sont $> 0,93$. 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.

L'épaisseur de la couche limite des échantillons modifiés chimiquement croît considérablement par rapport à celui non modifié. A 25 °C, elle est 5,7 fois plus grande pour H600-0,5N comparativement à H600-0N. 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 l_{moy} de H600-0,5N, H600-3N et H600-5N montre que ce paramètre varie peu. Ainsi, l'étendue de la couche limite n'est pas influencée de façon significative par la concentration de HCl. Par contre, elle diminue avec l'augmentation de la température, à l'intérieur d'un même échantillon. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse de diffusion du vert malachite à l'intérieur de la couche limite devient plus importante, à mesure que la température d'adsorption augmente, de sorte à limiter l'influence de l .

III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du vert malachite à 25 °C, 40 °C et 55 °C, par les halloysites modifiées, sont représentées sur la figure III.9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de vert malachite restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 min a été considéré pour la suite des travaux. Hameed et El-Khaiary [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 diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, H600-0,5N adsorbe 283,9 et 218,8 mg/g à 25 et 55 °C, respectivement. Une température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes 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.

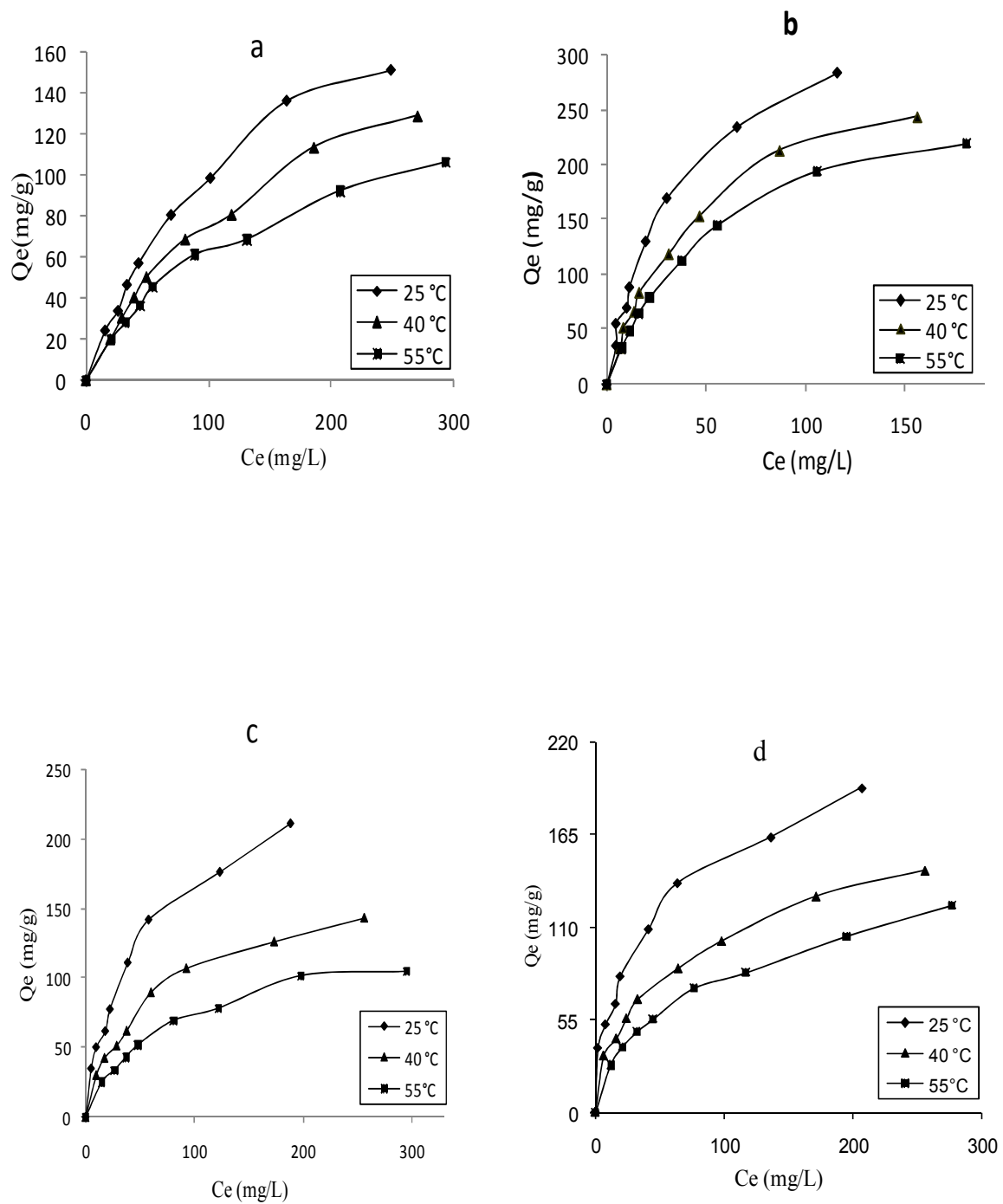


Figure III.9: Isothermes d'adsorption des halloysites modifiées:

(a) H600-0N; (b) H600-0,5N; (c) H600-3N; (d) H600-5N

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 aux halloysites modifiées, mesurée à 25 °C, est représentée sur la figure III.10. Nous remarquons que H600-0,5N présente la plus grande affinité, tandis que H600-0N manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

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

Une comparaison entre H600-0N et H600-0,5N montre que ce dernier a une capacité de récupération deux fois plus élevée. La modification chimique entraîne de ce fait un changement considérable des propriétés interfaciales des adsorbants halloysitiques.

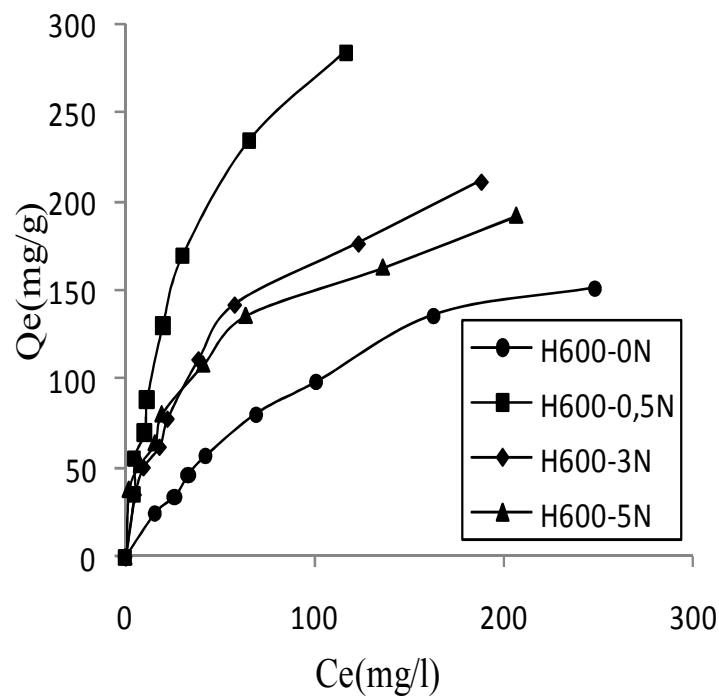


Figure III.10: Affinité d'adsorption de vert malachite par les halloysites modifiées, à 25 °C

III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

III.7.1. Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser 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 paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Echantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm (%)
H600-0N	25	243,9	0,0069	0,985	3,50
	40	212,8	0,0057	0,980	3,90
	55	151,5	0,0075	0,988	3,35
H600-0,5N	25	370,4	0,027	0,980	7,90
	40	333,3	0,019	0,991	5,11
	55	294,1	0,017	0,999	1,49
H600-3N	25	256,4	0,022	0,982	9,74
	40	172,4	0,017	0,992	25,5
	55	131,6	0,014	0,993	38,6
H600-5N	25	208,3	0,035	0,979	16,10
	40	163,9	0,022	0,984	08,90
	55	144,9	0,015	0,980	07,51

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

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

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

avec Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

On remarque que le modèle de Langmuir décrit convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est $\geq 0,98$, quoique l'erreur E_{rm} soit quelque peu élevée. Un bon accord entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation de vert malachite par un certain nombre de matériaux modifiés [17,18,25,26]. A 25 °C, la capacité maximale, Q_m , est nettement plus grande que celle obtenue à 55 °C, confirmant à nouveau le caractère exothermique de l'adsorption de vert malachite.

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

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

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

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

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

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25 °C et à un pH de 5, est représentée sur la figure III.11. Quelque soit l'échantillon, les valeurs de R_L sont inférieures à 1. Ceci prouve que l'adsorption de vert malachite par les halloysites modifiées est un processus favorable.

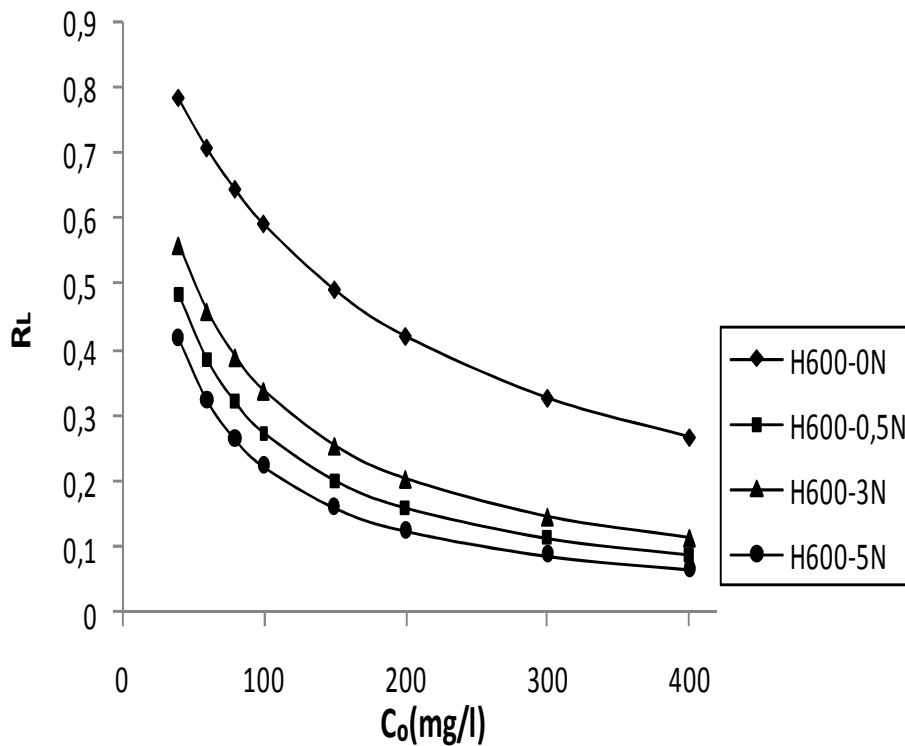


Figure III.11: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

III.7.3. Isotherme de Freundlich

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

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

Avec:

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

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

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

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

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 $\ln C_e$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm
H600-0N	25	4,01	1,46	0,981	8,10
	40	2,97	1,44	0,976	2,20
	55	3,70	1,66	0,981	5,63
H600-0,5N	25	15,33	1,71	0,983	23,01
	40	20,19	3,47	0,992	44,78
	55	14,39	1,81	0,972	10,39
H600-3N	25	10,69	1,84	0,986	23,05
	40	7,19	1,89	0,982	19,67
	55	6,96	2,00	0,977	51,63
H600-5N	25	26,68	2,71	0,979	6,1
	40	15,03	2,43	0,993	3,57
	55	9,62	2,12	0,996	54,1

D'après le tableau III.6, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas $< 0,980$. Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans quelque cas, atteignant des valeurs aussi élevées que 52%.

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

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 [27,28] 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:

$$\ln K_d = (-\Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{III.14})$$

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:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.15})$$

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 :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.16})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure III.12.

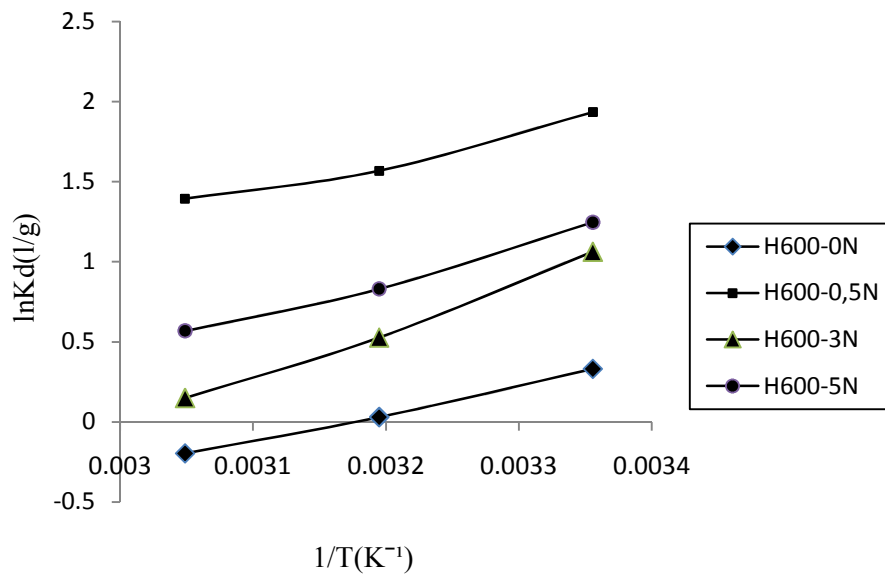


Figure III.12: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

A partir des tracés de la figure III.12, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	$\Delta H(\text{KJ/mole})$	$\Delta S(\text{KJ/mole.K})$	$\Delta G (\text{KJ/mole})$			
			25°C	40°C	55°C	R ²
H600-0N	-14,31	-0,045	-0,8	-0,12	0,56	0,99
H600-0.5N	-14,73	-0,033	-4,74	-4,24	-3,74	0,97
H600-3N	-24,80	-0,074	-2,59	-1,47	-0,35	0,99
H600-5N	-18,46	-0,005	-3,04	-2,27	-1,49	0,975

Les valeurs obtenues sont fiables, car les coefficients de détermination sont très 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] [29]. Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité du procédé de physisorption. L'énergie libre diminue avec la température, ce qui a pour conséquence de diminuer le caractère spontané du processus de fixation de vert malachite et de réduire la quantité adsorbée.

Les valeurs ΔG , ΔH et ΔS sont négatives, ce qui est en accord avec les travaux de Sekhar et al. [18], relatifs à la fixation de vert malachite sur la cellulose. Elles montrent la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation du vert malachite sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ($\Delta S < 0$).

III.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.8 compare la quantité maximale adsorbée par H600-0,5N avec d'autres adsorbants.

Tableau III.8: 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]
Charbon à base de carbone	8,69	[39]
Bentonite	7,72	[40]
Poussière de canne à sucre	4,88	[41]
Charbon de bois activé	0,18	[42]
H600-0,5N	283,9	Cette étude

Les résultats montrent que H600-0,5N 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 traitées thermiquement et chimiquement. 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 une concentration solide/solution: 1 g/L, pH de la solution: 5, temps de contact à l'équilibre: 120 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. L'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. L'épaisseur de la couche limite des échantillons modifiés chimiquement croît considérablement par rapport à celui non modifié. A 25 °C, elle est 5,7 fois plus grande pour H600-0,5N comparativement à H600-0N. L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. La diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également.

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 diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. L'affinité d'adsorption évolue selon la séquence suivante :



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 Langmuir, étant donné que le coefficient de détermination est $\geq 0,98$. 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 Freundlich s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet $< 0,980$. Par ailleurs, l'erreur relative moyenne est considérable dans quelque cas, atteignant des valeurs aussi élevées que 52%.

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

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. V. 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 lui faire subir des traitements thermique, à 600 °C, et chimique par attaque acide avec l'acide chlorhydrique. Dans cet ordre d'idées, nous avons préparé cinq échantillons, soit H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N. H a trait à l'halloysite, 600: la température de calcination et nN: la concentration de HCl utilisée. Le suivi des caractéristiques physicochimiques des halloysites modifiées a été réalisé par la technique ICP-AES, Microscopie Electronique à Transmission, Diffraction des Rayons X et adsorption d'azote à 77 K.

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 morphologie et la taille des cristallites ont été mises en évidence grâce à la microscopie électronique à balayage. La détermination de la capacité d'échange cationique, par dosage conductimétrique, a abouti à une C.E.C. de 19,2 méq/100 g d'halloysite. L'analyse granulométrique déterminée par diffraction laser a mis en évidence une distribution hétérogène, dans le cas de l'halloysite non traitée. Le potentiel zêta varie considérablement en fonction du pH de la solution. La courbe de tendance est de forme logarithmique avec un point isoélectrique à peu près égal à 2,5.

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

Les diffractogrammes des échantillons H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N, et H600-7N mettent en évidence une large bande, centrée autour de 25°. L'intensité de cette bande augmente avec la concentration de HCl. Elle est vraisemblablement due à l'amorphisation progressive de la structure. Un pic à 29° ($d=3,582 \text{ \AA}$) correspondant dans le cas d'une halloysite non modifiée à la réflexion (002), présent pour l'ensemble des échantillons, pourrait être due à la réflexion du plan réticulaire occupé par les siliciums. Ce phénomène s'expliquerait par le fait que la déshydroxylation, générée par le départ des -OH de la structure, due au traitement thermique, associée à la libération des cations Al^{3+} de

l'édifice halloysitique, due à l'attaque par HCl, altèrent la couche octaédrique dont les centres sont occupés par Al^{3+} ; la couche tétraédrique SiO_4 étant préservée.

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

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

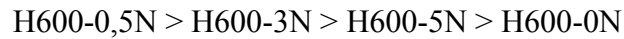
La surface spécifique de H600-0N n'est que $60,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Celle de H600-5N atteint un maximum de $503 \text{ m}^2/\text{g}$, soit un ratio de 8,3. Cette augmentation considérable est provoquée essentiellement par celle de la surface interne du matériau. Elle est accompagnée par la formation d'une porosité régulière à l'intérieur de l'édifice, quoique hétérogène. Une microporosité se développe au fur et à mesure du traitement acide, atteignant un maximum d'environ 21%. Pour une concentration 7 N, la microporosité chute à 15%. L'exception H600-7N s'expliquerait par la sensibilité de la structure à l'égard des très fortes concentrations d'acide chlorhydrique. Cette détérioration est vraisemblablement due à l'affaissement de la charpente halloysitique, provoqué par l'extraction intensive des cations Al^{3+} des couches octaédriques.

Comme application, nous avons examiné la possibilité de récupérer le vert malachite, un colorant cationique, basique, de la famille des triphénylméthanes, à partir de phase aqueuse. Le travail entrepris consistait en une étude cinétique, une modélisation des isothermes ainsi qu'une étude thermodynamique.

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. La diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. La diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également. Ce dernier se caractérise par le paramètre l : épaisseur de la couche limite. L'étendue de l n'est pas influencée de façon significative par la concentration de HCl. Par contre, elle diminue avec l'augmentation de la température, à l'intérieur d'un même échantillon. Ceci est dû au fait que la vitesse de diffusion du vert malachite à l'intérieur de la couche limite devient plus importante, à mesure que la température d'adsorption augmente, de sorte à limiter l'influence de l .

Les isothermes à l'équilibre sont de type L d'après la classification de Giles et al. Elles sont décrites de façon convenable par le modèle de Langmuir, étant donné que le coefficient de détermination est $\geq 0,98$. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en

évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente. Le processus de fixation 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. L'affinité d'adsorption évolue selon la séquence suivante :



Une comparaison entre H600-0N et H600-0,5N montre que ce dernier a une capacité de récupération deux fois plus élevée. Elle est de l'ordre de 284 mg/g. H600-0,5N pourrait de ce fait se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à l'échelle industrielle.

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

Au final, ce travail a permis d'améliorer la connaissance du mécanisme qui régit la déshydroxylation de l'halloysite de Djebel Debbagh, associée à sa désalumination. La combinaison des traitements thermique et chimique provoque l'extraction des $-\text{OH}$ ainsi que des cations Al^{3+} de la couche octaédrique, détruit des fragments de feuillets, occasionne la formation de "trous" dans la matrice halloysitique et assure l'accessibilité de la surface interne.

Comme perspectives, nous comptons développer les applications de ces solides à travers la mesure de leurs propriétés acido-basiques, leur hydrophobicité... Il sera également question de développer l'application de ces matériaux modifiés dans le domaine de la récupération de micropolluants.