



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

**UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM**  
**FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE**  
**DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

N° D'ORDRE : D.../2013

**THESE**

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE: CHIMIE

Par

**BELKASSA Kheira**

**ETUDE DES PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES D'UNE  
HALLOYSITE MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT**

Soutenue le

2013 devant la commission d'examen :

<b>Président :</b>	<b>M. DJENNAD</b>	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Examineur:</b>	<b>M. SASSI</b>	Professeur	Université d'Oran
<b>Examinatrice:</b>	<b>R. HAMACHA</b>	Professeure	Université d'Oran
<b>Rapporteure:</b>	<b>K. MAROUF</b>	Maître de conférences A	Université de Mostaganem

*« Le génie est fait de un pour cent d'inspiration et quatre-vingt-dix-neuf pour cent de transpiration »*

***Thomas Edison (1903)***

## *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à **ma mère**, que dieu me la protège*

*A **mon père**, que dieu me le garde*

*A ma chère, ma grande sœur **Fatima Zohra** qui grâce à son aide, ses encouragements et dévouements, et son soutien dans tous les moments satisfaisantes ou malaisés que je peux continuer et arriver.*

*Au trésor de ma vie, **mes sœurs et mes frères**, sans oublier leurs petites familles.*

*A ma chère, madame **Kheira Marouf Khelifa**, quelle ma traité comme sa propre fille depuis mon ingénieurat, elle a laissé à ma profonde un sentiment d'une vraie maman a moi, sans oublier sa petite famille.*

*A tous **ceux** qui m'ont poussé de continuer mes études, à tous **ceux** qui m'ont souhaité le bonheur et le succès, et à tous **ceux** qui me sont chers.*

*M<sup>lle</sup> **Belkassa Kheira**.*

## SOMMAIRE GENERALE

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>01</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>04</b>
<b>CHAPITRE I : CONSIDERATIONS GENERALES.....</b>	<b>08</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>44</b>
<b>CHAPITRE II : CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT.....</b>	<b>52</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>87</b>
<b>CHAPITRE III : RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL PAR LES HALLOYSITES MODIFIEES .....</b>	<b>89</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>125</b>
<b>CHAPITRE IV : ETUDE DE L'HYDROPHOBICITE DES ARGILES MODIFIEES.....</b>	<b>132</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>160</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>163</b>

## INTRODUCTION GENERALE

Le monde est confronté actuellement à une pollution importante, conséquence d'un développement technologique effréné. C'est ainsi que de très grandes quantités de substances dites xénobiotiques (composés organochlorés, pesticides, colorants...) sont déversées dans la nature. Parmi celles-ci, les colorants représentent une bonne partie, dans la mesure où plus de 3000 types trouvent application dans différents secteurs industriels.

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 et possède un effet néfaste sur la photosynthèse [2]. Par conséquent, la dépollution des eaux contaminées par ces composés chimiques s'avère nécessaire aussi bien pour la protection de l'environnement que pour une éventuelle réutilisation de ces eaux non conventionnelles.

Pour traiter ces polluants, nous pouvons utiliser soit des techniques "propres" ou confinés, c'est-à-dire des solutions préventives, soit des traitements directs c'est-à-dire des procédés curatifs. Dans ce dernier cas, les procédés de traitement se classent en deux catégories: ceux détruisant le polluant et ceux permettant sa récupération.

Parmi les nombreuses méthodes disponibles pour dégrader les rejets, figurent la biodégradation microbienne [3], l'ozonation [4], l'oxydation [5], plasma-catalyse [6]... Beaucoup de ces technologies sont coûteuses, surtout lorsqu'elles sont appliquées pour les effluents à haut débit. La technique d'adsorption semble être bien adaptée [7], grâce à son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques [2,8]. Quelquefois, elle s'avère comme l'unique recours dans le cas de déchets radioactifs [9].

L'adsorbant le plus largement utilisé est le charbon actif. Son coût onéreux [10,11] a toutefois incité les chercheurs à développer de nouveaux matériaux. Des sous-produits agricoles, tels que les pelures d'orange, de banane [12], les coquilles d'œufs [13], des dolomies [14]... ont été utilisés. Au fil des recherches, les argiles modifiées se sont imposées

comme étant des adsorbants appropriés grâce à leurs bas prix et à leur haute efficacité [15]. Dans cette optique, le laboratoire de Structure, Elaboration et Applications de Matériaux Moléculaires (SEA2M) s'intéresse depuis un certain nombre d'années à l'argile de Djebel Debbagh (Guelma) [16-18]. Il s'agit d'une argile kaolinitique, de type 1:1, à caractère halloysitique, connue sous la dénomination de DD3 (Djebel Debbagh 3<sup>ème</sup> gisement). Si les bentonites algériennes ont fait l'objet d'une recherche fondamentale, assez exhaustive, couronnée par un certain nombre de publications [19-22], il n'existe pas beaucoup de travaux concernant le DD3.

Le travail présenté dans ce manuscrit s'inscrit dans la continuité des précédentes études. Il a pour but la modification et la caractérisation physicochimique de cette argile. Ce matériau a, ainsi, subi un traitement thermique à 600 °C, suivi d'une attaque par l'acide chlorhydrique à différentes concentrations. Ces traitements provoquent une déshydroxylation et une désalumination, de sorte à libérer plus d'espace à l'intérieur de ce matériau et ainsi augmenter sa surface interne. Nous avons examiné par la suite la possibilité d'utiliser les halloysites modifiées, en vue de récupérer le violet cristal à partir de phase aqueuse. Cette étude se justifie car une recherche bibliographique a montré que des halloysites provenant de différents gisements de par le monde, modifiées, ont servi à la récupération de bleu de méthylène [23], rouge neutre [24], violet de méthyle [25], vert malachite [26]... L'adsorption des composés organiques, s'effectue généralement en présence d'eau d'où l'intérêt d'avoir un solide hydrophobe, afin de favoriser la rétention des polluants au détriment de celle de l'eau. Le caractère hydrophobe d'un matériau est lié au rapport Si/Al, lequel augmente avec l'attaque acide. Le travail entrepris consiste aussi à déterminer l'indice d'hydrophobicité des argiles calcinées et désaluminées.

L'ensemble des travaux réalisés est présenté en quatre chapitres. Le principe de l'adsorption, les différents types d'adsorbants, les propriétés physicochimiques des argiles et des colorants, sont présentés dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre, expérimental, est consacré à la caractérisation de la structure, texture, morphologie et propriétés électrocinétiques de l'argile traitée à 600°C et lixiviée avec HCl 0,5, 3, 5 et 7 N. Les solides obtenus, nommés 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. Dans le troisième chapitre, nous avons examiné la possibilité d'utiliser les halloysites modifiées, en vue de récupérer le violet cristal 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. L'étude a consisté en une cinétique d'adsorption et une modélisation des isothermes obtenues à l'équilibre. En plus des équations de Langmuir et Freundlich, nous avons également appliqué celle de Redlich-Peterson. Il s'agit d'un modèle à trois paramètres, nécessitant la régression non linéaire. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques parachève cette partie.

Le quatrième chapitre traite des caractéristiques hydrophobes des solides halloysitiques. Elles sont basées sur la détermination de l'indice d'hydrophobicité, laquelle est rendu possible à travers deux méthodes:

1-Adsorption en mode statique: isotherme d'adsorption monogaz de vapeur d'eau et de toluène, séparément (mode single).

2-Adsorption en mode dynamique : adsorption compétitive d'eau et de toluène.

Ces deux méthodes permettent d'évaluer l'indice d'hydrophobicité statique,  $HI_{\text{statique}}$ , et l'indice d'hydrophobicité HI, selon Weitkamp, déterminé à partir de l'adsorption compétitive eau-toluène. Le manuscrit s'achève par une synthèse des principaux résultats.

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] U.M. Pagga, K.Taeger, Development of a Method for Adsorption of Dyes tufts on Activated Sludge, *Water Res.* 28 (1994) 1051-1057.
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of Dyes in Textile Effluent: A critical Review on current Treatment Technologies with a Proposed Alternative, *Bioresour.Technol.* 77 (2001) 247-255.
- [3] P. Nigam, I. M. Banat, D. Singh, R. Marchant, Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes, *Process Biochem.* 31 (1996) 435-442.
- [4] A.H. Konsowa, Decolorization of wastewater Containing Direct Dye by Ozonation in a Batch Bubble Column Reactor, *Desalination* 158 (2003) 233-240.
- [5] E. Balanosky, F. Herrera, A. Lopez, J. kiwi, Oxidative Degradation of Textille waste water Modelling Reactor Performance, *Water Res.* 34 (2000) 582-596.
- [6] K. Marouf-Khelifa, F. Abdelmalek, A. Khelifa, A. Addou, TiO<sub>2</sub>-assisted degradation of a perfluorinated surfactant in aqueous solutions treated by gliding arc discharge, *Chemosphere* 70 (2008) 1995–2001.
- [7] Y. Yang, D. T. Wyatt, M. Bahorshky, Decoloriozation of Dyes Using UV/[H.sub.2][O.sub.2] Photochemical Oxidation, *Text. Chem.* 30 (1998) 27-35.
- [8] V. K. Garg, R. Gupta, A. B. Yadav, R. Kumar, Dye Removal from Aqueous Solution by adsorption on Treated Sawdust, *Bioresour.Technol.* 89 (2003) 121-12.
- [9] T. E. Payne, J. A. Davis, G. R. Lumpkin, R. Chisari, T. D. Waite, Surface complexation model of uranyl sorption on Georgia kaolinite, *Appl. Clay Sci.* 26 (2004) 151–162.
- [10] A. Bousher, X. Shen, R.G. J. Edyvean, Removal of Coloured Organic matter by Adsorption onto Low-Cost Materials, *Water Res.* 31 (1997) 2084-2092.
- [11] A. A. Attia, B. S. Girgis, S. A. Khedr, Capacity of Activated Carbon Derived from Pistachio Shells by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in the Removal of Dyes and Phenolics, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78 (2003) 611-619.
- [12] G. Annadurai, S. J. Ruey, J.L. Duu, *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 263-274.
- [13] B. Koumanova, P. Peeva, S. J. Allen, K. A. Gallagher, M. G. Healy, Biosorption from Aqueous Solutions by Eggshell Membranes and *Rhizopus Oryzae*: Equilibrium and Kinetic Studies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (2002) 539-545.

- [14] F. Boucif, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J. Schott, A. Khelifa, Preparation, characterisation of thermally treated Algerian dolomite powders and application to azo-dye adsorption, *Powder Technol.* 201 (2010) 277–282.
- [15] S. Veli, B. Alyüs, J. Hazard. *Mater.* 149 (2007) 226-233.
- [16] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa , A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Appl. Clay Sci.* 44 (2009) 230–236.
- [17] S. Mellouk, A. Belhakem, K. Marouf-Khelifa , J. Schott, A. Khelifa, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *J. Colloid Interface Sci.* 360 (2011) 716–724.
- [18] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Preparation, characterisation and application of thermally treated Algerian halloysite, *MicroporMesopor Mater*158 (2012) 47–54.
- [19] A. Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou, Larid, *European Journal of Soil Science* 52 (2001) 683.
- [20] O. Bouras, M. Houari, M. Khalaf, *Environnement Technol.* 52 (2001) 683.
- [21] M. Mana, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, *J. Colloid Interface Sci.* 307 (2007) 9.
- [22] A. Khenifi, Z. Bouberka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, *Adsorption* 13 (2007) 149.
- [23] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhang, J. Liu, The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads, *Chemical Engineering Journal* 187 (2012) 210– 216.
- [24] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water Research* 44 (2010) 1489–497.
- [25] R. Liu, B. Zhang , D. Mei, H. Zhang, J. Liu, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, *Desalination* 268 (2011) 111–116.
- [26] G. Kiani, M. Dostali, A. Rostami, A. R. Khataee, Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes, *Applied Clay Science* 54 (2011) 34–39.

## SOMMAIRE DU CHAPITRE I

<b>CHAPITRE I: CONSIDERATIONS GENERALES</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1. ADSORPTION</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1.1. Définition</b> .....	<b>8</b>
<b>I.1.2. Principe</b> .....	<b>9</b>
<b>I.1.3. Différents types d'adsorption</b> .....	<b>9</b>
I.1.3.1. Adsorption chimique .....	9
I.1.3.2. Adsorption physique .....	9
<b>I.1.4. Facteurs Influençant l'équilibre d'adsorption</b> .....	<b>10</b>
I.1.4.1. Nature du soluté .....	10
I.1.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant.....	10
I.1.4.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution.....	11
I.1.4.4. Présence de co-adsorbats .....	11
<b>I.1.5. Isothermes d'adsorption</b> .....	<b>11</b>
I.1.5.1. Adsorption en milieu aqueux .....	12
I.1.5.2. Adsorption en phase gazeuse .....	14
<b>I.1.6. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption</b> .....	<b>15</b>
<b>I.1.7. Etude des paramètres thermodynamiques</b> .....	<b>15</b>
I.1.8. Cinétique d'adsorption.....	16
I.1.9. Les applications de L'adsorption .....	17
<b>I.2. LES ADSORBANTS</b> .....	<b>17</b>
<b>I.2.1. Structure poreuse d'un adsorbant</b> .....	<b>17</b>
<b>I.2.2. Exemple d' adsorbants</b> .....	<b>18</b>
<b>I.2.2.1. Le charbon actif</b> .....	<b>18</b>
<b>a- Charbon actif granulé (CAG) :</b> .....	<b>18</b>
<b>b- Charbon actif en poudre (CAP) :</b> .....	<b>19</b>
<b>I.2.2.2. Cellulose :</b> .....	<b>19</b>
<b>I.2.2.3. Les zéolithes</b> .....	<b>20</b>
<b>I.2.2.4. Dolomie</b> .....	<b>21</b>
<b>I.2.2.5. Les argiles</b> .....	<b>22</b>
<b>I.2.2.5.1. Définition</b> .....	<b>22</b>
<b>I.2.2.5.2. Structure et classification</b> .....	<b>22</b>
<b>I.2.2.5.3. Minéraux 1 :1</b> .....	<b>23</b>
<b>I.2.2.5.4. Halloysite</b> .....	<b>25</b>
<b>I.2.2.5.5. Aperçu bibliographique sur les différentes modifications des argiles ...</b>	<b>27</b>

---

<b>I.2.2.5.5.1. Modification par activation thermique.....</b>	<b>27</b>
<b>I.2.2.5.5.2. Modification par activation aux acides forts.....</b>	<b>28</b>
<b>I.2.2.5.5.3. Modification par intercalation.....</b>	<b>28</b>
<b>I.3. LES COLORANTS .....</b>	<b>29</b>
<b>I.3.1. Historique des colorants.....</b>	<b>29</b>
<b>I.3.2. Généralités et utilisations des colorants.....</b>	<b>29</b>
<b>I.3.3. Classification des colorants.....</b>	<b>30</b>
<b>I.3.3.1. Colorants solubles dans l'eau : .....</b>	<b>30</b>
<b>I.3.3.2. Colorants insolubles dans l'eau .....</b>	<b>31</b>
<b>I.3.4. Le violet cristal.....</b>	<b>31</b>
<b>I.3.4.1. Propriétés du violet cristal .....</b>	<b>32</b>
<b>I.3.4.2. Structure chimique .....</b>	<b>32</b>
<b>I.3.4.3. pH.....</b>	<b>33</b>
<b>I.3.4.4. Spectroscopie d'absorption du violet cristal .....</b>	<b>34</b>
<b>I.3.4.5. Utilisations de violet cristal .....</b>	<b>34</b>
<b>I.3.4.6. Toxicité.....</b>	<b>35</b>
<b>I.4. METHODES D'ANALYSE .....</b>	<b>36</b>
<b>I.4.1. Diffraction des rayons X sur poudres .....</b>	<b>36</b>
<b>I.4.1.1. Généralités.....</b>	<b>36</b>
<b>I.4.1.2. Diffractomètre à poudre.....</b>	<b>37</b>
<b>I.4.2. Analyse granulométrique par diffraction laser .....</b>	<b>39</b>
<b>I.4.3. Spectrophotomètre UV/Visible.....</b>	<b>41</b>
<b>I.5. CONCLUSION .....</b>	<b>43</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>44</b>

## CHAPITRE I

### CONSIDERATIONS GENERALES

#### I.1. ADSORPTION

##### I.1.1. Définition

Historiquement [1], ce sont les égyptiens, 3750 ans avant JC, qui ont expérimenté la science de l'adsorption mais ce n'est qu'en 1773 que les premières expériences d'adsorption de gaz par le charbon de bois ont été décrites par Scheele et Fontana.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [2]. C'est donc un phénomène de surface.

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur la surface du solide. Ce phénomène est dû à des forces de van der Waals et des liaisons hydrogène entre les atomes ou les groupements d'atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant en contact du solide.

L'adsorption par un solide peut donc être définie comme étant le phénomène d'enlèvement de molécules d'une phase gazeuse ou liquide par la surface de ce solide. Le terme «Surface» doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grain non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures et les pores.

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 [3].

En général, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz/solide et liquide/ solide. Le solide qui est siège de cette adsorption est appelé «adsorbant »: le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé «adsorbat» [4].

## **I.1.2. 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) [5].

## **I.1.3. Différents types d'adsorption**

Il existe deux types de processus d'adsorption: l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption. Ces deux types peuvent être observés dans le cas de l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

### **I.1.3.1. Adsorption chimique**

La chimisorption est une étape intermédiaire dans la plupart des réactions catalytiques. Un exemple de processus d'adsorption chimique est la formation de dioxyde de carbone lorsque l'oxygène s'adsorbe sur un substrat carboné. Ainsi plus de chaleur est libérée. Lorsque la variation d'énergie est très grande et la chaleur d'adsorption de l'ordre de grandeur de celle des réactions chimiques (10 à 100 k.cal et plus par mole de gaz), on a affaire au phénomène d'adsorption chimique ou adsorption activée.

En général, l'adsorption chimique est plus lente et très sensible à la température, elle nécessite une température plus élevée pour la désorption des gaz.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

### **I.1.3.2. Adsorption physique**

L'adsorption physique se produit lorsque les forces d'attraction secondaires dites de Van der Waals lient la molécule qui s'adsorbe à la surface du substrat. La chaleur développée est du même ordre que celle qu'on observe dans la liquéfaction des gaz. Ces forces ne détruisent par l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des énergies faibles. La physisorption est normalement un processus instantané même aux températures basses : elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent. Il met en jeu des chaleurs qui rapportées à une mole de gaz sont généralement comprises entre 2 et 6 kcal.

Le phénomène de physisorption est non-spécifique. Tout solide a une certaine affinité pour tout gaz ou liquide. La nature des liaisons dans l'adsorption physique est du type de « Van der Waals ». L'adsorption des molécules d'un liquide sur la surface d'un solide provoque la formation à la surface de solide soit une couche monomoléculaire, soit une couche polymoléculaire.

L'adsorption physique se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le gaz est adsorbé vivement par le solide, mais il est désorbé aisément si l'on réduit brusquement la pression régnant sur l'adsorption.

La différence entre la chimisorption et la physisorption se ramène à une différence entre les types de forces, liant les molécules de liquide à la surface du solide.

L'adsorption physique est rapide et ne met en jeu aucune activation. En revanche, la chimisorption est, en général, lente et nécessite une énergie d'activation dans plusieurs cas. La physisorption se manifeste à des températures n'excédant pas trop le point d'ébullition de l'adsorbat, tandis que la chimisorption peut s'exercer à des températures plus élevées [5].

#### **I.1.4. Facteurs Influençant l'équilibre d'adsorption**

##### **I.1.4.1. Nature du soluté**

L'adsorption d'un soluté sur un solide est fortement liée à la nature du soluté (taille de la molécule, polarité, nature et position de ses groupements fonctionnels, présence d'insaturation, solubilité). La solubilité joue un rôle important, puisque plus elle est forte plus l'adsorption est faible. La taille de la molécule (ou la masse molaire) est également à prendre en compte, puisque l'encombrement de la molécule peut l'empêcher d'atteindre des sites d'adsorption situés dans les plus petits pores. Pour une même famille de composés, plus la masse molaire est grande plus l'adsorption du composé est facile [6-7].

##### **I.1.4.2. Caractéristiques de l'adsorbant**

Les caractéristiques de l'adsorbant ont des effets sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, surface accessible) mais aussi sur l'adsorption chimique. Par traitement chimique, Karanfil et Kilduff [8] ont augmenté l'acidité de la surface du charbon ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité de la surface et donc par une diminution de la capacité d'adsorption des composés hydrophobes. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté-charbon sont principalement de nature

physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon [9].

#### I.1.4.3. Caractéristiques physico-chimiques de la solution

De très nombreux auteurs ont noté la diminution des capacités d'adsorption des composés organiques lorsque la température augmente [10-13]. L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption. Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable.

#### I.1.4.4. Présence de co-adsorbats

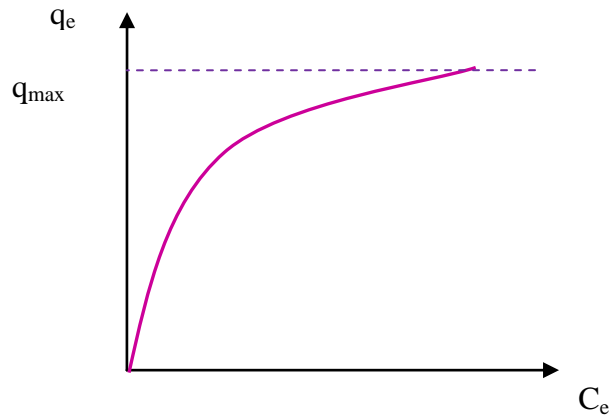
Deux solutés en présence peuvent s'adsorber avec une cinétique propre à chacun soit sur des sites communs aux deux solutés (sites non spécifiques) ou encore sur des sites spécifiques à chacun d'eux, voire selon un mode mixte avec une pondération variable.

Généralement, l'adsorption du composé le plus adsorbable est favorisée, toutefois la présence de co-adsorbats organiques peut modifier l'adsorption du composé cible suivant deux mécanismes [14]:

- la compétition directe au niveau des sites de l'adsorbant,
- le blocage physique qui empêche le composé cible de s'adsorber sur des sites situés en profondeur de la structure.

#### I.1.5. Isothermes d'adsorption

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption » dont l'allure est illustrée sur la figure I.1.



**Figure I.1:** Allure générale d'une isotherme d'adsorption

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbat en équilibre  $C_e$  (mg/L) dans la solution et à température constante.

#### I.1.5.1. Adsorption en milieu aqueux

Le phénomène d'adsorption en milieu aqueux peut être étudié en différents régimes ; les plus importants sont :

- Régime statique (batch équilibration): qui repose sur l'agitation de l'adsorbant dans la solution contenant le polluant jusqu'au atteindre l'équilibre, ensuite une centrifugation de cette suspension.
- Régime dynamique (flow équilibration): dans ce cas, on mesure après passage de liquide à travers une colonne contenant l'adsorbant, la quantité adsorbée ou bien la quantité éluée avec le solvant.

Dans tous les cas, la quantité du produit adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre, ou autrement dit, la capacité d'adsorption peut être calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{I.1})$$

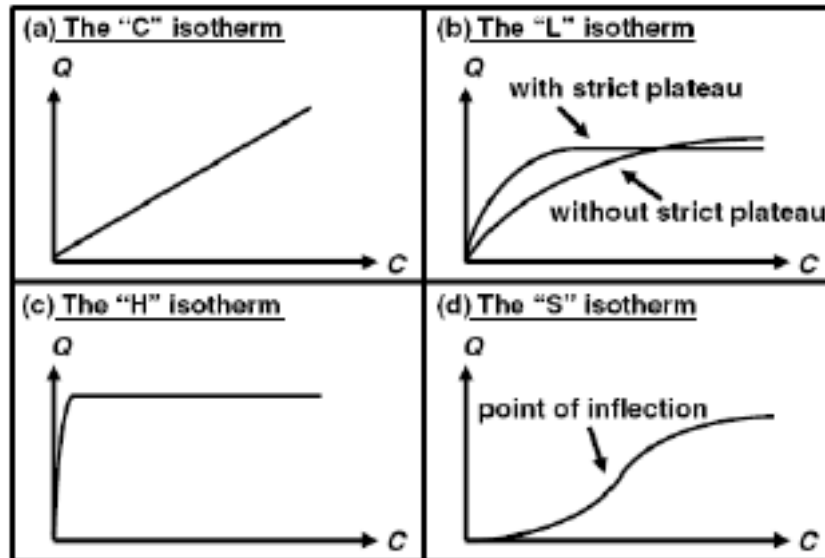
$m$  : masse du solide (g)

$C_i$  : concentration initiale du soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

$V$  : volume de la solution (L).

Généralement, on observe l'un des quatre grands types d'isothermes C, L, H et S (figure I.2) suivant la classification de Giles.



**Figure I.2a** : Les quatre types d'isothermes (d'après Giles et al)

Plusieurs auteurs, dont Giles et al, ont proposé une classification, des isothermes de sorption, basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure I.2a) :

- la forme H, dite de « haute affinité »,
- la forme L, dite de « Langmuir »,
- la forme C, dite de « partition constante »,
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

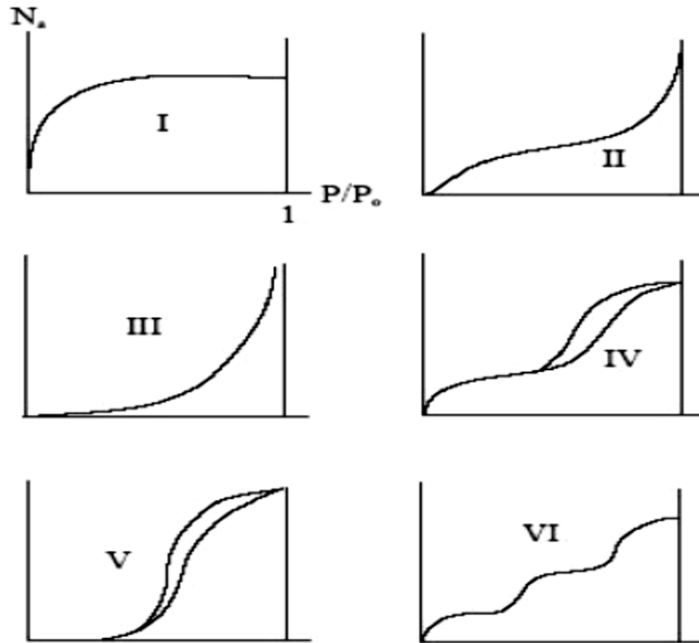
Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.

- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau.

L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand  $C_e$  tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

## I.1.5.2. Adsorption en phase gazeuse

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité adsorbée par unité de masse du solide  $q_e$  (mg/g) en fonction de la pression relative à l'équilibre.



**Figure I.2b** : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC

Elle peut avoir différentes allures selon la classification de l'UPAC (figure I.2b).

- Isotherme de type I: correspond aux matériaux microporeux (pore < 2 nm). Elle caractérise une adsorption élevée à basse pression.
- Isotherme de type II: elle est caractéristique d'une adsorption très progressive sur des solides non poreux ou macroporeux. L'isotherme est généralement réversible. Elle a une forme concave par rapport à l'axe des abscisses, suivie d'une droite à faible pente et change de courbure pour les grandes valeurs de  $P/P_0$ . Cette forme indique une adsorption monocouche puis multicouche sur une surface ouverte.
- Isotherme de type III: Elle est réversible et convexe par rapport à l'axe des abscisses sur tout le domaine de pressions relatives. Cette isotherme est caractéristique d'interactions adsorbant-adsorbat très faibles.
- Isotherme de type IV: Elle est caractéristique d'une adsorption dans les matériaux mésoporeux. Elle a la même allure que l'isotherme de type II mais, pour des pressions plus élevées, une augmentation rapide de la quantité adsorbée liée à la condensation capillaire dans les mésopores est observée.

- Isotherme de type V: Elle possède au début la même forme que les isothermes de type III (très faibles interactions adsorbant-adsorbat). Elle possède en une branche d'hystérésis à la désorption liée à la présence de mésopores.

- Isotherme de type VI: Elle est caractérisée par la présence de marches qui traduisent un processus d'adsorption par couche.

### I.1.6. Détermination expérimentale de la chaleur d'adsorption

La constante de Langmuir peut être exprimée d'après Do [15] par l'expression suivante :

$$K = K_{\infty} \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (I.2)$$

Où Q représente la chaleur d'adsorption,  $k_{\omega}$  la constante de Langmuir à la température absolue, la chaleur d'adsorption Q peut être déterminée à partir de la pente de la courbe  $\ln K$  en fonction de l'inverse de la température  $1/T$ . C'est une indication du degré d'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Si le système étudié suit bien l'isotherme de Langmuir, l'étude de l'adsorption à différentes températures permet d'accéder à Q en multipliant la pente obtenue par R.

### I.1.7. Etude des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations entre eux et le coefficient de distribution.

Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées (mg) par gramme de solide sur la quantité de soluté restant en solution (mg) par volume de solution ( $\text{cm}^3$ )

$$K_d = \left(\frac{X}{m}\right) / \left(\frac{Y}{V}\right) \quad (I.3)$$

Soit :

x et y sont respectivement les quantités (mg) adsorbée par le solide et restante dans la solution.

$m$ : la masse de l'adsorbant utilisé (g).

$v$ : le volume de la solution de colorant ( $\text{cm}^3$ ).

Si on appelle  $C_i$  (mg/l) la concentration initiale de colorant et  $C_e$  (mg/l) la concentration à l'équilibre,  $K_d$  peut s'écrire sous la forme :

$$K_d = \left[ \frac{(C_i - C_e)}{C_e} \right] * \left( \frac{V}{m} \right) \quad (\text{I.4})$$

La relation thermodynamique  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$  : associée à la relation de Vant'Hoff :  $\Delta G^0 = -RT \ln K_d$ , nous permet d'aboutir à l'équation :

$$\ln K_d = \left( \frac{\Delta S^0}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (\text{I.5})$$

Le tracé des droites  $\ln K_d = f(1/T)$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta S^0$  et  $\Delta H^0$ . La détermination de la pente des droites conduit à la valeur de  $\Delta G^0$ . L'évolution des paramètres cités ci-dessus nous renseigne sur la nature du processus d'adsorption exothermique ou endothermique.

### I.1.8. Cinétique d'adsorption [16]

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 que 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'adsorbat, dite « diffusion intraparticulaire ».
- 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 considèrent que seules les diffusions de film externe et intraparticulaire gouvernent la cinétique d'adsorption.

### **I.1.9. Les applications de L'adsorption**

L'adsorption est utilisée dans l'industrie dans des procédés de séparation et de purification des gaz et des liquides, dans des domaines très variés tels que la pétrochimie, la chimie, la pharmacie et l'environnement. On cite à titre d'exemple: le traitement des eaux potables, la décoloration des liquides et des huiles, purification de divers produits pétroliers, traitement des eaux contaminées [17-18], élimination des métaux lourds [19], ions métalliques [20-21], et plus récemment dans les études des procédés de séparation de gaz en employant des minerais d'argile [22]. Les applications industrielles utilisent, en général, uniquement les propriétés d'adsorption physique des matériaux car ce phénomène ne modifie pas la structure moléculaire de l'adsorbat. De plus, il est réversible, ce qui permet de récupérer la molécule adsorbée et ainsi régénérer l'adsorbant.

## **I.2. LES ADSORBANTS**

En théorie, tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques.

### **I.2.1. Structure poreuse d'un adsorbant**

Les adsorbants présentent une texture poreuse extrêmement variée, qui dépend de la nature de la matière de départ et du mode d'activation.

Le réseau poreux d'un adsorbant est constitué de pores de tailles généralement différentes dont la distribution varie selon la nature du matériau. La classification des pores adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) est fondée sur leur taille, il existe trois catégories de pores :

- Les micropores dont le rayon est inférieur à 2 nm,
- Les mésopores dont le rayon est compris entre 2 et 50 nm,
- Les macropores dont le rayon est supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les micropores déterminent pratiquement à eux seuls la capacité d'adsorption d'un adsorbant. Ils représentent presque la totalité de la surface et du volume offerts à l'adsorption (tableau I-1). Les macropores et les mésopores constituent les voies de passage vers les micropores [23].

**Tableau I.1:** Répartition des pores d'un adsorbant [23]

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

## I.2.2. Exemple d'adsorbants

### I.2.2.1. Le charbon actif

Le charbon actif est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres (figure I.3).



**Figure I.3:** Formes du charbon actif

#### a- Charbon actif granulé (CAG) :

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée, dont le diamètre moyen des grains est de 2 à 8 mm et le diamètre moyen de pores est de 29 Å. Cette forme présente l'avantage de pouvoir être régénérée. Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition,

car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) tels que: la couleur, le goût, l'odeur. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C. Il est également utilisé dans le traitement des eaux pour la réduction de la turbidité, des oxydants chlorés résiduels et certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates.

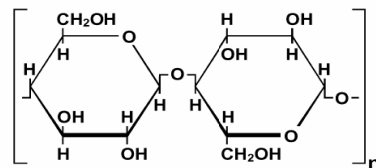
### b- Charbon actif en poudre (CAP) :

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.

En général, les charbons activés sont les adsorbants les plus connus (populaires), ils ont été largement utilisés avec succès, mais avec des coûts élevés [24-26], ce qui conduit à des travaux de recherche pour trouver d'autres adsorbants moins chers.

#### I.2.2.2. Cellulose

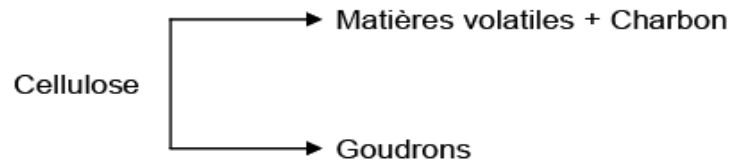
La cellulose est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose liés par liaison  $\beta(1\rightarrow4)$  glucidique (figure I.4).



**Figure I.4:** Représentation schématique de la molécule de cellulose

La cellulose présente sur sa chaîne de nombreux groupements hydroxyles qui sont responsables de son comportement physico-chimique. Ils sont capables de former deux types de liaisons hydrogènes selon leurs positions dans l'unité de glucose. Elles existent entre deux fonctions hydroxyle adjacentes présentes dans la même chaîne de cellulose (liaison intramoléculaires) et entre celles issues de deux chaînes adjacentes (liaisons intermoléculaires). Celles-ci sont imbriquées dans une matrice d'hémicellulose et de lignine pour constituer la paroi cellulaire [27].

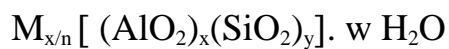
Il a été montré par Soltes et Elder [28] que la décomposition thermique des végétaux est le résultat de décomposition séparée de chacun de ses composants. La décomposition thermique de la cellulose entre 240 et 350 °C est schématisé (figure I.5).



**Figure I.5 :** Schéma à deux réactions parallèles et compétitives [29]

### I.2.2.3. Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallisés microporeux dont le réseau ou charpente zéolithique est constitué d'un enchaînement tridimensionnel d'unités élémentaires tétraédriques,  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$  liées par leurs sommets conformément à la règle de Lowenstein [30] qui dit que deux tétraèdres  $\text{AlO}_4^-$  ne peuvent pas être consécutifs à l'intérieur de la charpente. Leur formule chimique s'écrit d'une façon générale:



Où M est un cation de valence n.

Ces enchaînements conduisent à des unités de construction plus complexes appelées unités secondaires, qui en s'assemblant forment un réseau poreux régulier contenant des cavités (oucages) et/ou des canaux de dimensions calibrées [31-32]. Chaque type de zéolithe présente une distribution de taille de pores étroite et spécifique qui leur confère des propriétés de tamis moléculaires très utilisées en adsorption (sélectivité de taille). Chaque atome d'aluminium de la charpente induit une charge négative délocalisée sur le cristal qui est neutralisée par la présence de protons ou de cations en position extra-charpente (cations de compensation). De la nature des cations découlent soit les propriétés acides dans le cas des ions  $\text{H}^+$  et des cations de métaux de valence supérieures à un soit les propriétés basiques et d'échange ionique dans le cas de tous les cations métalliques. Plus la zéolithe contiendra d'aluminium (limite  $\text{Si}/\text{Al}=1$ ), plus le nombre de cations et/ou protons augmentera et simultanément son caractère hydrophile. Le squelette de la zéolithe peut aussi être modifié par l'introduction de cations métalliques autres que l'aluminium et le silicium, ou encore être désaluminé dans le but d'augmenter le rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  et par conséquent le caractère hydrophobe de la zéolithe initiale.

Les différents types de zéolithes, naturelles et synthétiques, offrent une large gamme de rapports Si/Al, de tailles de pores, de surfaces spécifiques, de nature de cations et/ou de métaux incorporés. De nombreuses zéolithes sont thermiquement stables au-dessus de 500 °C. Aussi elles peuvent être utilisées pour de multiples applications, de séchage, de purification, de séparation ou encore comme catalyseurs (catalyseurs d'oxydation ou acides ou redox).

Les propriétés remarquables de ces solides microporeux parfaitement cristallisés sont mises à profit dans des domaines nombreux et variés :

- Adoucissement de l'eau par échange des cations calcium et magnésium) ;
- Séchage des gaz, et des solvants
- Séparation d'isomères (ex. tamisage moléculaire des n- et iso-alcanes), de l'oxygène de l'air,
- Filtre pour l'élimination des polluants organiques
- Catalyseur en pétrochimie (FCC, réaction d'isomérisation...) et chimie fine....

#### I.2.2.4. Dolomie

Une dolomie est une roche sédimentaire formée principalement par le minéral dolomite ( $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ ), il s'agit d'un double carbonate de calcium et de magnésium. Elle existe en gisements fort importants et constitue parfois des montagnes entières. Cette roche est également connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient principalement le minéral « dolomite », mais aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, le quartz, les carbonates, les oxydes comme celui du fer, et matière argileuse. Les dolomies pures et bien cristallisées peuvent être blanches comme la neige, mais sont généralement jaunes, crémeuses, brunâtres ou grises, dû à la présence des impuretés. Elles sont souvent identifiées par cet aspect, mais elles sont fréquemment distinguées des calcaires ou des marbres par attaque avec de l'acide faiblement concentré.

La dolomite, du nom du minéralogiste français Deodat Guy Dolomieu, est un minéral cristallisant dans le système rhomboédrique. Sa formule,  $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ , correspond à un rapport molaire  $\text{Ca/Mg}=1$  ; soit un rapport pondéral  $\text{Ca/Mg}=1,648$ . La dolomite est une pierre à chaux de magnésium. Elle contient 47,8% de  $\text{CO}_2$  (dioxyde de carbone), 30,4% de  $\text{CaO}$  (chaux) et 21,8% de  $\text{MgO}$  (oxyde de magnésium).

La dolomie se présente principalement comme un minerai sédimentaire. L'origine des strates sédimentaires étendues de la dolomie et leurs mécanismes de formation ont été longtemps discutés. De nombreuses recherches sur la formation de dolomie ont été entreprises, y compris des études expérimentales géochimiques et hydrologiques [33-34]. Il se

trouve dans de nombreux pays dans le monde, tels que l'Algérie, la Suède, la Norvège, la Finlande, la Pologne, la Turquie, les Etats-Unis, la France, l'Italie,...

La dolomie naturelle trouve son emploi dans différents domaines : industriel, agricole et génie civil, il a fait l'objet de nombreuses recherches dans plusieurs applications chimiques. Elle a été utilisée pour l'adsorption des composés de méthyle carboxylique cellulose (CMC) [35], de dioxyde de soufre [36-37] et de pentachlorophénol [38]. La dolomie a servi également à la récupération des huiles industrielles [39], à l'élimination des polluants des eaux usées [40] ainsi que du plomb à partir de sols naturels [41]. Elle a mis en évidence un pouvoir catalytique très important, lors de l'obtention du méthanol à partir de dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux [42]. Elle a servi également au cracking catalytique de naphthalène [43]. La dolomie contribue aussi à la formation de réfractaires à base d'alumine en obtenant une phase ternaire composé de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaO}$  [44].

### I.2.2.5. Les argiles

#### I.2.2.5.1. Définition

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.2.2.5.2. 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  $\text{T}_2\text{O}_5$  (T pouvant être  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens [45]. 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  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ ) et tétraédriques  $\text{O}^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de taille variable ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), 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 [46].

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

**a- Minéraux à 7Å**

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

**b- Minéraux à 10Å**

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 14Å**

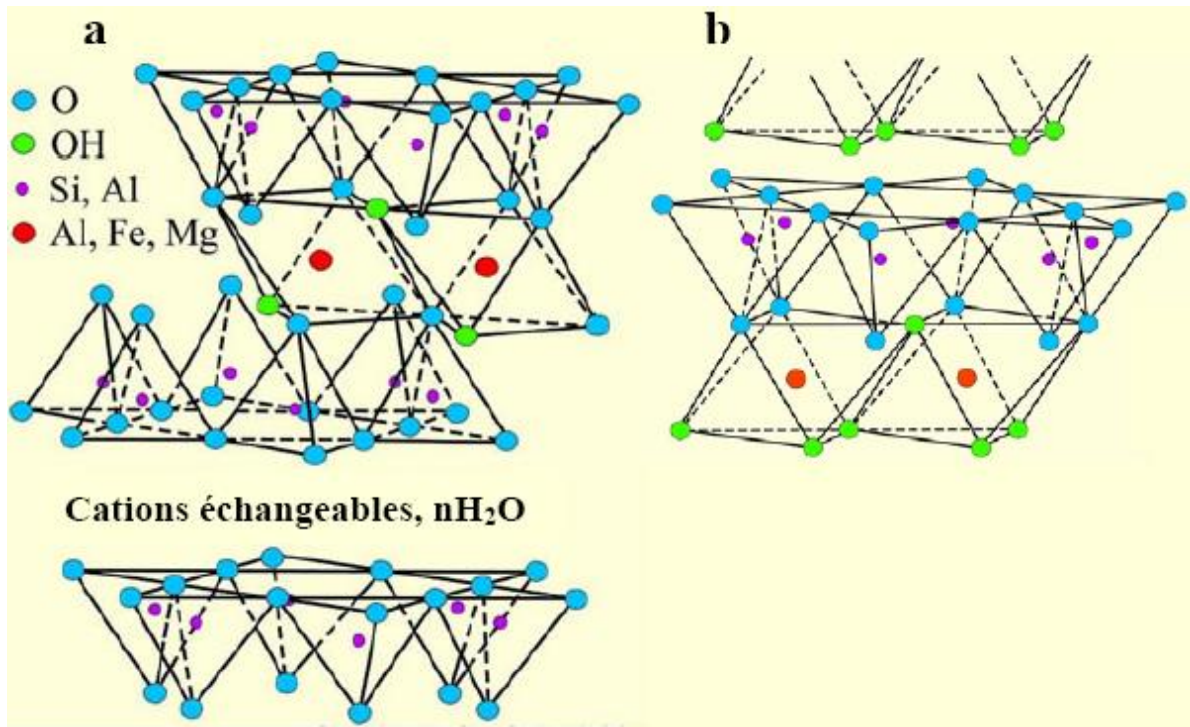
Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires. Il est qualifié de **TOTO**. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

**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.2.2.5.3. Minéraux 1 :1**

Les minéraux 1 :1 sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique (Figure I.6b.).



**Figure I.6:** Structures des minéraux argileux de type 2 :1 (a); de type 1 :1 (b)

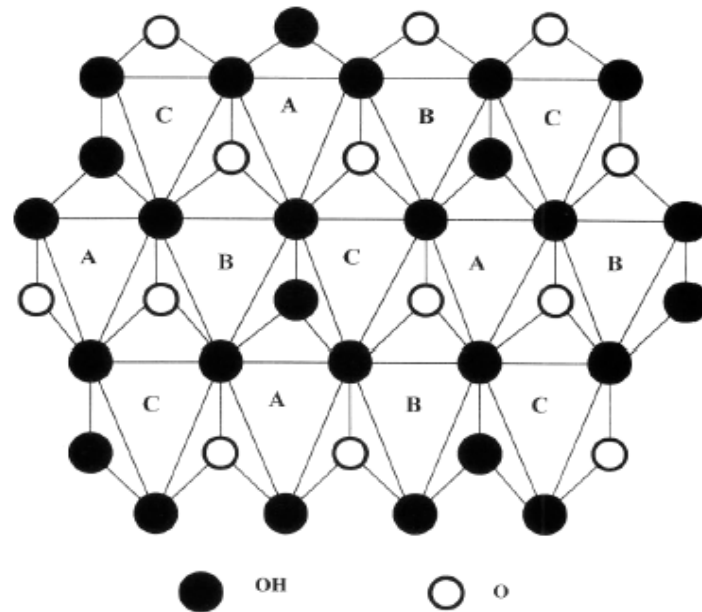
Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement.

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

- un plan X d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$ ;
- un plan d'atomes de silicium;
- un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles;
- un plan d'atomes d'aluminium;
- un plan compact Z de groupement hydroxyles.

Dans la couche tétraédrique (T), chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  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

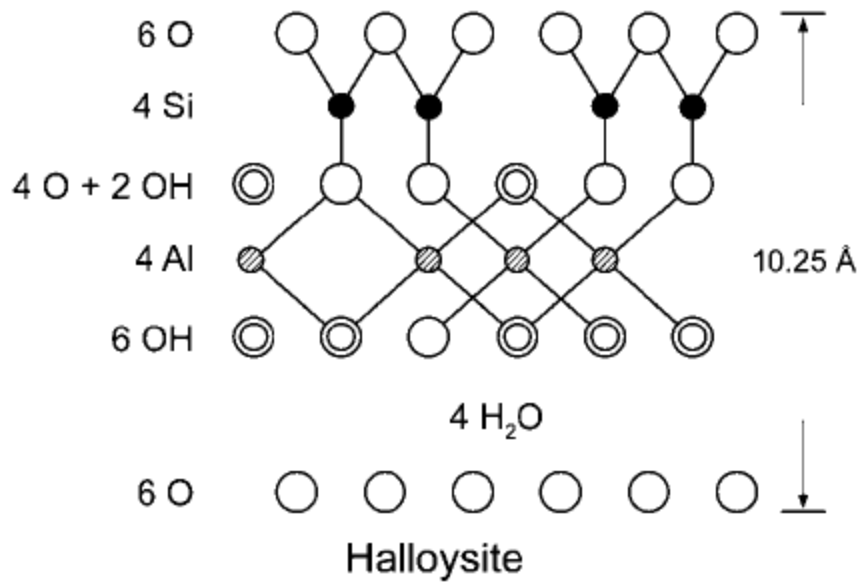
octaédrique A, B ou C vacant permet de différencier les minéraux de type 1/1. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides (Figure I.7).



**Figure I.7:** 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 [47]

#### I.2.2.5.4. 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:  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ . La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que pour l'halloysite, les feuillets sont séparés par une couche de molécules d'eau (Figure I.8). Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place.

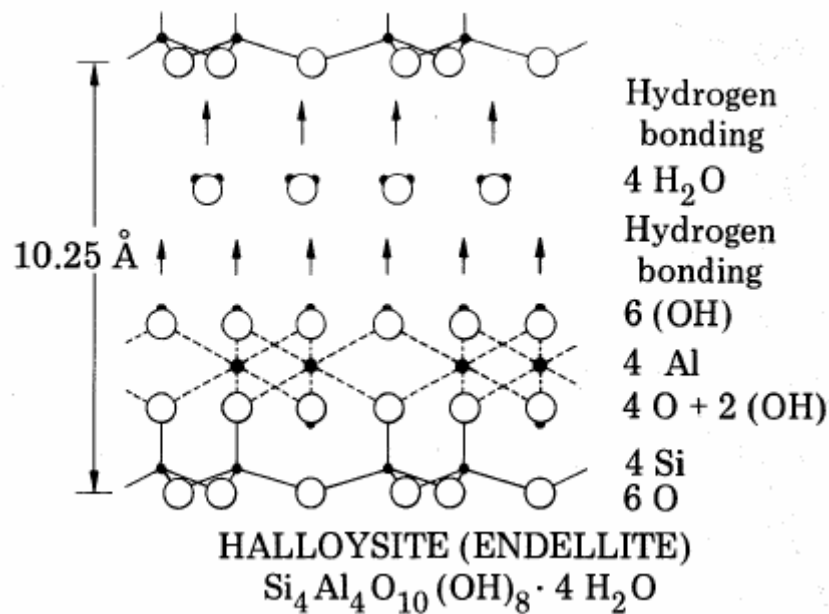


**Figure I.8:** Structure de l'halloysite hydratée

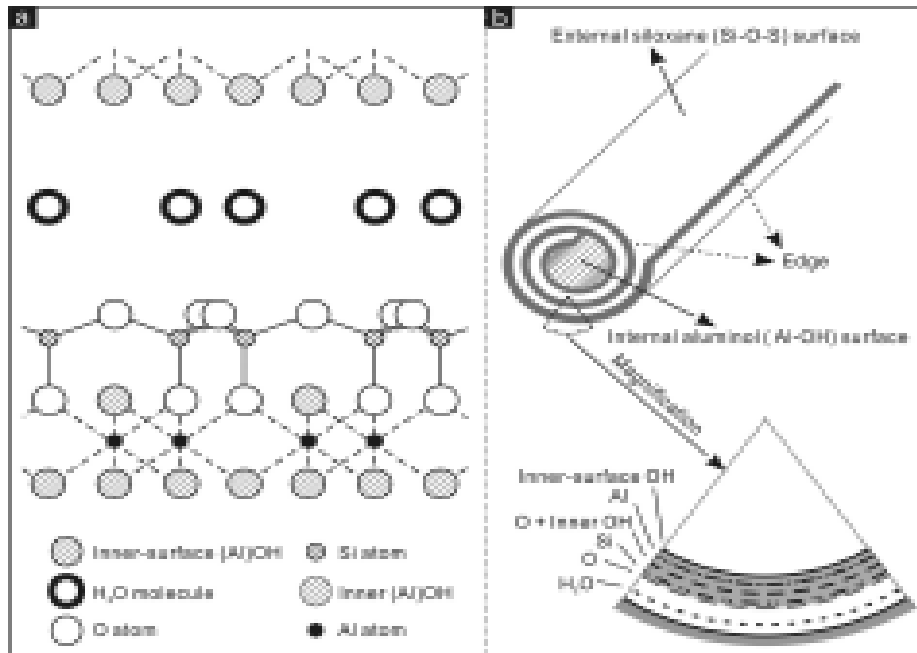
La maille cristalline appartient au système monoclinique et son groupe spatial est Cc. Ses paramètres cristallographiques sont :

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

La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogènes comme le montre la figure(I.9) [48]. Du point de vue morphologique, les cristaux s'enroulent sous forme de tubes (figure I.10) [49-50].



**Figure I.9:** Structure cristalline et type de liaison entre feuillets d'halloysite



**Figure I.10** : Schéma représentatif de structure cristalline (a) et tubulaire (b) d'halloysite [51]

### I.2.2.5.5. Aperçu bibliographique sur les différentes modifications des argiles

#### I.2.2.5.5.1. Modification par activation thermique

L'activation thermique est un traitement de l'argile à la chaleur pouvant atteindre plusieurs centaines de degrés Celsius [52-55]. Ce traitement est limité par la résistance du matériau aux élévations de températures qui pourrait détruire la structure de l'argile. Parfois le traitement thermique de l'argile préalablement imprégnée par l'acide est favorisé [55-56]. Le traitement thermique provoque quelques modifications dans le matériau. Le départ de l'eau d'adsorption (eau interfoliaire) est presque total aux environs de 220 °C tandis que le départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres a lieu à des températures plus élevées entre 350 °C et 1000 °C [57-58]. Cette déshydratation libère des sites acides et accroît la surface spécifique de l'argile [35-36], par conséquent la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée. Ce type de traitement est parfois le plus recommandé [59] mais son inconvénient est que l'argile traitée se réhydrate rapidement, donc des précautions s'imposent après un tel traitement.

#### **I.2.2.5.5.2. Modification par activation aux acides forts**

L'activation à l'acide sulfurique est la plus répandue [58, 60-61]. Toutefois l'activation à l'acide chlorhydrique est aussi utilisée [62-64]. Par comparaison, l'acide chlorhydrique est le plus efficace mais à l'échelle industrielle, l'acide sulfurique est préféré pour sa disponibilité et son bas prix.

L'activation chimique aux acides, sous des conditions, optimales augmente le nombre de sites acides de Brönsted dans l'argile, qui seraient selon certains auteurs [56, 65] responsables des propriétés d'adsorption.

Selon la littérature [58, 60, 63-64], l'activation acide conduit au départ des éléments  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  ensuite les oxydes  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , les composés de Mg partent plus facilement que ce de Fe et Al [64]. La charpente de Si n'est pas affectée par ce traitement, d'ailleurs la composition chimique de l'argile activée montre un taux élevé en silicium.

L'attaque acide provoque la dissolution des éléments structuraux de l'argile, qui conduit à sa déshydratation, cependant il se forme de la silice amorphe qui s'agglomère lentement en anneaux [58, 64-65]. Un traitement acide à chaud prolongé dépassant les 24 heures provoque une destruction de la structure conduisant à la formation excessive de silice hydratée alors qu'une quantité importante d'alumine sous forme d'impuretés résiste à l'attaque acide.

L'activation acide augmente de façon significative la surface spécifique de l'argile. Cette augmentation de surface est liée au départ des oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium. Plusieurs études ont montré que le taux d'élimination de ces composés augmente avec la concentration de l'acide [60, 64]. Le départ de ces éléments minéraux crée un vide à l'intérieur du matériau se traduisant par un développement de la porosité du matériau traité.

En effet, Srasra et al [66] ont enregistré une augmentation de la surface spécifique de  $80 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à  $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  après deux heures d'activation à l'acide sulfurique 2N d'une bentonite. La surface spécifique d'une montmorillonite a augmenté de  $81 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $243 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  [68]. Le même résultat a été obtenu par Panda et al pour un Kaolin activé à l'acide sulfurique [67].

#### **I.2.2.5.5.3. Modification par intercalation**

L'intercalation des argiles entraîne une porosité importante [69-70]. Elle consiste à insérer dans l'espace inter-foliaire des argiles des espèces de grande taille telles que le polyhydroxyde d'aluminium [71-72], les cations organométalliques [73, 70] et/ou organiques [74-75], dans le but d'obtenir des adsorbants hydrophiles ou hydrophobes permettant ainsi d'améliorer la capacité d'adsorption des argiles étudiées.

Mellouk et al [76] ont intercalé des acétates [ $M^{n+}(\text{CH}_3\text{COO})_n$  ( $M = \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$  or  $\text{Pb}^{2+}$ )] dans une halloysite d'origine algérienne. L'analyse par DRX de l'argile intercalée, montrent une expansion de l'espace inter-lamellaire de 5,5 et 6,3 Å pour les halloysites intercalées par  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  et  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  respectivement, ces argiles modifiées ont servi à l'élimination des ions cuivriques  $\text{Cu}(\text{II})$  à partir d'une phase aqueuse. Rodriguez-Gonzalo et al [77], ont inséré le tétradecyltrimethyl ammonium (TDTMA) et le trimethylphenyl ammonium (TMPA) dans une montmorillonite d'origine marocaine. Ils ont obtenu des distances inter-foliaires de 18,78 Å et 15,31 Å respectivement pour les cations cités ci-dessus. Ces argiles modifiées ont été utilisées pour étudier l'adsorption de deux polluants organiques (deux pesticides : paraoxon et parathion). D'autres auteurs ont réussi la modification du caractère hydrophile d'une argile en un caractère hydrophobe, par insertion d'un surfactant cationique (chlorure d'héxadecylpyridinium (HDPCI)) [78].

### I.3. LES COLORANTS

#### I.3.1. Historique des colorants

Les premiers colorants furent utilisés pour la première fois il y a plus de 17 000 ans pour décorer les grottes de Lascaux. Les égyptiens utilisaient (en 1500 avant JC) du safran pour colorer des textiles. Jusqu'en 1850, tous les colorants utilisés étaient d'origine naturelle. Ce n'est qu'en 1856 que Sir William Henry Perkin, chimiste anglais, découvrit la mauvéine en tentant de synthétiser la quinine. Des lors, l'industrie des colorants synthétique s'est développée et petit à petit les colorants naturels ont été remplacés par les colorants synthétiques.

#### I.3.2. Généralités et utilisations des colorants

Les colorants sont des composés organiques aromatiques insaturés. Leur coloration est intrinsèque et dépend d'un groupe chimique insaturé appelé chromophore. Ces groupes sont capables d'absorber l'énergie des photons dans une gamme du spectre visible, entre 400 nm et 800 nm. Il existe deux principaux types de chromophores: les systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées et les complexes métalliques autour d'un métal de transition. Les systèmes à liaisons  $\pi$  conjuguées créent un nuage électronique pouvant entrer en résonance avec le rayonnement incident. L'absorption d'un photon dans les complexes métalliques va se traduire par un saut d'électron vers une orbitale atomique supérieure. Le retour à l'état stable se fera par la libération d'un photon. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi

responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible tels que  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NRH}$ ,  $-\text{SH}$ .

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes, il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants:

- Textile : 60%
- Papier : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10%
- Cuirs et fourrures : 3%
- Les autres applications (17%) concernent les produits alimentaires, le bois, et la photographie.

### **I.3.3. Classification des colorants**

Selon leur solubilité dans l'eau on peut distinguer :

#### **I.3.3.1. Colorants solubles dans l'eau :**

##### **a) colorants acides ou anioniques**

Ce sont des colorants solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont, ainsi, dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [79-80].

##### **b) colorants basiques ou cationiques**

Ce sont des sels d'amines organiques, facilement solubles dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [80- 81].

**c) colorants à complexe métallique**

Les colorants à complexe métallique appartenant à la classe des azoïques et des anthraquinoniques. Ils sont des composés organiques qui présentent des groupes suffisamment voisins pour former des complexes par chélation avec des sels de chrome, de cobalt, de calcium, d'étain ou d'aluminium.

Ces sels sont appelés des mordants. Un mordant est donc un composé chimique, habituellement un sel métallique ou un acide, avec lequel est traitée la fibre avant teinture. Durant le processus de teinture, le complexe insoluble se forme au sein des pores de la fibre, ce qui aide à retenir le colorant sur cette fibre [80].

**d) colorants réactifs :**

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides [79, 82-83].

**I.3.3.2. Colorants insolubles dans l'eau**

Ils sont désignés par le terme de colorants plastosolubles. Ces colorants ont été créés après les difficultés rencontrées avec la teinture des acétates de cellulose. Il existe d'ailleurs plusieurs autres classes de colorants insolubles dans l'eau, exemple : colorants de cuivre, de soufre, et d'oxydation

**I.3.4. Le violet cristal**

Le violet cristal ou le violet de gentiane fait partie des triphénylméthanés. Ce composé peut être plus ou moins méthyle (deux, quatre ou six groupements méthyle).

- La forme avec quatre méthyles se nomme : le violet de méthyle ou méthyle violet 2B
- La forme avec six méthyles est : le cristal violet ou méthyle violet 10B. Il présente une coloration violette lorsque le pH est supérieur à 1,8. La coloration est d'autant plus prononcée que lorsque le nombre de groupement méthyle est important. Le composé est jaune en dessous de ce pH qui varie légèrement en fonction du nombre de groupements méthyle [84-85].

Le violet gentiane est un colorant basique. C'est un mélange de chlorhydrates de violets 5- et 6-méthyles. (pentaméthyl-para rosaniline et violet hexaméthylène), appelé Cristal violet. Ce dernier est le nom commun donné au mélange de méthyle violets 2B, 6B et 10B

(selon que la molécule contient 4, 5 ou 6 groupements méthyle). On appelle parfois cristal violet ou violet de Paris, le méthyle violet 10B, tandis que le méthyle violet 2B est connu en tant que violet de méthyle.

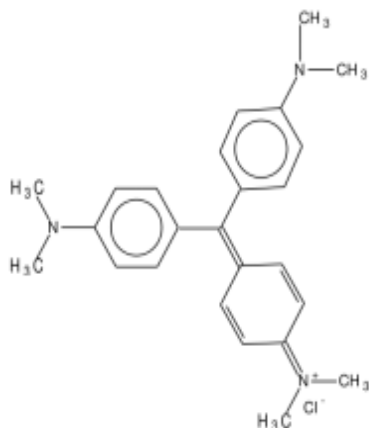
L'expérience a montré qu'il est avantageux d'ajouter de l'aniline ou du phénol à la solution réalisée ; ces deux produits vont jouer un rôle d'accusateur de coloration et permettre une conservation de très longue durée [86].

#### I.3.4.1. Propriétés du violet cristal

**Tableau I.3:** Propriétés du violet cristal

Apparence	Propriétés physiques	Stabilité	Incompatibilité	point de fusion
Solide poudreux, vert foncé à odeur caractéristique	Solide. M= 407.98 g/mol. Solubilité à 4g/L	photosensible	les agents oxydants forts et les acides.	215°C

#### I.3.4.2. Structure chimique



**Cristal violet (méthyle violet 10B) :**

Formule brute :  $C_{25}H_{30}ClN_3$

Masse molaire :  $407,9796 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

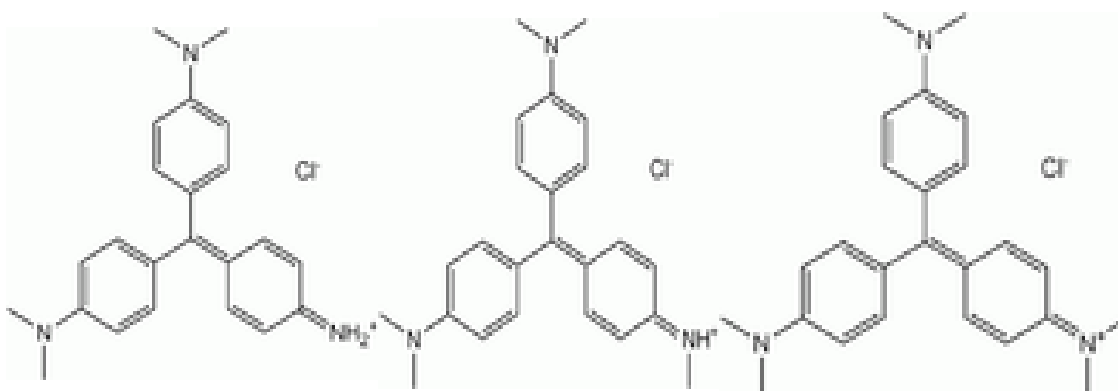
Température de fusion :  $215^\circ\text{C}$

Solubilité dans l'eau à  $25^\circ\text{C}$  :  $4 \text{ g/l}$

**Figure I.11:** Structure chimique du violet cristal (10B)

Formules brutes : [87]

- pour le méthyle violet 2B:  $C_{23}H_{26}N_3^+Cl^-$
- pour le méthyle violet 6B:  $C_{24}H_{28}N_3^+Cl^-$
- pour le méthyle violet 10B:  $C_{25}H_{30}N_3^+Cl^-$ ; Nommé selon l'IUPAC :N-[4-[bis[4-diméthylamino)-phenyl]-methylene]-2,5-cyclohexadien-1-ylidene]-N-méthylmethanaminium chloride.



Méthyle violet 2B

Méthyle violet 6B

Méthyle violet 10B

**Figure I.12:** Structures chimiques du différentes formes du violet cristal

#### I.3.4.3. pH

Le méthyle violet 2B (ou violet de méthyle) et le méthyle violet 10B (ou violet de cristal) sont des indicateurs colorés. En effet, ils sont jaunes à un pH inférieur à 1,6 et 1,8, respectivement et violets au-delà. Le tableau I.4 donne la zone de virage de pH pour le méthyle violet [86, 88].

**Tableau I.4 :** Zone de virage de pH du méthyle violet

violet de méthyl	<i>forme acide</i> <b>jaune</b>	<i>zone de virage de pH</i> 0,0 – 1,6	<i>forme basique</i> <b>bleu violet</b>
violet de cristal	<i>forme acide</i> <b>jaune</b>	<i>zone de virage de pH</i> 0,0 -1,8	<i>forme basique</i> <b>bleu violet</b>

#### I.3.4.4. Spectroscopie d'absorption du violet cristal (Absorption de la lumière visible)

L'intérêt du composé étudié est son absorption dans le visible qui lui permet, d'une part, de servir d'indicateur coloré d'acidité, ayant lui-même un caractère acido-basique et, d'autre part, de diminuer l'intensité d'un faisceau lumineux incident proportionnellement à sa concentration. En effet, son caractère acido-basique s'exprime par un changement de couleur. A pH supérieur à 2, il prend sa couleur violette et prédomine sous la forme déprotonnée.

Des protons supplémentaires dans la solution et le cristal change de couleur. Un atome d'azote, donneur de doublet électronique (base de Lewis), peut alors partager un doublet avec un proton pour donner la couleur violette au cristal ; le partage de deux doublets au niveau de deux azotes rendent l'indicateur coloré jaune [86].

Pour l'étude, le cristal est utilisé uniquement sous sa forme déprotonnée violette. Ainsi, le pH peut être maintenu élevé ( $\text{pH} > 7$ ) et la réaction avec l'hydroxyde  $\text{V}^{++} + \text{OH}^{-} \rightarrow \text{VOH}$  peut engendrer un changement de couleur net, du violet à l'incolore.

#### I.3.4.5. Utilisations de violet cristal

##### **A. Utilisation comme indicateur coloré**

Le violet cristal peut également servir d'indicateur coloré lors d'un dosage, puisqu'il est jaune sous sa forme acide et bleu-violet, sous sa forme basique. Quant à sa zone de virage, elle se situe entre pH 0,0 et pH 1,8.

##### **B. Utilisation dans la microbiologie**

La coloration de Gram a été mise au point en 1884 par le bactériologiste danois Hans Christian Gram. Cette méthode de coloration met en évidence les propriétés de la paroi bactérienne et permet d'identifier et de classer les bactéries. Cette opération est rendue possible par l'emploi de colorants. Le violet cristal est, ainsi, utilisé en bactériologie qu'en histologie comme colorant, notamment pour colorer les bactéries (coloration de Gram). Il est également employé en association avec le vert de méthyle, dans des solutions alcooliques ou aqueuses antifongiques (préparations officinales, solution de Milian). Il est considéré comme substance active dans la tache de gramme, et est utilisé comme agent bactériostatique [89].

##### **C. Empreintes digitales**

Le violet de gentiane est un colorant qui, combiné aux protéines trouvées dans les sécrétions des glandes sébacées, donne une couleur violette foncée. Ainsi, il est, généralement utilisé pour l'analyse des traces de sang et donne de très bons résultats pour la révélation d'empreintes sur la face adhésive des rubans et films.

### **D. Dans l'industrie**

Le violet cristal est utilisé pour colorer le nylon, la soie, la laine, les textiles, le cuir, les plastiques, les peintures, le vernis, l'encre d'imprimerie, le papier, le caoutchouc etc... [90-91].

### **E. En médecine**

La violette méthylique 10B est connue en médecine comme violette de gentiane (ou violette en cristal), qui est employé comme désinfectant externe de la peau chez l'homme et les animaux [92-93]. Ce composé empêche la croissance de beaucoup de bactéries gram positives, excepté les streptocoques. La violette méthylique peut être liée à l'ADN. Ceci signifie qu'elle peut être employée dans des analyses de viabilité de cellules en biochimie. Cependant, cette attache à l'ADN causera des erreurs de réplique dans le tissu vivant, probablement menant aux mutations et au cancer [94].

#### I.3.4.6. Toxicité

Durant ces dernières années, la pollution des eaux a pris un saut considérable et devenue une vraie menace pour la vie humaine. Parmi les différents types de pollution, les eaux résiduaires contenant des colorants sont la source principale de pollution de l'eau. Environ 40.000 à 50.000 tonnes de colorants sont déversées, annuellement, sans interruption dans les systèmes aquatiques [95].

Il y a environ 3000 types de colorants dans le marché mondial. Des études ont montré que les colorants cationiques, généralement connus sous le nom de colorants basiques, sont largement employés et sont plus toxiques que les colorants anioniques [96]. Les valeurs tinctoriales sont très élevés (moins de 1,0 mg/l) [97]. Ce type de colorant est très toxique vis-à-vis des cellules des mammifères [98, 99]. Ils peuvent facilement agir l'un sur l'autre avec les surfaces négativement chargées des membranes cellulaires, et peuvent se concentrer dans le cytoplasme [100]. Ce groupe de colorants inclue un large éventail de différentes structures chimiques, principalement basé sur les groupes aromatiques substitués. En raison de leur structure chimique complexe, ces derniers persistent dans l'environnement à cause de leur non-biodégradabilité [101-102], ils résistent fortement aux traitements chimiques et physiques [103]. Les effluents fortement colorés peuvent déranger la vie aquatique en diminuant la pénétration de lumière du soleil [104-105]. et en empoisonnant la vie des organismes [106-108]. La plupart de ces colorants contiennent des anneaux aromatiques qui les rendent mutagéniques et cancérigènes [109].

Par ailleurs, l'exposition à ce groupe de colorants peut causer la dermatite, l'irritation de la peau et des yeux et les mutations allergiques [98, 99,110]. Dans des cas extrêmes, elle peut mener à l'échec respiratoire, de rein et à la cécité permanente [88].

Dose létale chez l'homme : concentration létale 40.

Souris (Orale) : 96 mg/kg.

Lapin (Orale) : 150 mg/kg.

Rat (Orale) : 420 mg/kg.

## **I.4. METHODES D'ANALYSE**

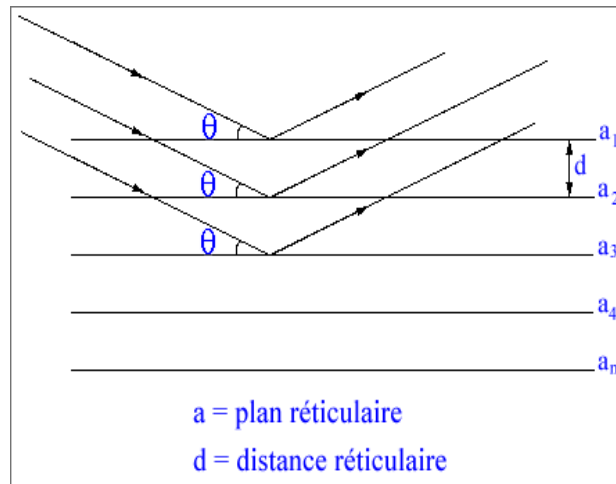
### **I.4.1. Diffraction des rayons X sur poudres**

#### **I.4.1.1. 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 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 [111-112].

Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages des plans réticulaires plus ou moins denses (Figure I.13). 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.

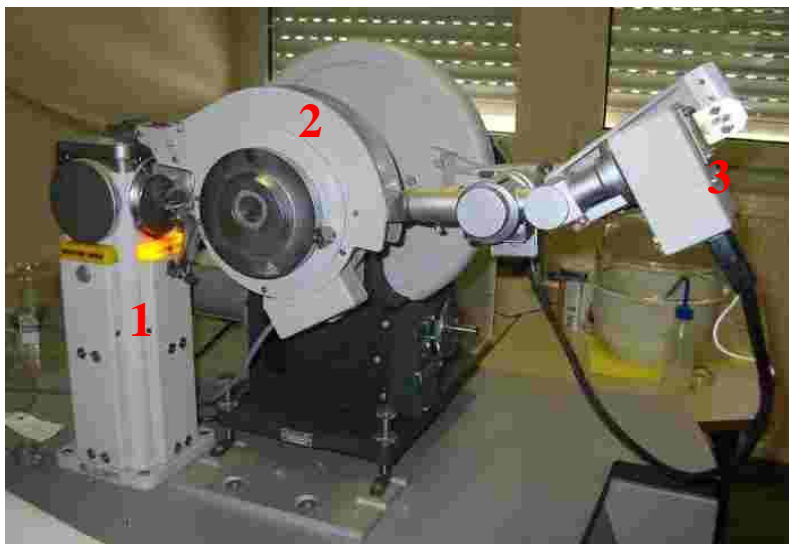
Un faisceau de rayons X incident, de longueur d'onde  $\lambda$ , ne sera réfléchi par une famille de plans  $(h, k, l)$  que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$ , dit angle de Bragg.



**Figure I.13:** Principe de la loi de Bragg

#### I.4.1.2. Diffractomètre à poudre

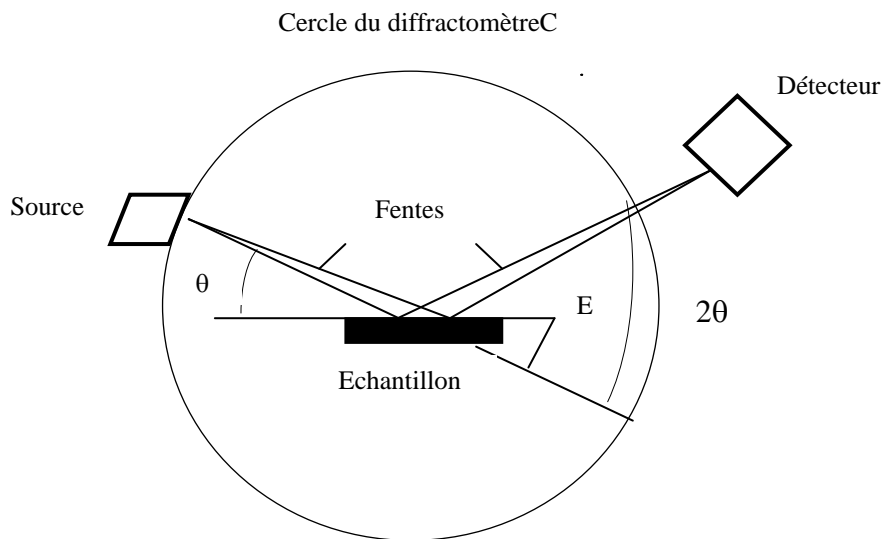
Actuellement, l'appareil le plus utilisé est le diffractomètre à poudre à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est constitué d'un générateur, un tube à rayons X, un goniomètre, un détecteur et d'un ordinateur. Le schéma descriptif est représenté sur la figure (I.14)



**1: Tube à rayons X**  
**2: Goniomètre**  
**3: Détecteur**

**Figure I.14:** 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 [113].



**Figure I.15:** 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  $\omega$  réglable. La fenêtre (F) du compteur se déplace également sur le cercle (C), à une vitesse angulaire double,  $2\omega$ . 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  $\theta$  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 ( $\theta$ , I) et, la longueur d'onde étant connue, on peut convertir directement l'angle  $\theta$  en distance interréticulaire:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (\text{loi de Bragg}) \quad (\text{I.6})$$

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.

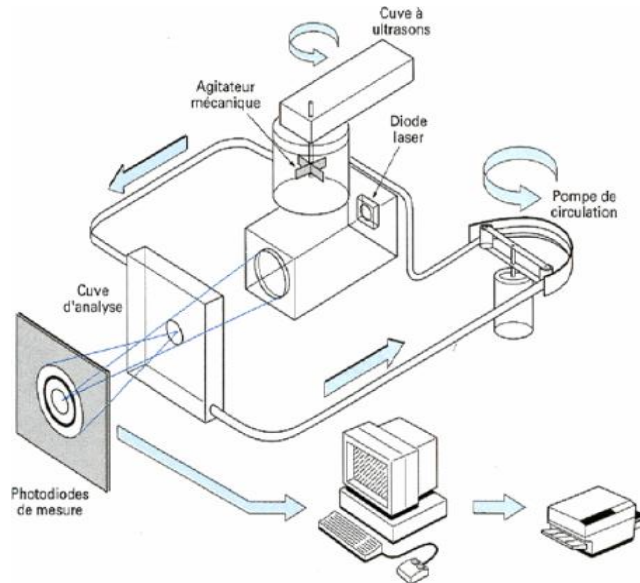
#### **I.4.2. Analyse granulométrique par diffraction lazer**

La granulométrie a pour objet la détermination de la taille des particules élémentaires qui constituent les ensembles de grains de substances diverses, ainsi que la fréquence statistique des différentes tailles de grains dans l'ensemble étudié. La technique de la granulométrie laser utilise le principe de diffraction et de diffusion d'un faisceau laser. Cette technique date des années 70; elle permet de déterminer le diamètre de particules en suspension comprises entre 40 nm et 2 mm en une seule analyse, grâce à la technique du PIDS. Il est également possible de réaliser des mesures en voie sèche (dispersion des particules sous air comprimé). Cette méthode donne accès au diamètre de la sphère ayant le même volume que la particule.

Une granulométrie laser est typiquement constituée de cinq sous-ensembles (Figure I.16):

- Un système de dispersion de la poudre
- Un système de mise en circulation de la poudre
- Un ensemble électronique d'amplification des signaux de mesure
- Un banc optique
- Un micro-ordinateur

L'unité optique de la granulométrie enregistre l'image de la diffusion (diffraction, réflexion, réfraction) d'un rayonnement monochromatique, par une suspension de particules. Des images de diffusion sont calculées à partir d'un modèle de diffusion, en fonction de distributions granulométriques théoriques. Les images calculées et celle mesurée sont ajustées par la méthode des moindres carrés. Les logiciels commerciaux pour granulométrie intègrent généralement deux modèles mathématiques:



**Figure I.16:** Schéma de montage des équipements pour la mesure

- Le premier modèle repose sur la théorie de Fraunhofer qui intervient quand :
  - Les particules sont sphériques, non poreuses et opaques;
  - Le diamètre des particules est supérieur à la longueur d'onde du faisceau incident;
  - Toutes les particules diffractent la lumière avec la même efficacité quelle que soit leur taille.
- Le deuxième modèle prend en considération l'ensemble des phénomènes optiques liés à la diffusion des particules (diffraction, réfraction, réflexion). Basé sur la théorie de la diffusion de Mie, il est valable dès lors que le diamètre des particules est très inférieur à la longueur d'onde.

- Dispositif utilisé

La distribution granulométrique de l'argile DD3 a été déterminée à l'aide d'un granulomètre laser de type Beckman Coulter LS 230, muni d'une cellule « PIDS » (Figure. I.17). Ce système permet d'accéder à des granulométries comprises entre  $0,04 \mu\text{m}$  et  $0,4 \mu\text{m}$ . Ce dispositif permet ainsi d'observer une gamme de particules de taille allant de  $0,04 \mu\text{m}$  à  $2000 \mu\text{m}$ , avec une précision de 1%.



**Figure I.17:**Granulomètre Laser BeckmanCoulter LS230

### I.4.3. Spectrophotomètre 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 [114].

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 suivant la relation [115].

$$D.O = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \times L \times C \quad (I.7)$$

Où:

D.O : est la densité optique ou l'absorbance

$I_0$  : l'intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

I : l'intensité du faisceau lumineux émergent

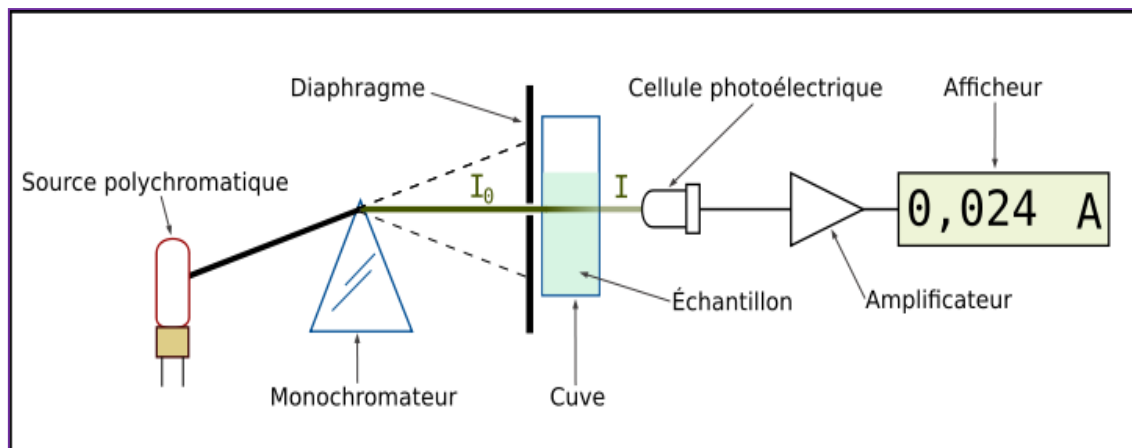
L : l'épaisseur de la cuve (cm)

C : la concentration du corps absorbant dans la solution (mg/L)

$\varepsilon$  : le coefficient d'extinction moléculaire

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 adsorbants, rencontrés par la lumière. Le coefficient d'extinction de la nature du corps dissous, de la longueur d'onde et de la température, mais il est indépendant de la concentration.

Le 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.18). Nombre de réalisations instrumentales informatisées permettent de traiter les spectres.



**Figure I.18** : Schéma d'un trajet lumineux à travers une cuve d'un spectrophotomètre.

## I.5. CONCLUSION

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions qu'il est nécessaire de connaître avant d'entamer notre travail. L'adsorption est un phénomène par lequel des molécules présentes dans un fluide (adsorbat) viennent se fixer à la surface d'un matériau (adsorbant) par l'intermédiaire d'interactions physiques ou chimiques, est connu comme une technique efficace pour l'élimination des colorants toxiques, et préférable quant à l'utilisation des adsorbants à coûts moins élevés, nous avons cité plusieurs adsorbants, parmi lesquels on a choisi l'argile, de type halloysite connue sous la dénomination de DD3 (Djebel Debbagh gisement n°3).

On a exposé ainsi, des propriétés structurale et texturale de minéraux argileux, particulièrement ceux de type 1:1, et un aperçu bibliographique sur la modification des argiles. Dans cet ordre d'idées, nous avons suggéré plusieurs techniques afin de caractériser notre matériau. Parmi celles-ci nous utiliserons, entre autres, la diffraction des rayons X, ainsi que l'analyse granulométrique par diffraction laser.

Au final, notre intérêt s'est porté sur les colorants et leur toxicité surtout le violet cristal, un colorant basique, utilisé largement dans l'industrie pour la coloration des textiles, et présent souvent dans les rejets industriels sous forme cationique.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Dabrowski, Adsorption - from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science*, 93 (2001) 135-224.
- [2] R. Papin, *Technique de l'ingénieur*, « l'adsorption J2730, J273133 ».
- [3] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [4] L. M. Sun, F. Meunier, Adsorption, aspect théorique. *Technique de l'ingénieur*, J2730, 16, Mars 2003.
- [5] M. Termoul, Préparation d'un Charbon Actif à Partir de Noyaux d'Olive Pour l'adsorption du Bleu de Méthylène, Phénol et 4-Chlorophénol. Mémoire de magistère, Université de Mostaganem (2005).
- [6] W. B. Arbuckle, "Estimating equilibrium adsorption of organic compounds on Activated Carbon from aqueous solution". *Environmental Science & Technology*, 15 (1981), 812-819.
- [7] A. Yaacoubi, M. Mazet, O. Dusart, "Compétition d'adsorption de deux solutés sur charbon actif : cas du dodecyl sulfate de sodium, des alcools, des phénols" - *Water Research*, 25 (1991) 929-937.
- [8] T. Karanfil, J. E. Kilduff, "Role of granular activated carbon surface chemistry on the adsorption of organic compounds.1 Priority pollutants, *Environmental Science and Technology*, 33 (1999) 3217-3224.
- [9] K. Ebie, F. Li., T. Hagishita, "Effect of pore size distribution of activated carbon on the adsorption of humic substances and trace organic compounds" *Water Supply*, 13 (1995) 6570.
- [10] J. C. Crittenden, P. Luft, D. W. Hand, J. L. Oravitz, S. W. Loper, "Prediction of Multicomponent Adsorption Equilibrium Using Ideal Adsorbed Solution Theory" *Environmental Science & Technology*, 29 (1985) 1037-1043.
- [11] C. Brasquet, "Procédés d'adsorption sur tissus de carbone activé – application au traitement des eaux" - Thèse à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, (1998).
- [12] D. C. Cooney, "Adsorption design for waste water treatment" - Ed. by Lewis Publishers, (1999) p 190.
- [13] A. H. Mollah, C. W. ROBINSON, "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon - I. Isotherms" - *Water Research*, 30 (1996) 2901-2906.

- [14] V. P. Delhumeau, "Elimination de pesticides sur charbon actif en grain (CAG) : adsorption compétitive et évaluation des tests de sélection des CAG" - Thèse de l'université de Poitiers (2000).
- [15] B. Acemioǧlu, J. Colloid Interface Sci. 274 (2004) 371–379.
- [16] B. Oualid, Contribution de méthodes destructives (photolyse et P. A. A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants 'bleu de méthylène et rouge Congo' en solution aqueuse, mémoire de magistère, 2005, Université de Constantine.
- [17] M. Balasubramanian, A. J. Ahamed, Indian J. Environ. Pollut. 17(1997) 601.
- [18] 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, (200), université Toulouse
- [19] V.K. Gupta, C.K. Jain, I. Ali, M. Sharma, V.K. Saini, Water Res. 37(2003) 4038.
- [20] H.H. Tran, F.A. Roddick, J.A. O'Donell, Water Res. 33 (1999) 2992.
- [21] A.V. Dimitrova, Water Res. 36 (2002) 4001.
- [22] Yang, R.T., Baksh, M.S.A., Pillared clays as a new class of sorbents for gas separation. AIChE Journal 37(1991) 679-686.
- [23] M. Dubinin, «Porous structure and adsorption properties on active carbon » Chemistry and physics carbon, New York, (1966) 51.
- [24] R.P. Manuel Fernando, F.S. Samanta, J.M.O. Jose, L.F. Jose, Carbon 41 (2003) 811-821.
- [25] V. Meshko, L. Markovska, M. Mincheva, A.E. Rodrigues, Water Res. 35 (2001) 3357-3366.
- [26] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, Environ. Technol. 22 (2001) 721-729.
- [27] R.H. Marchessault, P. R. Sundararajan, « Cellulose, the Polysaccharides, Molecular Biology Series » Aspinnall, Academic Press, XNC. London, 2 (1983) 11 - 95.
- [28] E. Soltes, T. Elder, « Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC » (1981).
- [29] G. E. Varhegy. Jakab et al, « It's the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true? », Energy & Fuel, 8 (1994) 1335-1352.
- [30] W. Lowenstein, Amer. Mineralog, 39 (1954) 92.
- [31] R. M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves. Academic Press, London (1978).
- [32] D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. Wiley-Inter science, New York (1974)
- [33] H. Blatt, W.H. Freeman, Sedimentary Petrology, New York, (1992) 514.
- [34] C.M. Sperber, B.H. Wilkinson, D.R. Peacor, J. Geol. 92 (1984) 609.
- [35] M. Pawlik, J. S. Laskowski, A. Ansari, J. Colloid Interface Sci. 260 (2003) 251.

- [36] P. M. Lmkovic, F. E. Milioli, J. D. Paglinso, *Thermochem. Acta* 447 (2006) 161.
- [37] K. Malaga-Starzec, I. Panas, O. Lindqvist, *Applied surface Science*. 222 (2004) 82.
- [38] R. Marouf, N. Khelifa, K. M. Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, *J. Colloid and interface Science*. 297 (2006) 45-53.
- [39] C. Solisio, A. Lodi, A. Converti, M. Del Borghi, *Water Res.* 36 (2002) 899.
- [40] G. M. Walker, J. A. Hanna, S. J. Allen, *Water Res.* 36 (2005) 2422.
- [41] A. Altin, M. Degirmenci, *Science Total Environment* 337 (2005) 1.
- [42] K. Johnsen, H. J. Ryn, J. R. Grace, C. J. Lim, *Chem. Engin. Sci.* 61 (2006) 1195.
- [43] T. J. Wang, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *BiomassBioenergy* 28 (2005) 508.
- [44] L. A. Diaz, R. Torrecillas, A. H. Dehasa, P. Pena, S. Deaza, *J. Eur. Ceramic. Soci.* 25 (2005) 1499.
- [45] R. Morel, *Les Sols cultivés, Techniques et Documentation*, Lavoisier, paris (1989).
- [46] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogies des argiles*, 1-2, Masson, Paris (1982).
- [47] 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).
- [48] F. E. Bear, Jackson, in *chemistry of the soil*, by litton Educational publishing, Inc. Ed. (1964).
- [49] C. A. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux*, Eds. Septima, (1982).
- [50] E. Castellini et al, *Colloids and surfaces. Physicochem. Eng. Aspects* 329 (2008) 31-37.
- [51] P. Yuan, P. D. Southon, Z. Liu, M. E. R. Green, J. M. Hook, S. J. Antill, C. J. Kepert. *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 15742–15751.
- [52] Q. Guanzhou, J. Tao, L. Guanghui, F. Xiaohui, H. Zhucheng, *Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process*, *Scandinavian Journal of Metallurgy*. 33 (2004) 121-128.
- [53] O. Asao, K. Kazuhisa, O. Sugio, *Porous materials prepared by heating derivatives from halloysite*, *J. Matériaux Science*. 22 (1987) 4541-4545.
- [54] D. M. Jose ´ Daniel, C. de Carvalho Costa Tharsia, M. de Medeiros Antonio, A. P. Carlos, *Effects of thermal and chemical treatments on physical properties of kaolinite*. *Ceramics International*. 36 (2010) 33-38.
- [55] F. Caturla, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, *Applied Clay Science*. 15 (1999) 367.
- [56] Boukerroui, M.S. Ouali, *Annales de chimie science des matériaux*. 25 (2000) 583.
- [57] K. Emmerich, M. Plotze, G. Kahr, *Applied Clay Science*. 19 (2001) 143.

- [58] E. Gonzalez-Pradas, E. Villafranca-Sanchez, M. Villafranca-Sanchez, F. Del Rey-Bueno, A. Valverde-Garcia, A. Garcia-Rodriguez, J. ChemTechnology and Biotech. 52 (1991) 211.
- [59] E. Gonzalez-Pradas, M. Villafranca-Sanchez, F. Canton-Cruz SoctasViciano, M. Fernandez-Perez M, J. Chem Technology and Biotech. 59 (1994) 289.
- [60] P. Kumar, R.V. Jasra, T.S.G. Bhat, Industrial and engineering chemistry research. 34 (1995) 1440.
- [61] E. Srasra, M. Trabelsi-Ayedi, Applied Clay Science. 17 (2000) 71.
- [62] A. Jimenez-Lopez, J.D. Lopez-Gonzalez, A.Ramirez-Saenz, F. Rodriguez-Reinoso, C. Valenzuela-Calahorro, L. Zurita-Herrera, Clay Minerals. 13 (1978) 375.
- [63] W.T. Granquist, G. Gardner Sumner, Clays and Clay Minerals 6 (1959) 292.
- [64] W.P. Gates, J.S. Anderson, M.D Raen, G.J.Churchman, Applied Clay Science. 20 (2002) 189.
- [65] P. Falaras, I. Kovanis, F. Lezou, G. Seiragakis, Clay Minerals. 34 (1999) 221.
- [66] E. Srasra, F. Bergaya, H. Van Damme, N.K. Ariguib, Applied Clay Science. 4 (1989) 411.
- [67] Achyut K. Panda, B.G. Mishra, D.K. Mishra, R.K. Singh, Effect of sulphuric acid treatment on the physico-chemical characteristics of kaolin clay, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects xxx (2010) xxx–xxx.
- [68] R. Mokaya, W.Jones, M.E. Davies, M.E. Whittle, J. materials chemistry.3 (1993) 381.
- [69] S. Yamanaka, M. Hattori, «Iron oxyde pillared clay», Catalysis Today. 2(1988) 261-268.
- [70] Bourba, J.L. Matee, «The orientation and interaction of ethylene di-amine copper (II) with montmorillonite », Clays and Clay Minerals. 25 (1977) 113-118.
- [71] W. Matthes, F.T. Madsen, G. Kahr, «Sorption of heavy metal cations by Al and Zn-Hydroxy-Intercalated and Pillared Bentonite», Clays and Clay Miner.47(1999) 617-629.
- [72] U.K. Saha, S. Taniguchi and K. Sakurai, « Simultaneous Adsorption of Cadmium, Zinc and Lead on Hydroxyaluminium- and Hydroxyaluminosilicate-Montmorillonite Complexes », J. SoilSci. Soc. Am. 66 (2002) 117-128.
- [73] N. Khaorapong, K. Kuroda, H. Hashizume, M. Ogawa, «Solid-state intercalation of 4,4'-bipyridine and 1,2-di(4-pyridine)ethylene into the interlayer spaces of Co(II)-, Ni(II)- and Cu(II) – montmorillonites», Applied Clay Science. 19(2001) 69-76.
- [74] N.L. Dias Filho, Y. Gushiken, W.L Polito, «2-Mercaptobenzothiazole Clay as matrix for Sorption and preconcentration of some heavy metals from aqueous solution », Analytica ChimicaActa. 306(1995) 167-172.

- [75] J.J. Lee, J. Choi, J. W. Park, «Simultaneous sorption of lead and chlorobenzene by organobentonite », *Chemosphere*. 49 (2002) 1309-1315.
- [76] S.Mellouk, S. Cherifi, M.Sassi, K. M. Khelifa, A.Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Intercalation of halloysite from DjebelDebagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Applied Clay Science*. 44 (2009) 230-236.
- [77] E. Rodriguez-Gonzalo, M.J. Sanchez-Martin and M. Sanchez-Camazano, «Adsorption of parathion and paraoxon by modified montmorillonites ». *Toxicological and Environmental Chemistry*. 37 (1995) 157-163.
- [78] Patzko, I. Dekany «Ion exchange and molecular adsorption of cationic surfactant on clay minerals» *Colloids and Surfaces -A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 71 (1993) 299-307.
- [79] R. Perrin, J. Pscharff, *Chimie industrielle* », 2ème édition Dunod, Paris, (1999).
- [80] E. Z. Guivarch, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton » application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [81] K. Winnacker, L. Kuggler, « Chimieorganique » tome 3, Edition Eyrolles, Paris, (1968).
- [82] M. Miocque, C. Farnoux, H. Moskowitz, Tome 2, 2ème Edition Masson, Paris, (1982).
- [83] J. D. Roberts, M. C. Chserio, « Chimie organique moderne », Masson, Paris, (1977).
- [84] <http://www.pdfactory.com>
- [85] From Wikipedia, the free encyclopedia.
- [86] « C.I. Basic violet 3 [archive] » dans la base de données de produits chimiques 'Reptox' de la CSST (organisme canadien responsable de la sécurité et de la santé au travail).
- [87] Masse molaire calculée d'après Atomicweights of the elements 2007 [archive] sur [www.chem.qmul.ac.uk](http://www.chem.qmul.ac.uk)
- [88] A. Mittala, J. Mittala, A. Malviya, D. Kaura, V.K. Gupta, U. Filipkowska, E. Klimiuk, S. Grabowski, E. Siedlecka , Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *J. Environ. Stud*. 11 (2002) 315-323.
- [89] M.S. Bale, *Can. Med. Assoc. J*. 124 (1989) 372-373.
- [90] W. Au, M.A. Butler, S.E. Bloom, T.S. Matney, *Mutat. Res*. 66 (1979) 103-112.
- [91] E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons, *Chem. Eng. J*. 135 (2008) 174-184.
- [92] T.J. Ryan, *J. Trop. Med. Hyg*. 95 (1992) 397-403.
- [93] M. Saji, S. Taguchi, K. Uchiyama, E. Osono, N. Hayama, H. Ohkuni, *J. Hosp. Infect*. 31 (1995) 225-228.

- [94] E. Eren, B. Afsin, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces, *J. Hazardous Materials*. 166 (2009) 830-835.
- [95] U. Filipkowska, E. Klimiuk, S. Grabowski, E. Siedlecka, *Polish J. Environ. Stud.* 11 (2002) 315-323.
- [96] Hao, O.J., Kim, H., Chiang, P.C, Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449-505.
- [97] G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs, Cloning of DNA from a *Rhodococcus* strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. 99 (1992) 221-226.
- [98] S.M. Thomas, D.G. MacPhee, *Mutat. Res.* 140 (1984) 165-167.
- [99] J.J. Jone, J.O. Falkinham III, *Antimicrob. Agents Chemother.* 47 (2003) 2323–2326.
- [100] A.R. Oseroff, D. Ohuoha, G. Ara, D. McAuliffe, J. Foley, L. Cincotta, Intra mitochondria dyes allow selective in vitro photolysis of carcinomacells, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 88 (1986) 9729-9733.
- [101] S.T. Ong, C.K. Lee, Z. Zainal, Removal of basic and reactive dyes using ethylene diamine modified ricehull, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 2792.
- [102] G. McKay, A.G. Sweeney, Principles of dye removal from textile effluent, *Water Air Soil Pollut.* 14 (1980) 3.
- [103] USEPA, 1996. Best management practices for pollution prevention in the textile industries. EPA/625/R-96/004. Cincinnati, OH: US Environmental protection Agency.
- [104] J.H. Weisburger, *Mutat. Res.* 506–507 (2002) 9–20.
- [105] S. Jain, V. Radha, Jayaram, Removal of basic dyes from aqueous solution by low-cost adsorbent: Wood apple shell (*Feronia acidissima*), *Desalination* 250 (2010) 921-927.
- [106] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy, Toxicological effects of malachite green, *Aquat. Toxicol.* 66 (2004) 319.
- [107] S.J. Culp, F.A. Beland, Malachite green: a toxicological review, *J. Am. Coll. Toxicol.* 15 (1996) 219.
- [108] A.A. Attia, B.S. Girgis, N.A. Fathy, Removal of methylene blue by carbons derived from peach stones by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: batch and column studies, *Dyes Pigments* 76 (2008) 282.
- [109] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247-255.
- [110] K. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 295-300.
- [111] F. Boucher, Formation permanente: diffraction par les matériaux polycristallins, Nantes (1999).

- [112] A. J. C. Wilson, *Introductory tables for crystallography, C, Mathematical, Physical and chemical tables*, 2nd Ed, IUCr, Kluwer, Dordrecht: IUCr/ Kluwer (1992).
- [113] R. Ouahas, *Eléments de radiocristallographie*, OPU, Alger (1984).
- [114] W. Kemp, "Qualitative organic catalysis: spectrochemical techniques", 2nd Ed, McGraw Hill book company, United Kingdom, 1986.
- [115] G. Charlot, "dosages absorptiométriques des éléments minéraux", 3ème Ed, Masson, Paris (1978).

---

**SOMMAIRE DU CHAPITRE II**

<b>CHAPITRE II : CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT.....</b>	<b>52</b>
<b>II.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>52</b>
<b>II.2. CARACTERISATION DE L'HALLOYSITE NON TRAITEE.....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.1. Composition chimique .....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.2. Détermination de la capacité d'échange cationique (C.E.C.).....</b>	<b>53</b>
<b>II.2.3. Distribution granulométrique.....</b>	<b>54</b>
<b>II.2.4. Diffraction des rayons X .....</b>	<b>55</b>
<b>II.2.5. Infrarouge à transformée de Fourier.....</b>	<b>56</b>
<b>II.2.6. Microscopie Electronique à Balayage .....</b>	<b>58</b>
<b>II.2.7. Propriétés électrocinétiques.....</b>	<b>59</b>
<b>II.2.8. Analyse thermique par TG et ATD.....</b>	<b>62</b>
<b>II.3. MODIFICATION DE L'HALLOYSITE.....</b>	<b>65</b>
<b>II.3.1. Traitements thermique et chimique.....</b>	<b>65</b>
<b>II.3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission.....</b>	<b>67</b>
<b>II.3.3. Caractérisation par diffraction des rayons X .....</b>	<b>69</b>
<b>I.3.4. Caractérisation texturale.....</b>	<b>71</b>
II.3.4.1. Isothermes d'adsorption d'azote .....	71
II.3.4.2. Aire spécifique .....	74
II.3.4.3. Caractérisation par la méthode BJH.....	77
<b>II.3.5. Enthalpie libre de la phase adsorbée .....</b>	<b>82</b>
<b>II.3.6. Chaleur isostérique .....</b>	<b>83</b>
<b>II.4. CONCLUSION.....</b>	<b>85</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>87</b>

## CHAPITRE II

### CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE D'UNE HALLOYSITE MODIFIEE THERMIQUEMENT ET CHIMIQUEMENT

#### II.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la caractérisation physicochimique d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement. 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 <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO <sub>2</sub>	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

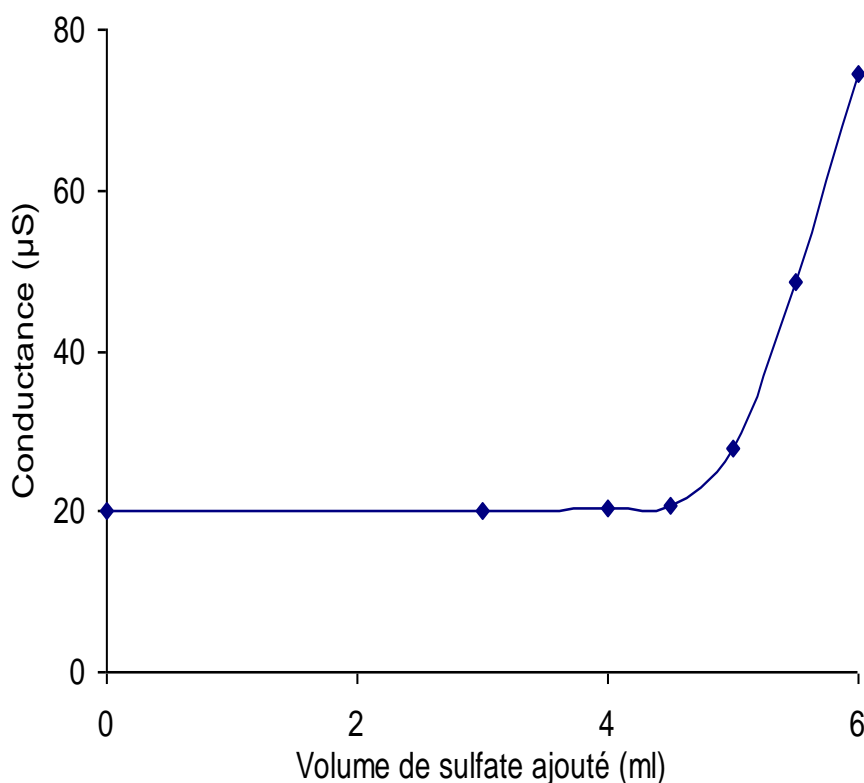
La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de ce matériau. Le rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de 1,22, au lieu de 1,18, dans le cas d'une halloysite de référence, de formule: 2SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 2H<sub>2</sub>O + nH<sub>2</sub>O. Ce faible écart suggèrerait la présence de silice libre (quartz) dans ce produit.

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

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

La capacité d'échange cationique a été déterminée par dosage conductimétrique. 2 g d'halloysite sont suspendus dans 50 mL de chlorure de baryum, 0,01 M. La suspension est mise sous agitation énergique pendant 24 heures, puis filtrée. On procède à 3 lavages successifs du substrat par 20 mL d'eau distillée, à chaque fois, suivis par un séchage à 60°C, pendant une heure. Par la suite, le solide est resuspendu dans 50 mL de chlorure de baryum 0,01 M et agitée pendant 48 heures. 5 lavages successifs à l'eau distillée sont effectués, suivis par un séchage à 80°C pendant 24 heures. 1g d'argile échangé au baryum est suspendu dans

10 mL d'eau distillée et agité pendant 48 heures, puis complété jusqu'à 40 mL avec l'eau distillée. Un dosage conductimétrique avec une solution de sulfate de magnésium 0,02 M est effectué afin de déterminer la C.E.C. La variation du volume de sulfate de magnésium versé en fonction de la conductivité est représentée sur la figure II.1.

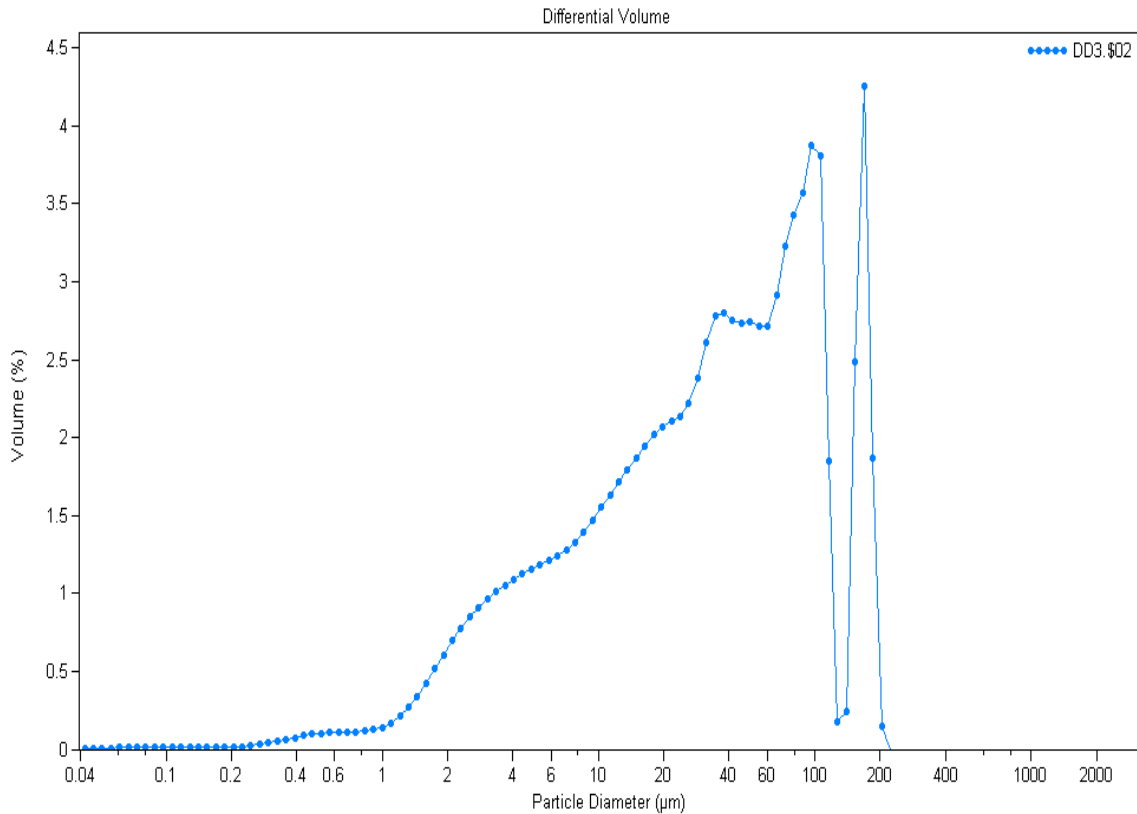


**Figure II.1:** Dosage conductimétrique de l'halloysite de référence

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

### II.2.3. 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  $\text{CoK}\alpha$ , de longueur d'onde  $\lambda = 1,78897000 \text{ \AA}$ . Les résultats ont été obtenus suite à un balayage effectué entre  $5^\circ$  et  $90^\circ$ . 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 Å et une autre, hh, de très faible intensité à 10 Å. Cette dernière indique que l'halloysite est partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée aux environs de 23,5°, correspondante à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire. Ce pic asymétrique est, par ailleurs, associé aux plans (020/110).

Les réflexions (101) et (110) de quartz (q), à 3,343 et 2,456 Å, ainsi que celles (104) et (113) de calcite (c), à 3,036 et 2,284 Å, ont également été détectées. Leur faible intensité indique leur présence à l'état de traces.

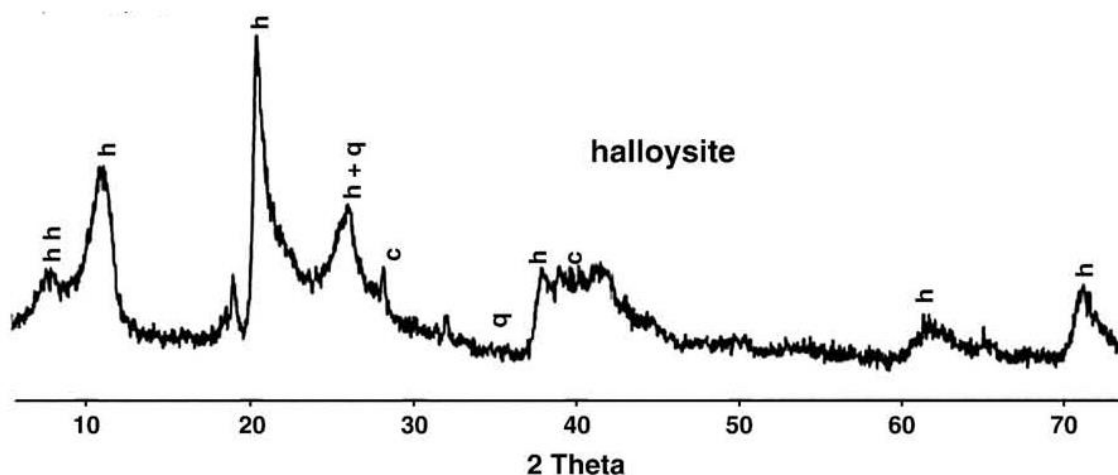
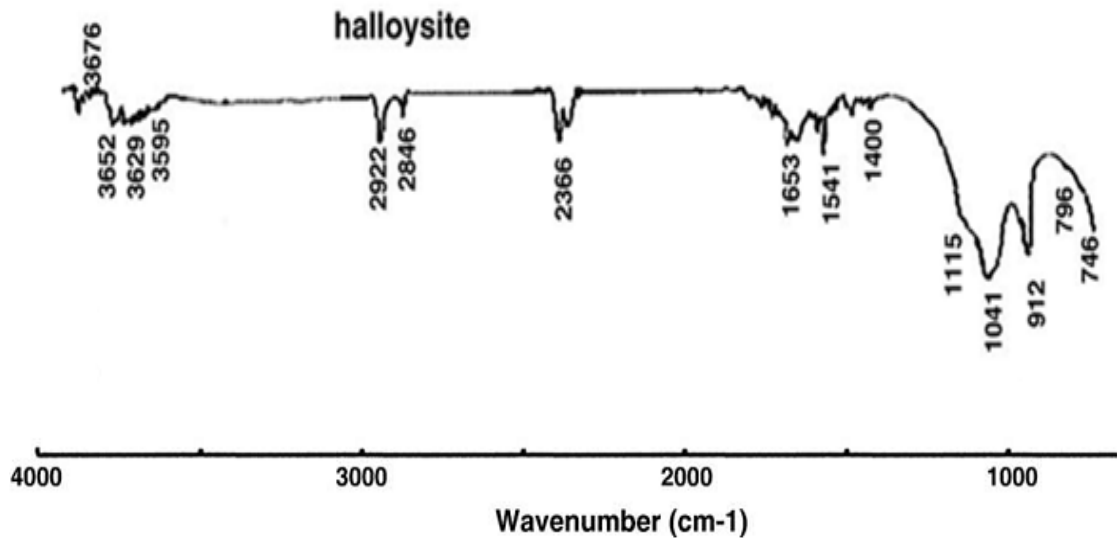


Figure II.3: spectre DRX de l'halloysite de référence

### 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristiques d'une halloysite, relatives aux groupements OH. A titre comparatif, la kaolinite, un minéral argileux de la même famille que celle de l'halloysite, présente quatre bandes d'absorption pour les mêmes groupements et dans le même domaine spectral [2]. L'intervalle 800-750  $\text{cm}^{-1}$  permet également de distinguer entre une halloysite et une kaolinite bien cristallisée. Cette dernière présente deux bandes, à 796 et 746  $\text{cm}^{-1}$ , à peu près d'égale intensité, tandis que pour l'halloysite, la bande à 796  $\text{cm}^{-1}$  est très réduite, parfois elle se résume à une légère inflexion.

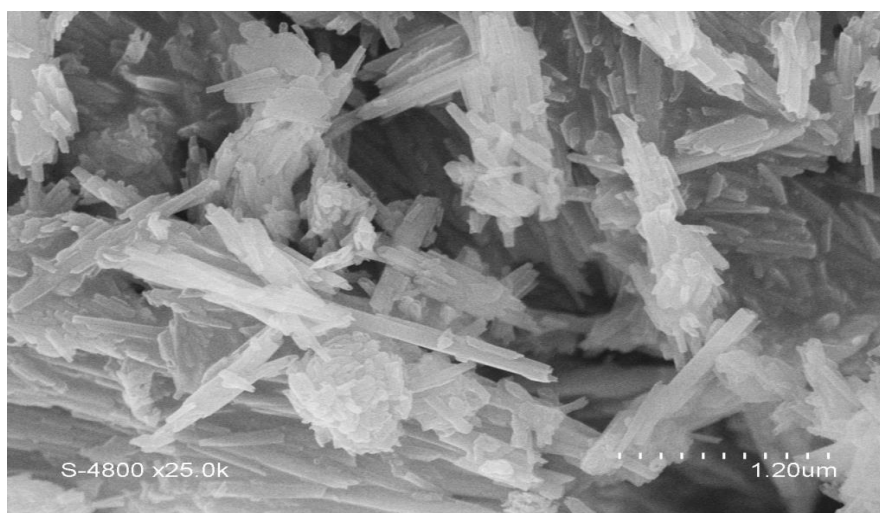
Les trois bandes observées à 3676, 3652 et 3629  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation (stretching) des liaisons OH. Les deux premières sont dues aux OH de la surface interne. Les bandes à 3629  $\text{cm}^{-1}$  et 3595  $\text{cm}^{-1}$  sont assignées aux OH internes et à l'eau interfoliaire, respectivement (§I.3, figure I.12.) [3].

Les bandes de déformation (bending) H-O-H se situent dans la gamme 1700-1500  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont plus intenses et plus larges dans l'halloysite, en comparaison avec la kaolinite [4]. La large bande centrée autour de 1653  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des molécules d'eau adsorbées [5]. L'épaule à 1115  $\text{cm}^{-1}$  est dû au mode d'élongation de Si-O apical, tandis que les bandes à 1041 et 912  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\mu\text{m}$  de longueur et de 0,1  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  et un diamètre compris entre 0,01 et 1  $\mu\text{m}$  [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.



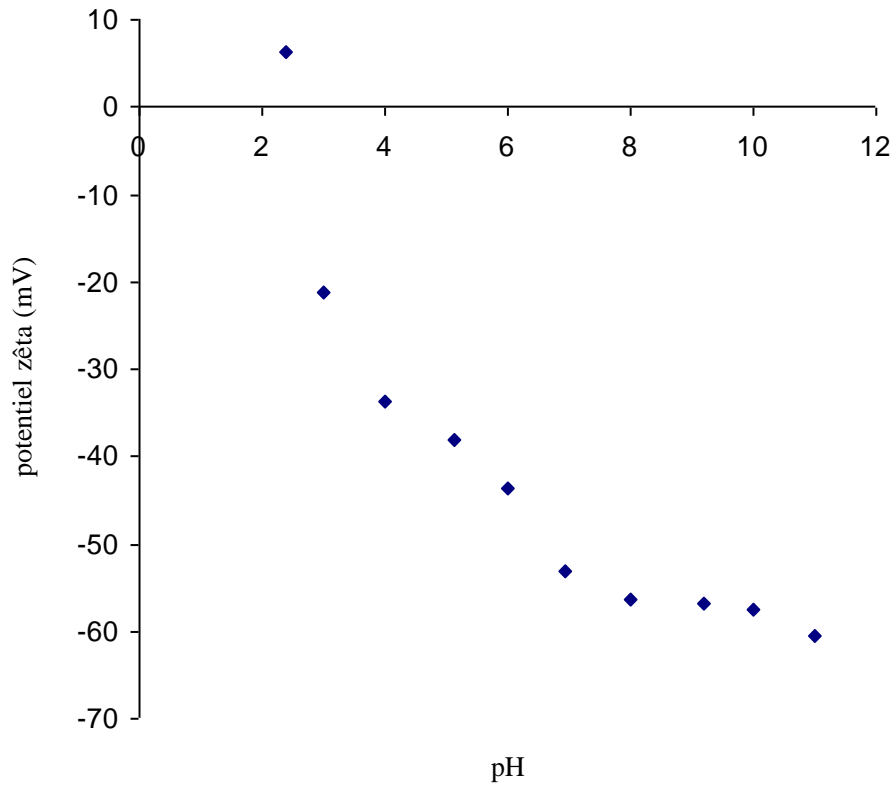
**Figure II.5:** Morphologie de DD3 avec un agrandissement de 25000 fois



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

### II.2.7. Propriétés électrocinétiques

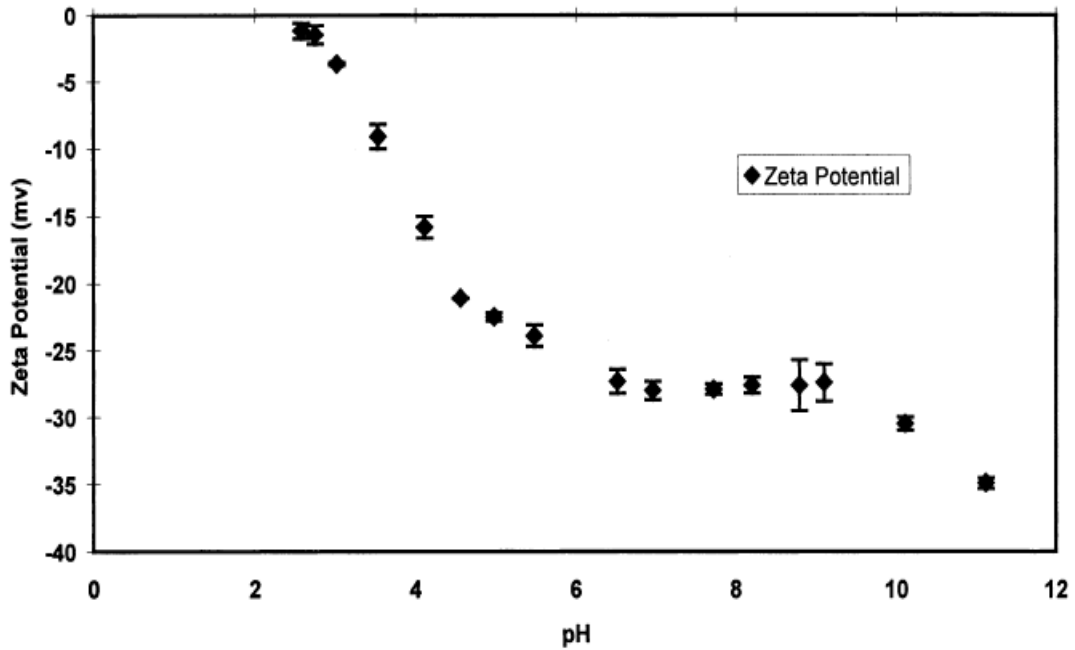
La plupart des solides rencontrés dans les solutions naturelles présentent une charge de surface. Cette dernière doit être compensée par des ions de signe opposé. Ce processus de compensation de charges aura pour effet de modifier localement les concentrations ioniques en solution saline, par suite d'effets 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  $\Sigma$  (charges positives) =  $\Sigma$  (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 zéta 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.

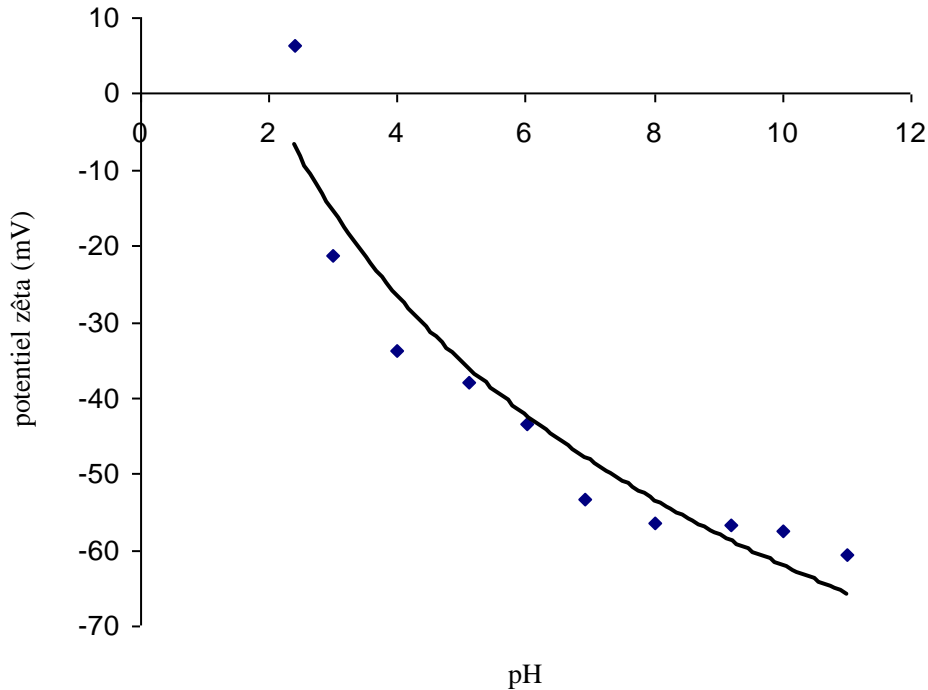
La courbe de tendance de l’halloysite de Djebel Debbagh est de forme logarithmique (Figure. II.9.). La même tendance a été trouvée dans le cas d’un kaolin qui est également une argile de type 1 :1, à l’instar de l’halloysite. Le tableau II.2. regroupe les paramètres de régression de ce type d’allure.

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

Minéral type 1 :1	Courbe de tendance	Coefficient de détermination (R <sup>2</sup> )
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 H<sub>2</sub>O, 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  $\gamma$ .

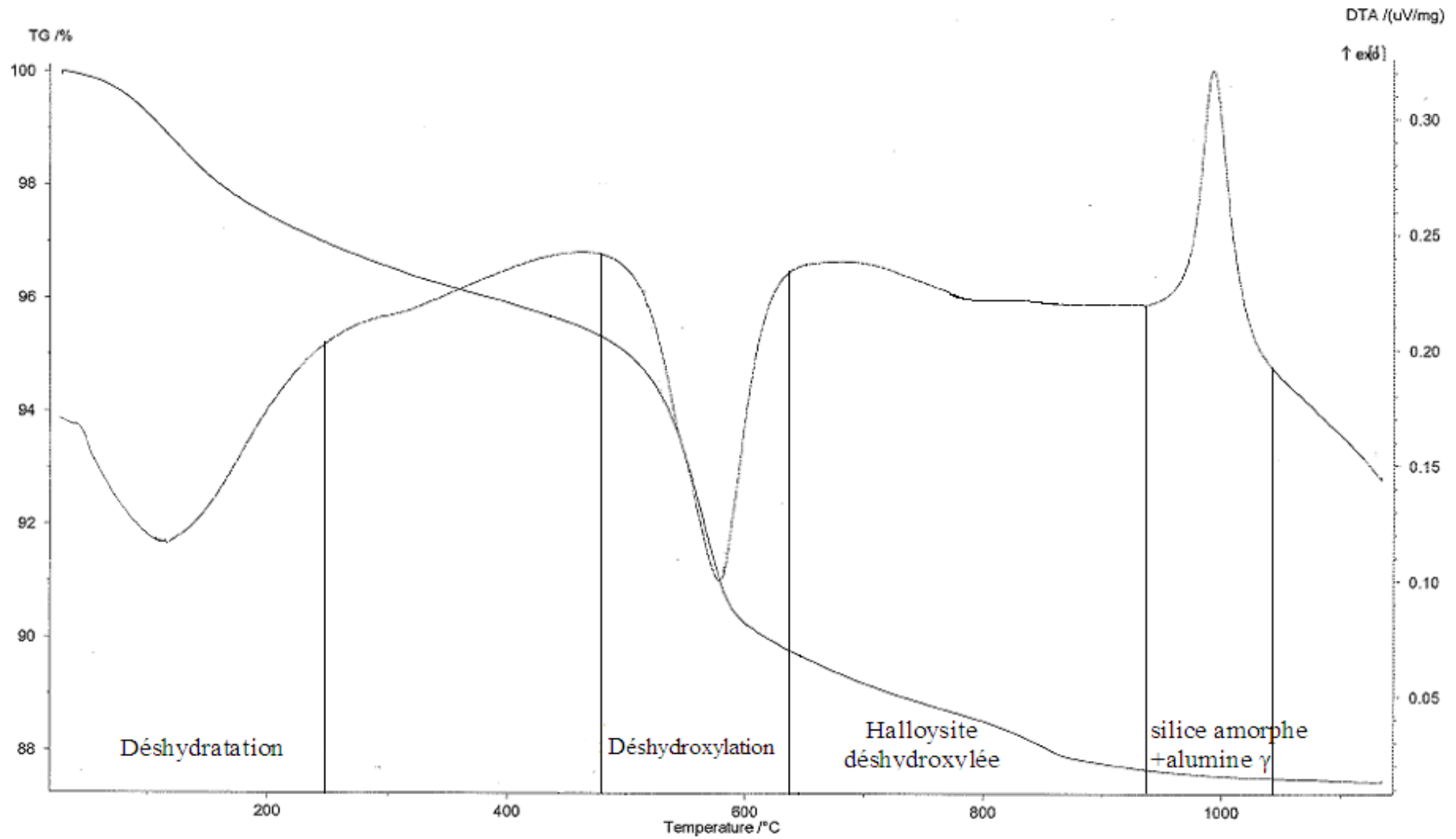
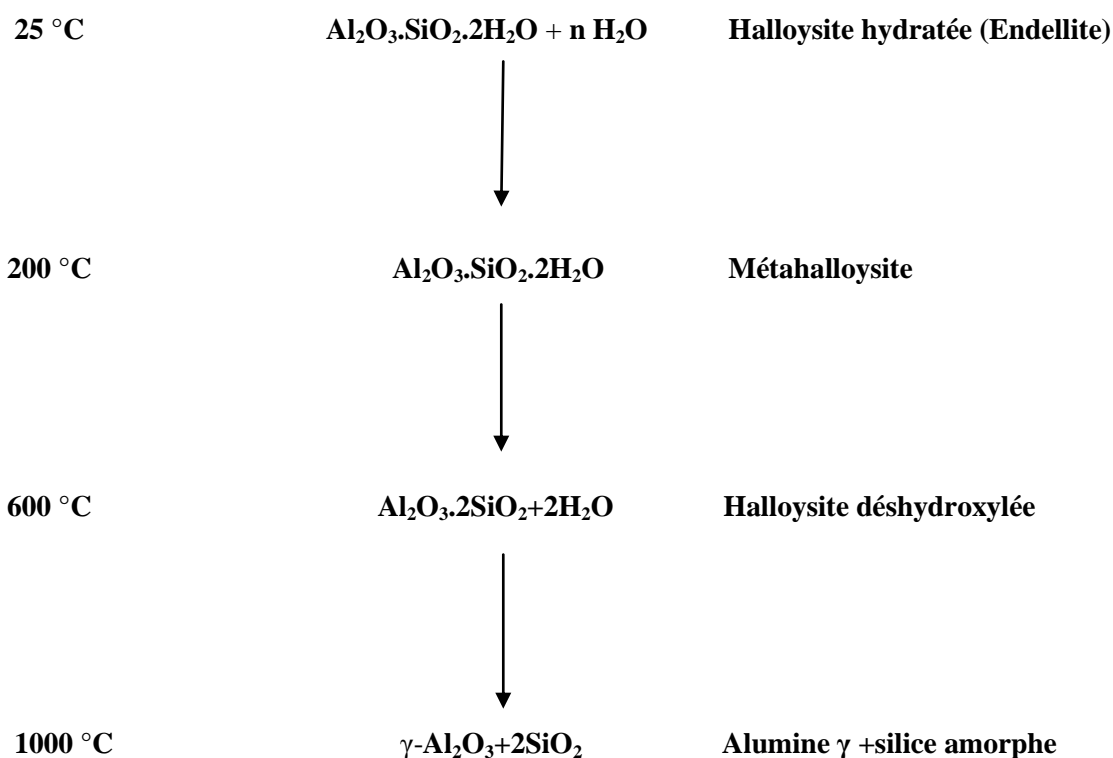


Figure II.10 : Analyse thermique TG et ATD de l'halloysite

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).

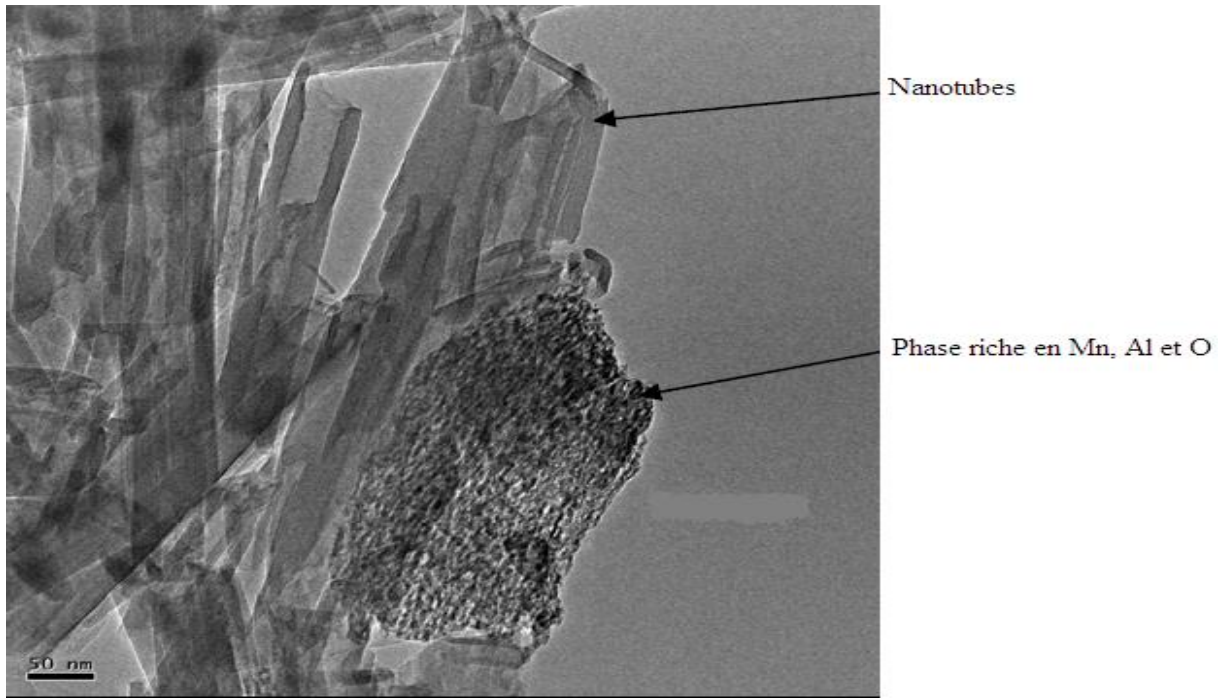
**Tableau II.4:** Evolution de la composition chimique des différents échantillons modifiés

Echantillons	SiO <sub>2</sub> (%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	CaO (%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	K <sub>2</sub> O (%)	MgO (%)	MnO (%)	Na <sub>2</sub> O (%)	Rapport molaire SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
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

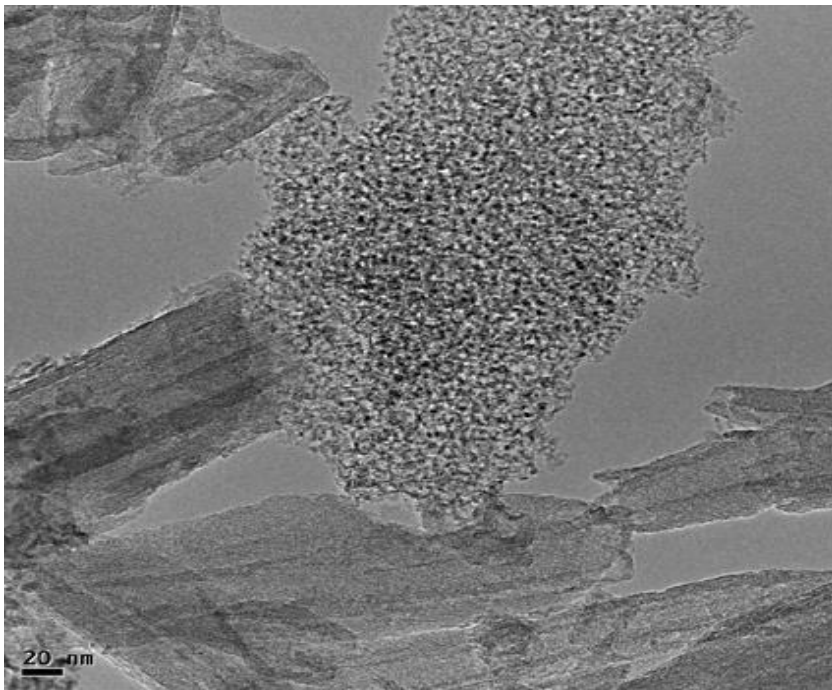
Nous remarquons que le traitement acide entraîne une augmentation de la teneur en SiO<sub>2</sub> au détriment de celle de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Il existe ainsi une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. La désalumination de l'halloysite provoque une augmentation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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



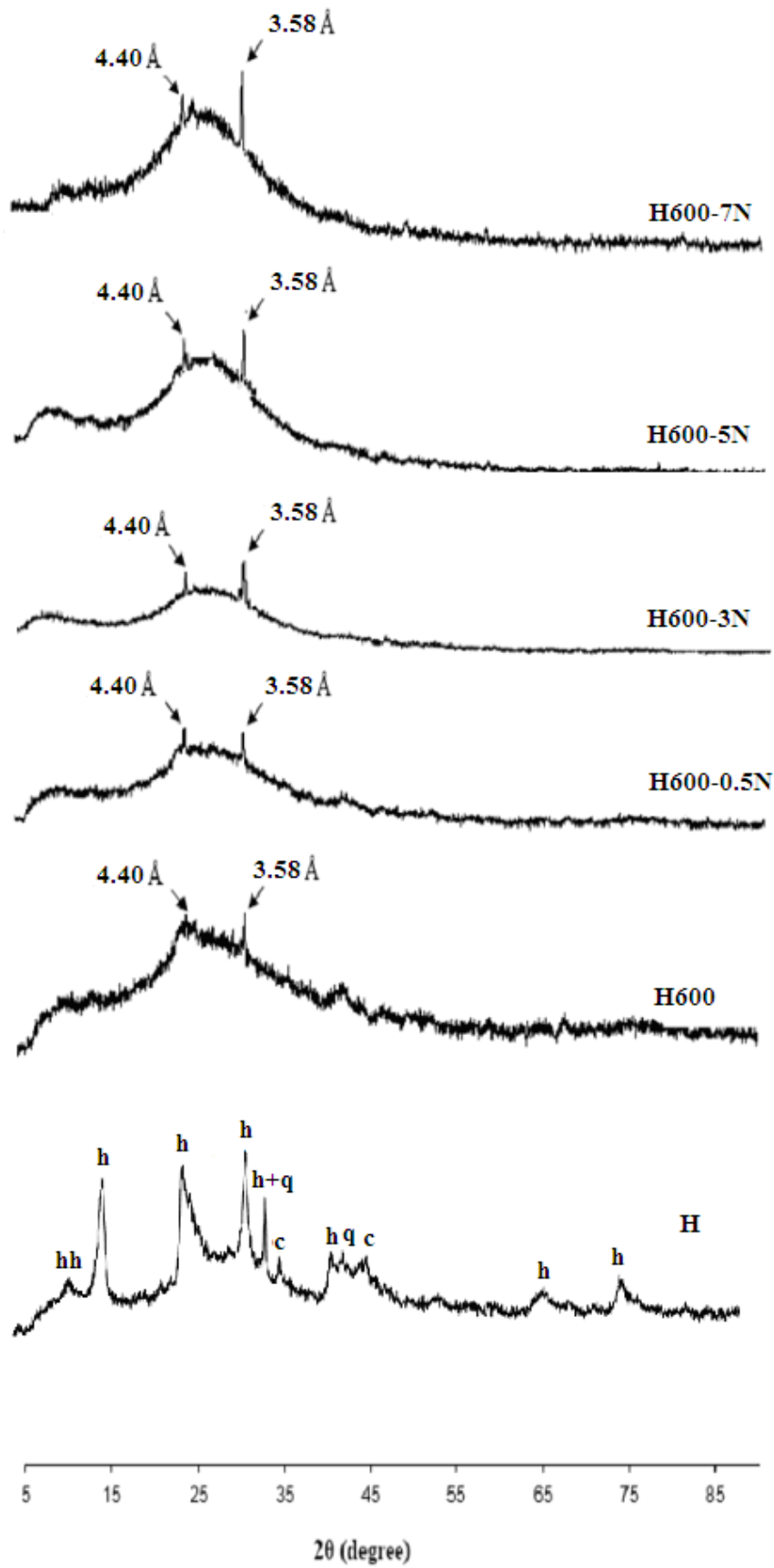
**Figure II.12:** Image MET de H600-5N

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 interfeuillelet n'est pas simple à mettre en évidence. Ceci est vraisemblablement dû au fait que les feuilletts 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 associés à la structure. Une comparaison entre les échantillons H600-0N, H600-0,5N, H600-3N, H600-5N et H600-7N met en évidence une large bande, centrée autour de 25°. L'intensité de cette bande augmente avec la concentration de HCl. Elle est vraisemblablement due à l'amorphisation progressive de la structure. Un pic à 23,5°, correspondant à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est présent pour l'ensemble des échantillons. Ceci signifie que les différentes structures maintiennent leur morphologie tubulaire [9]. Ce résultat confirme celui obtenu par Microscopie Electronique à Transmission.



**Figure II.13:** Diffractogrammes des halloysites modifiées. hh: halloysite hydratée; h: halloysite;

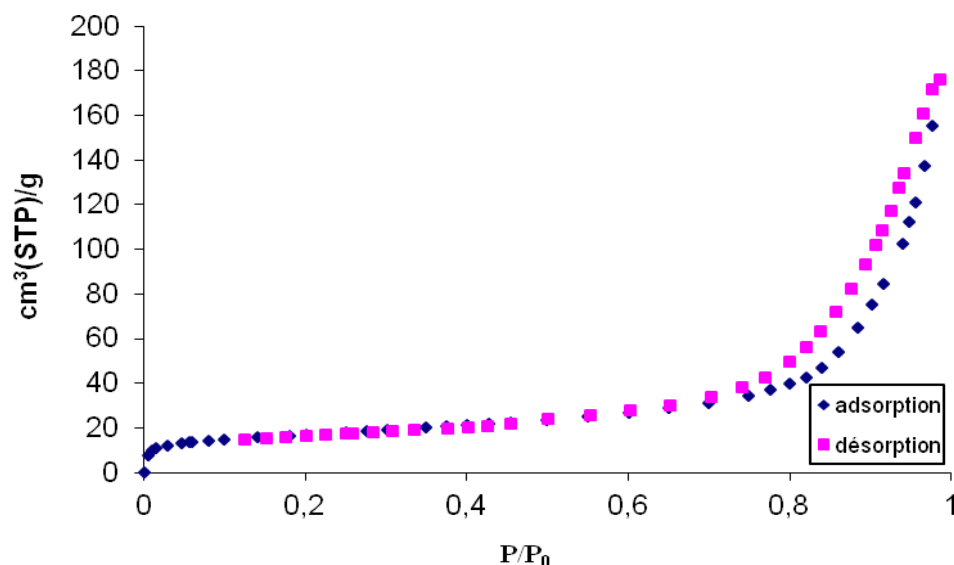
c: calcite; q: quartz.

En première approximation, on observe une augmentation de l'intensité du pic à  $29^\circ$  ( $d= 3,58 \text{ \AA}$ ) au fur et à mesure que la concentration de HCl croît. Elle correspondrait à la réflexion du plan réticulaire occupé par les siliciums. Il est généralement établi que le traitement acide attaque principalement la couche octaédrique dont les centres sont occupés par  $\text{Al}^{3+}$ ; la couche tétraédrique constituée de  $\text{SiO}_4$  étant préservée. Un résultat identique a été trouvé dans le cas d'une kaolinite calcinée à  $600^\circ\text{C}$  et traitée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [15]. La présence d'un pic fin à  $3,58 \text{ \AA}$  avec une largeur à mi-hauteur faible s'explique par le fait qu'une halloysite traitée thermiquement et chimiquement ne se comporte plus comme un minéral argileux: la structure est déshydroxylée et devient très désordonnée.

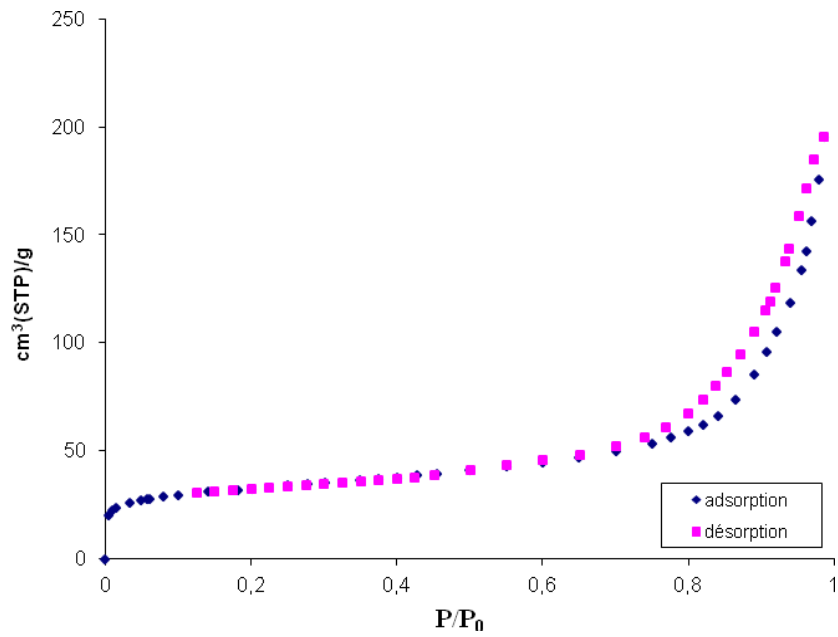
### II.3.4. Caractérisation texturale

#### II.3.4.1. Isothermes d'adsorption d'azote

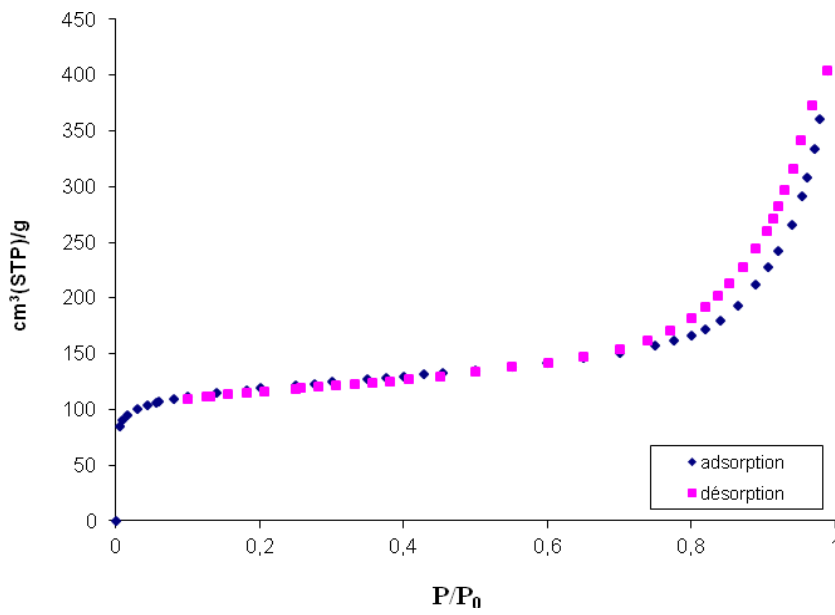
L'adsorption d'azote a été effectuée à  $77 \text{ K}$ , à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique, ASAP 2010, de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Les isothermes d'adsorption d'azote par l'halloysite traitée thermiquement à  $600^\circ\text{C}$  et chimiquement par HCl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



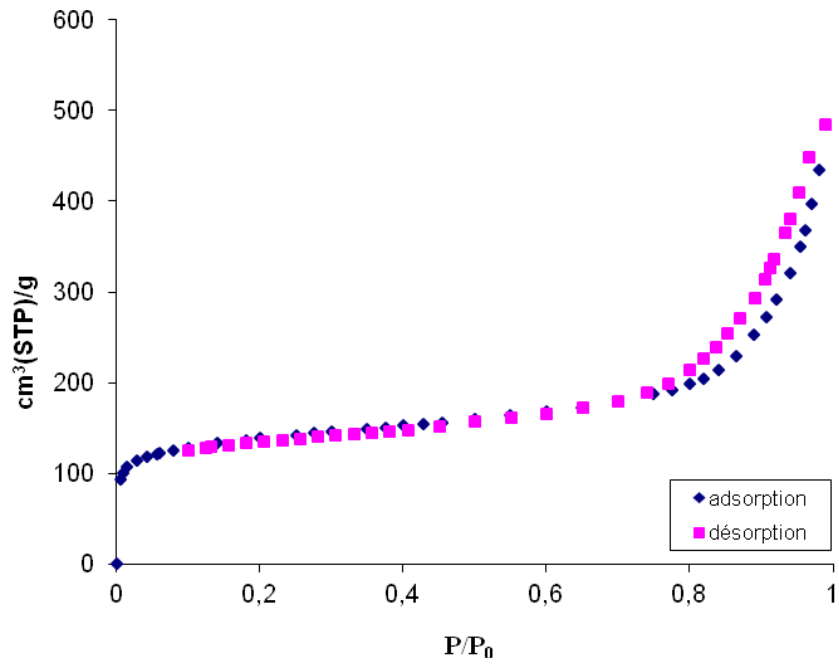
**Figure II.14:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-0N.



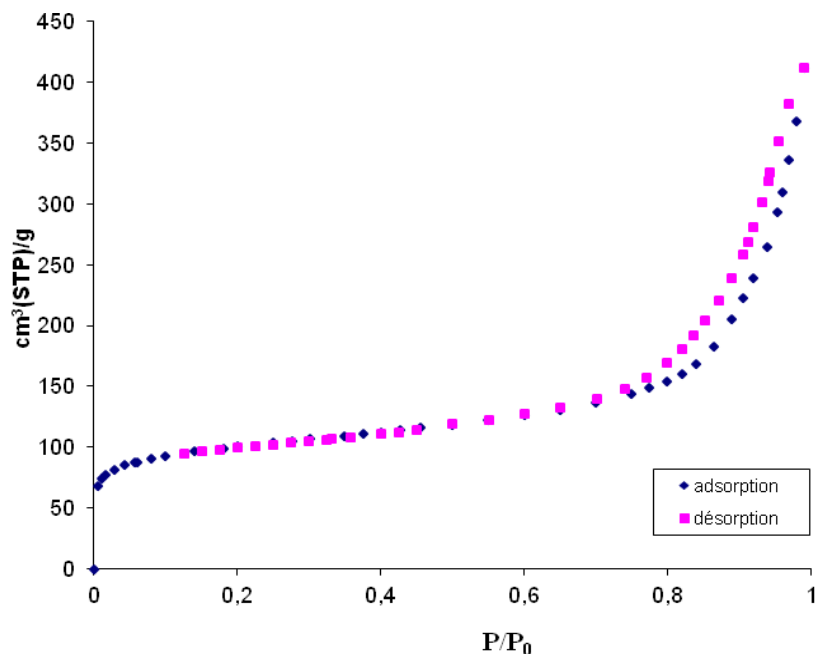
**Figure II.15:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-0,5N.



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



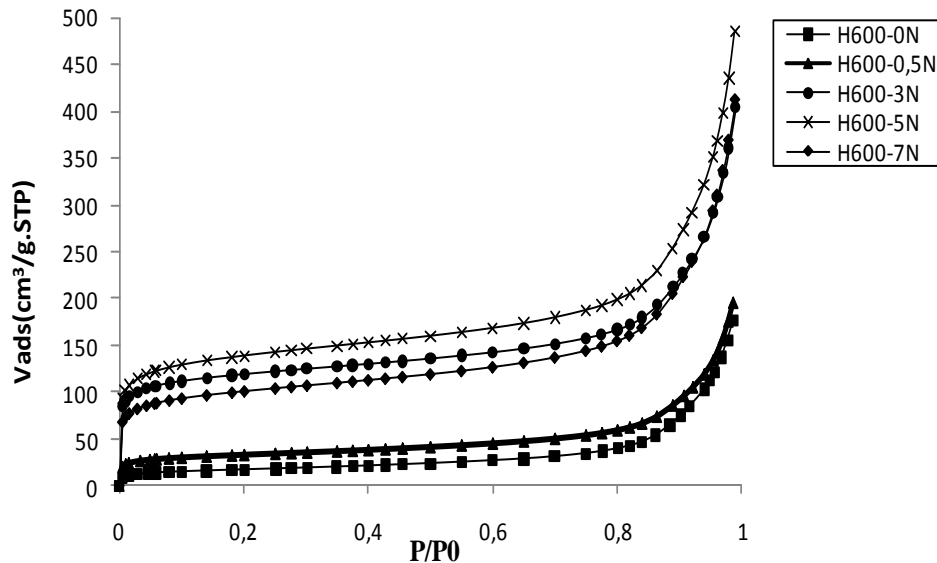
**Figure II.17:** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par H600-5N.



**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:

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

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 :

$$SU = 0,269.Vm.S \quad (II.2)$$

avec :

SU: aire spécifique (m<sup>2</sup>/g)

Vm: volume de la monocouche (cm<sup>3</sup> TPN/g)

S: la surface occupée par une molécule (Å<sup>2</sup>)

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de 16,2 Å<sup>2</sup>.

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

Brunauer, Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

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

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm<sup>3</sup> TPN par gramme

P<sub>s</sub> : pression de vapeur saturée du gaz

V<sub>m</sub> : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche, E<sub>1</sub>, et de liquéfaction,

E<sub>L</sub> :

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

L'équation II.2 représente l'isotherme d'adsorption qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P<sub>s</sub>, 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<sub>s</sub>-P) en fonction de P/P<sub>s</sub>. 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:

$$S_{BET} = \frac{0,2687 \cdot S}{(A + B)} \quad (II.5)$$

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

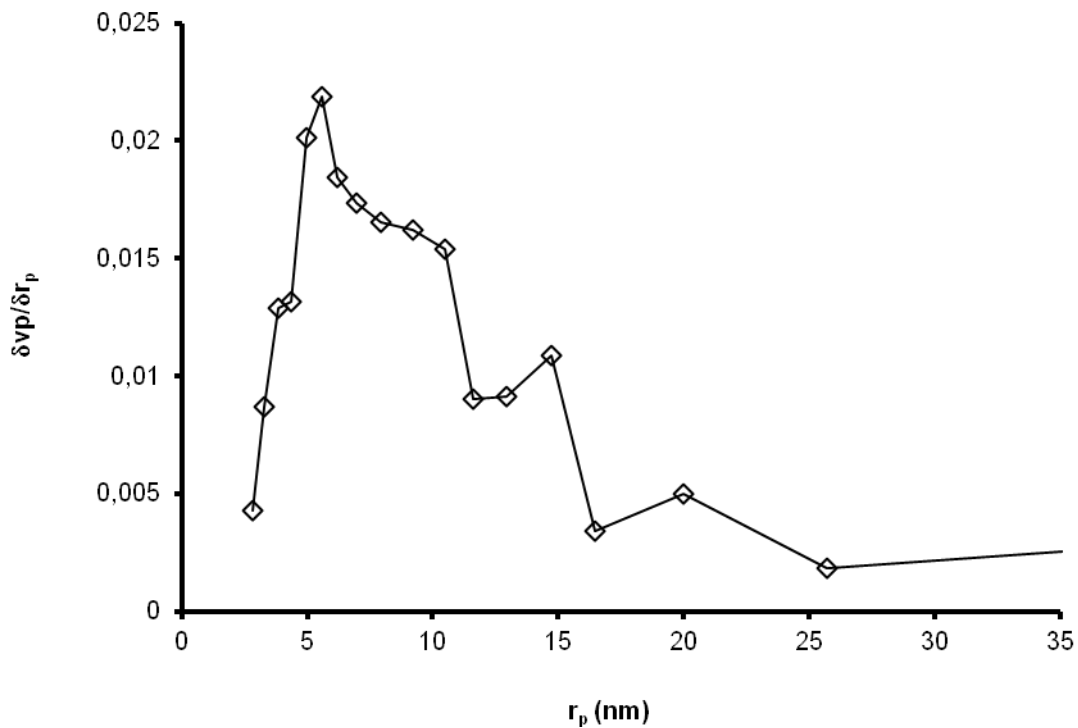
Dans le cas d'une halloysite calcinée à 600 °C, donc déshydroxylée, non traitée chimiquement (H600-0N), la surface spécifique n'est que 60,5 m<sup>2</sup>/g. Le traitement avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m<sup>2</sup>/g (H600-5N), soit un ratio de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

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

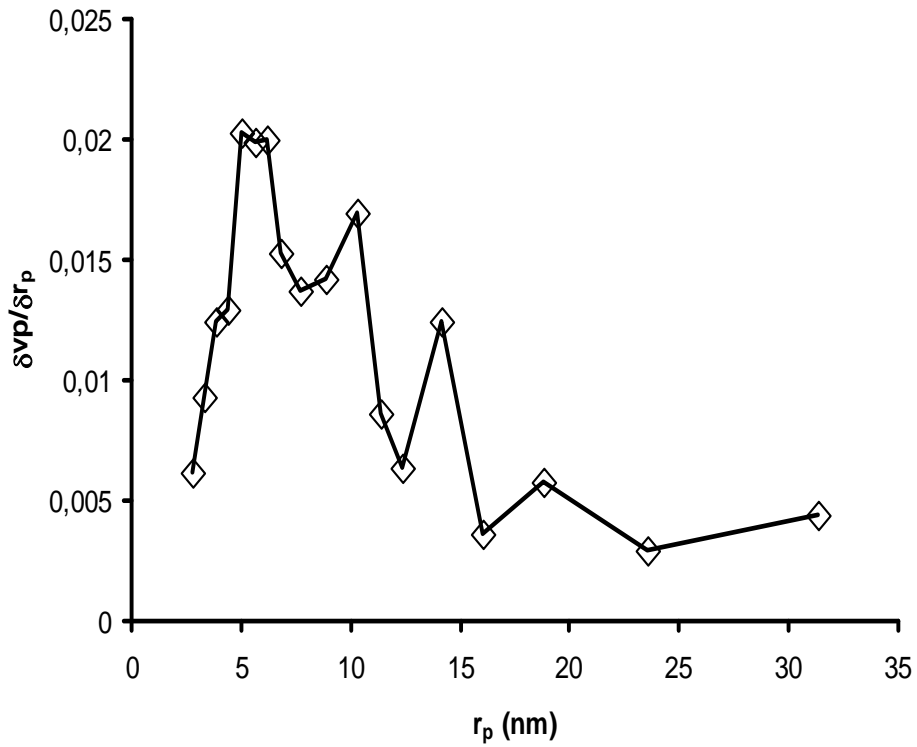
La diminution de la surface de H600-7N de 503 à 364  $m^2/g$  associé à celle du rapport surface interne/ $S_{BET}$ , de 30,8 à 19,8, pourrait s'expliquer par un effondrement de la structure accompagné par celui de la surface interne.

#### II.3.4.3. Caractérisation par la méthode BJH

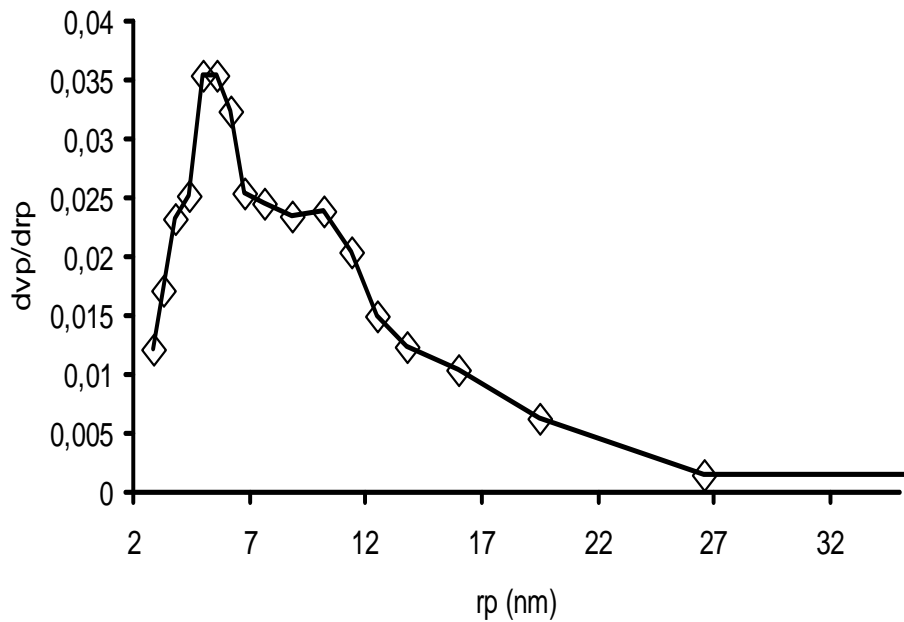
La distribution de la taille des pores a été déterminée par la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (B.J.H.) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, à l'instar des solides halloysitiques. Les résultats sont illustrés sur les figures II.20-24.



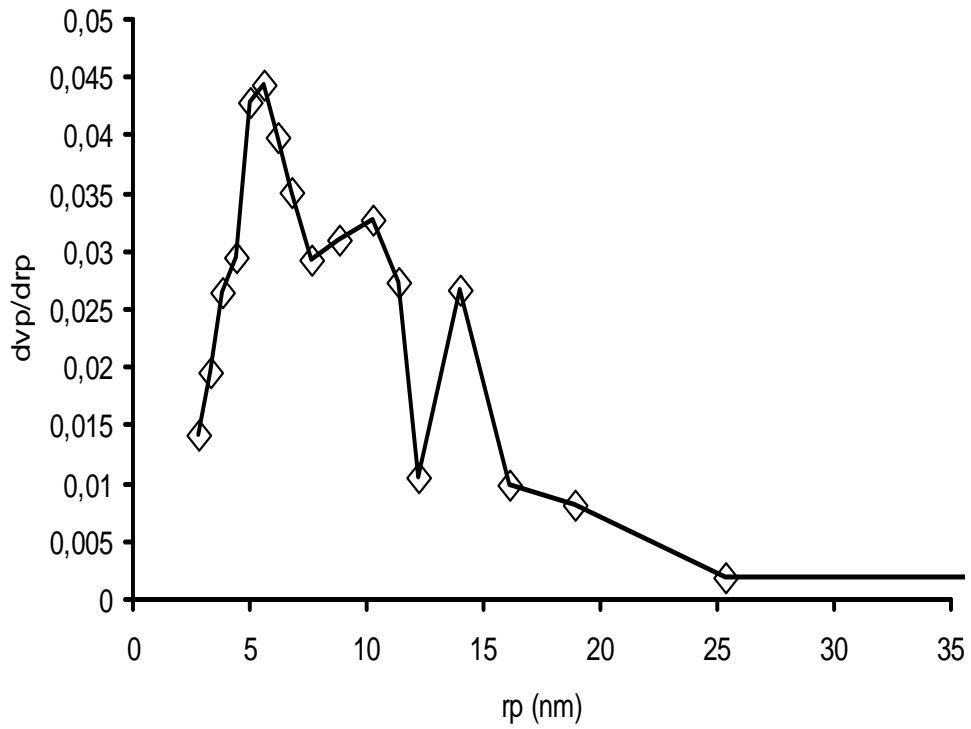
**Figure II.20:** Distribution des pores de H600-0N selon la méthode BJH



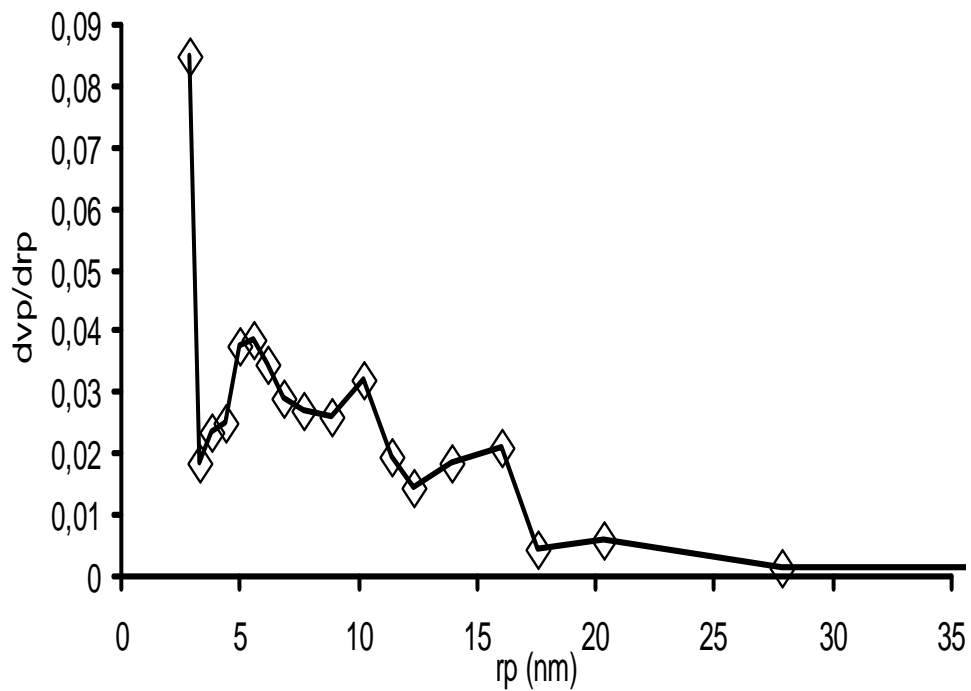
**Figure II.21:** Distribution des pores de H600-0,5N selon la méthode BJH



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

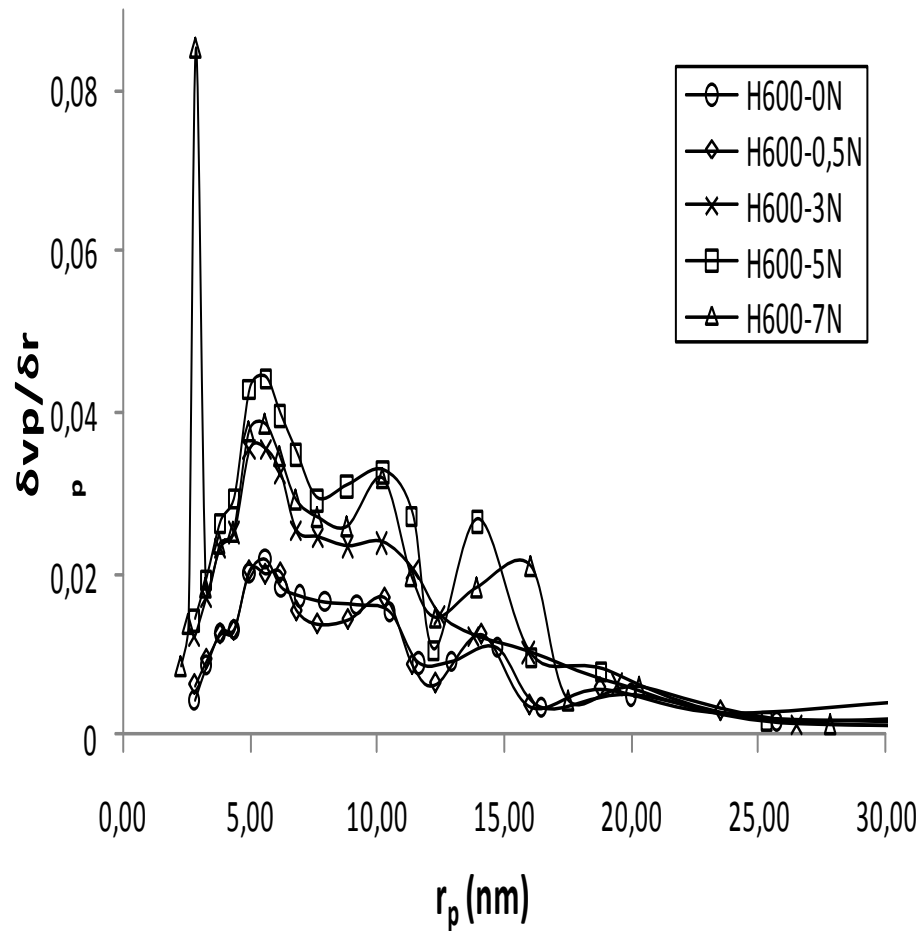


**Figure II.23:** Distribution des pores de H600-5N selon la méthode BJH



**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 <sup>3</sup> /g)	Volume des micropores (cm <sup>3</sup> /g)	$\frac{Volume\text{Micropores}}{Volume\text{Totd}}$ (%)	Volume des mésopores (cm <sup>3</sup> /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 cm<sup>3</sup>/g de H600-5N. Cette détérioration s'expliquerait par un affaissement de la charpente, vraisemblablement dû à l'extraction intensive des cations Al<sup>3+</sup> des couches octaédriques.

### II.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:

$$\Delta G = \Delta\mu = RT \ln \frac{P}{P_0} \quad (\text{II.6})$$

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).

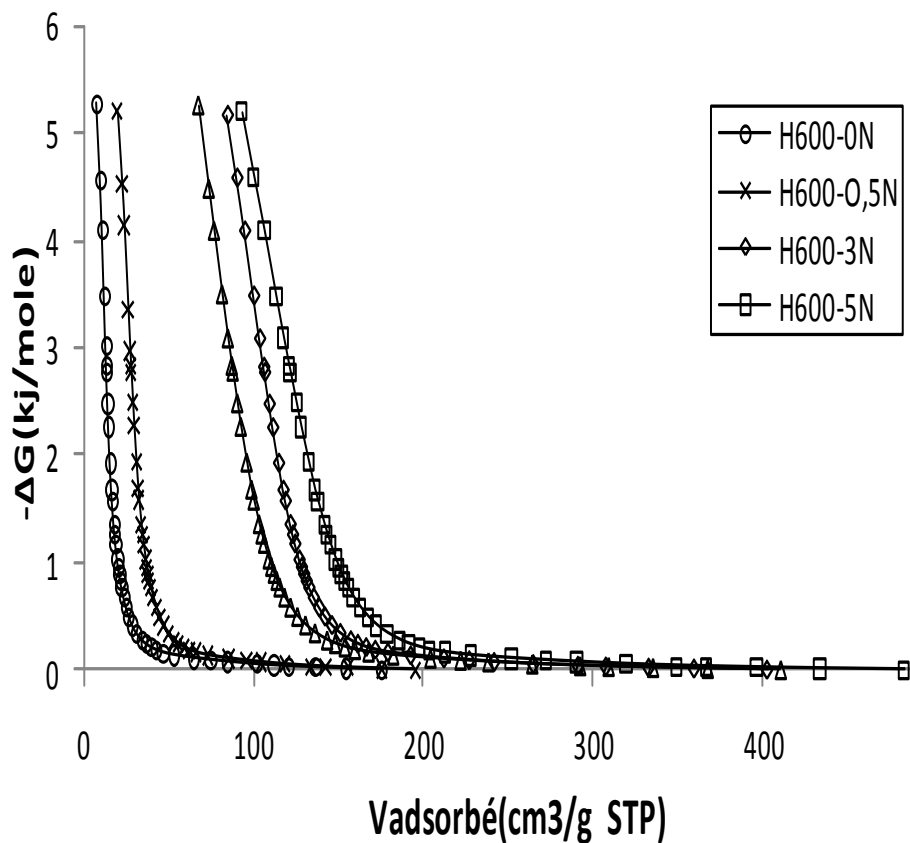


Figure II.26: Evolution de l'enthalpie libre des solides halloysitiques.

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  $\Delta H_{ads} = -Q_{st}$  :

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

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  $\beta E_o$  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 :

$\Delta H_L$  : 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 N<sub>2</sub> d'après l'équation de D.R.

Echantillon	Equation linéaire	Q <sub>st</sub> (kJ/mol)	Coefficient de détermination (R <sup>2</sup> )
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.

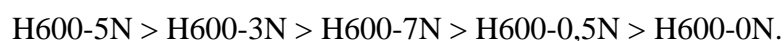
## II.4. CONCLUSION

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  $\mu\text{m}$  de longueur et de 0,1  $\mu\text{m}$  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  $\text{SiO}_2$  au détriment de celle de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . 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 due à l'amorphisation progressive de la structure. Un pic à 23,5°, correspondant à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est présent pour l'ensemble des échantillons. Ceci signifie que les différentes structures maintiennent leur morphologie tubulaire. Ce résultat confirme celui obtenu par Microscopie Electronique à Transmission.

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:



La surface spécifique de H600-0N n'est que 60,5 m<sup>2</sup>/g. Le traitement avec HCl augmente graduellement la surface jusqu'à 5 N, conduisant à un maximum de 503 m<sup>2</sup>/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. Kretzschmar, *Journal of Colloid Interface Science* 282 (2005) 270.
- [15] K. Okada, A. Shimai, T. Takei, S. Hayashi, A. Yasumori, J.D. MacKenzie, *Microporous and mesoporous materials* 21 (1998) 289-296.
- [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).

## SOMMAIRE DE CHAPITRE III

<b>CHAPITRE III:RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL PAR LESHALLOYSITES MODIFIEES.....</b>	<b>89</b>
<b>III.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>89</b>
<b>III.2. RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL .....</b>	<b>90</b>
<b>III.2.1. Conditions opératoires.....</b>	<b>90</b>
<b>III.2.2. Choix de longueur d'onde.....</b>	<b>92</b>
<b>III.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage .....</b>	<b>92</b>
<b>III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES .....</b>	<b>93</b>
<b>III.3.1. Effet du ratio solide/solution .....</b>	<b>93</b>
<b>III.3.2. Effet du pH .....</b>	<b>94</b>
<b>III.4. CINETIQUE D'ADSORPTION.....</b>	<b>95</b>
<b>III.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre .....</b>	<b>98</b>
<b>III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre .....</b>	<b>100</b>
II.2.4.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	103
IV.2.4.4 Modèle de diffusion de Boyd .....	106
<b>III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....</b>	<b>109</b>
<b>III.6. AFFINITE D'ADSORPTION.....</b>	<b>111</b>
<b>III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES .....</b>	<b>112</b>
<b>III.7.1. Généralités .....</b>	<b>112</b>
<b>III.7.2. Isotherme de Langmuir .....</b>	<b>112</b>
<b>III.7.3. Isotherme de Freundlich .....</b>	<b>115</b>
<b>III.7.4. Modèle de Redlich-Peterson.....</b>	<b>117</b>
<b>III.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES .....</b>	<b>120</b>
<b>III.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....</b>	<b>122</b>
<b>III.10. CONCLUSION .....</b>	<b>123</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>126</b>

## CHAPITRE III

### RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL PAR LES HALLOYSITES MODIFIEES

#### III.1. INTRODUCTION

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur du textile. Les décharges d'industrie textile, colorants, augment chaque année et ses eaux usées doivent être traitées pour bien sauvegarder l'environnement.

Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants

La décoloration de l'eau usée d'industrie textile est un problème mondial auquel plusieurs technologies de traitement ont été appliquées y compris l'adsorption sur les solides, la biodégradation microbienne [1], la filtration sur membranes [2], l'oxydation [3], l'ozonation [4]... La technique de l'adsorption semble être bien adaptée aux rejets issus de l'industrie textile [5], grâce à son efficacité avérée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques [6-7]. Il y a des rapports sur l'élimination des colorants par la sciure [8], le bois dur [9], la cosse de riz et l'écorce [10], l'épi de maïs [11], et la moelle de banane [12].

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux semblables aux zéolites et appelé communément argiles, est très largement étudiée par de nombreux chercheurs. Au fil des recherches, les argiles modifiées se sont imposées comme étant des adsorbants appropriés

à cause de leurs bas prix et de leur haute efficacité [13]. De nombreux travaux sur l'adsorption rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation. Ainsi, une grande variété d'argiles modifiées ou intercalées a été mise en œuvre et utilisée pour étudier l'adsorption des colorants des effluents [14-16].

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les halloysites modifiées thermiquement et chimiquement, en vue de récupérer un colorant synthétique anionique et soluble dans l'eau, il s'agit du violet cristal à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique. L'argile ayant servi à réaliser ce travail a été traitée thermiquement à 600°C puis chimiquement. Ce dernier a été rendu possible par l'utilisation de l'acide chlorhydrique à différentes concentrations (0, 0,5, 3 et 5N).

## III.2. RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL

### 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 violet cristal 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 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité de violet cristal adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, déterminées par spectrophotométrie visible à 591 nm.

Différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation tels que le pH, le ratio solide/solution et le 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 la solution du violet cristal (mg/L)

$C_e$ : Concentration de la solution du violet cristal 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)

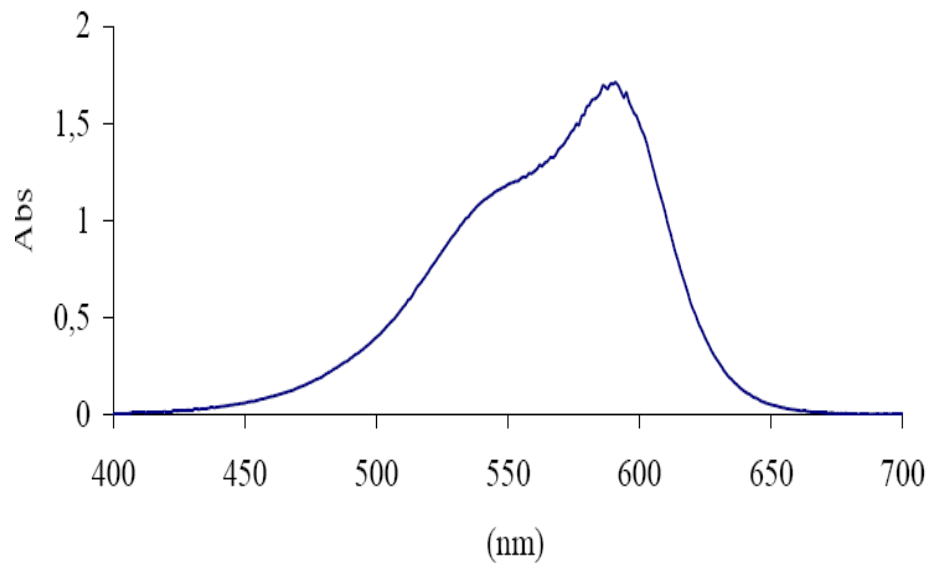
Les conditions opératoires considérées dans cette étude sont regroupées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Conditions opératoires considérées

<b>1 / Ratio solide/solution</b>				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	80	1 2 3 5	5	25
<b>2 / pH</b>				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	80	1	3 4,9 7,1 8,9	25
<b>3 / Cinétique</b>				
Temps de contact (mn)	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				
<b>4 / Isothermes d'adsorption</b>				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	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 :				
-0,5N : H600-0,5N				
-3N : H600-3N				
-5N : H600-5N				

### III.2.2. Choix de 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 400 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 591 nm.



**Figure III.1:** Spectre d'absorption du violet cristal

### III.2.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

Le violet cristal a été dosé à 591 nm. Les solutions étalons considérées sont: 2, 4, 6, 8 et 10 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.2. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 12 mg/L, avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0,9949.

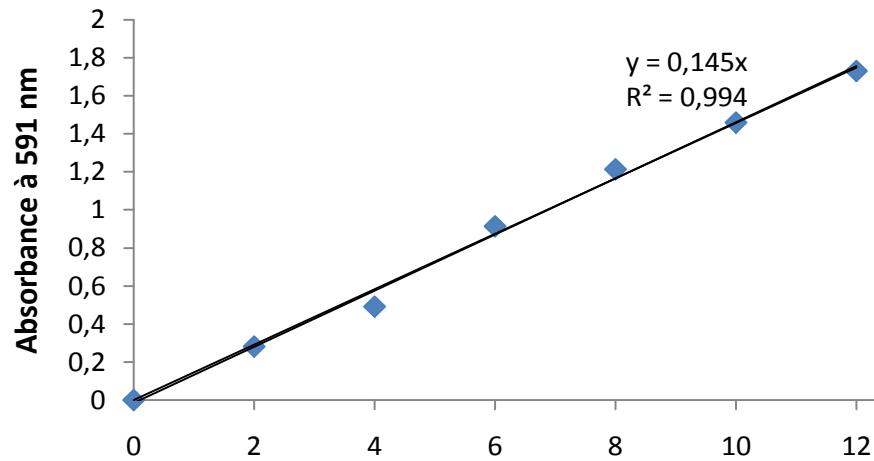


Figure III.2: Courbe d'étalonnage du violet cristal

### III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES

#### III.3.1. Effet du ratio solide/solution

L'influence du ratio solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur les figures III.3a,b.

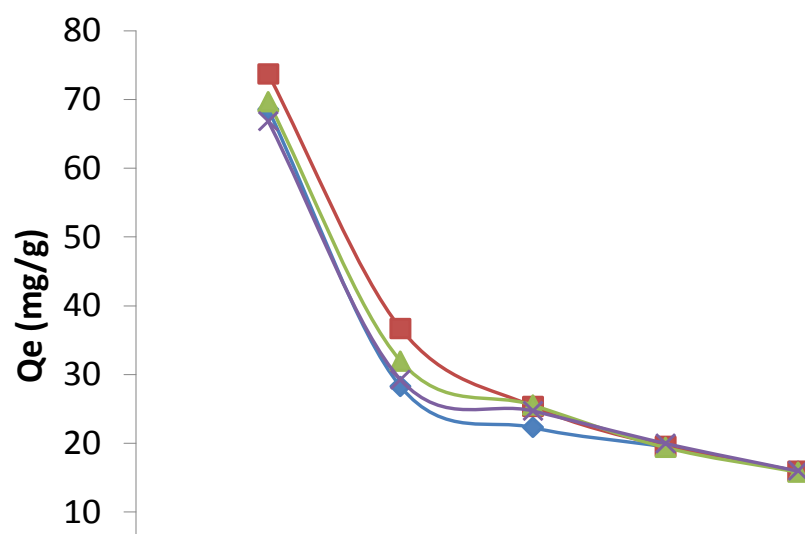
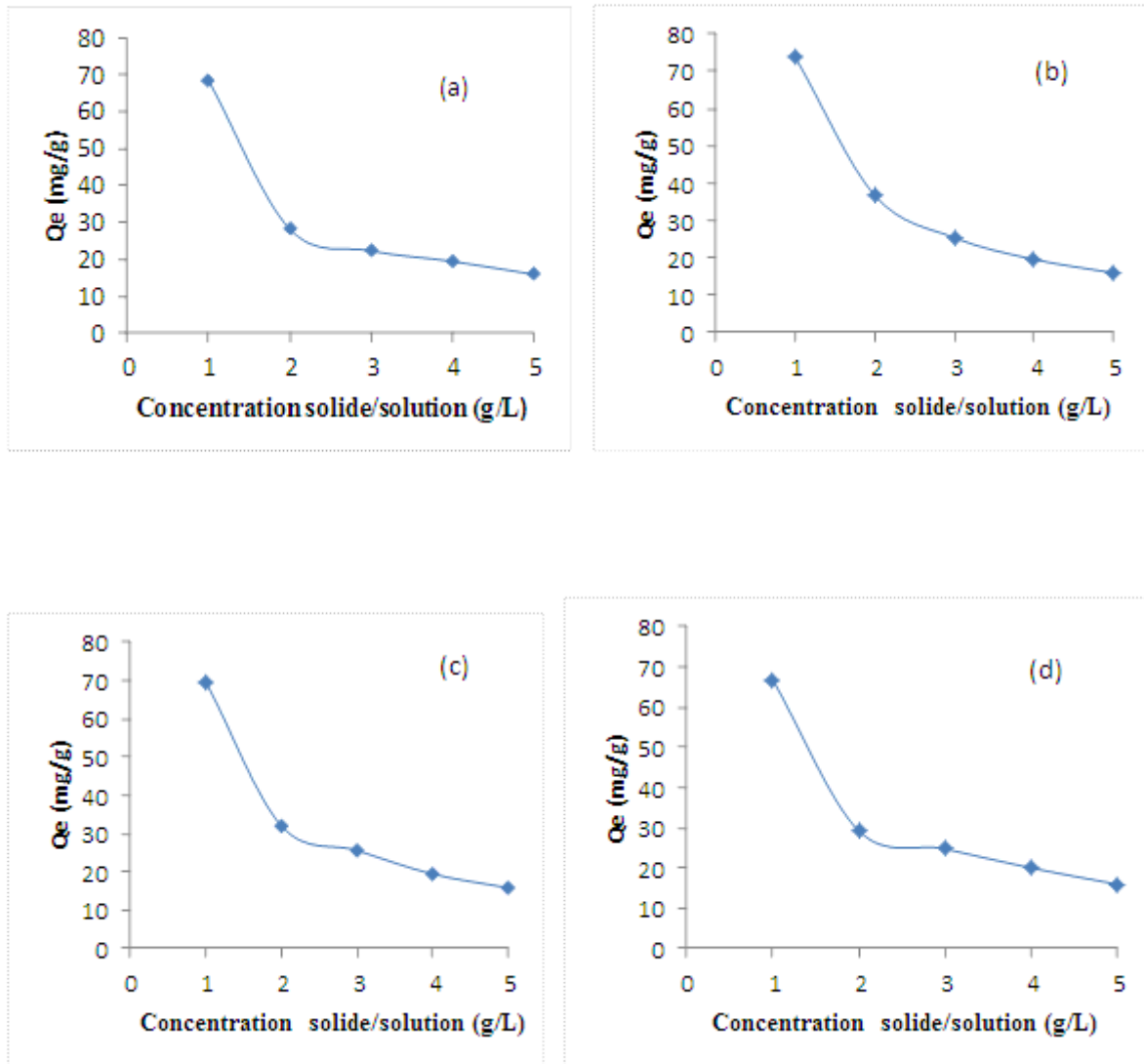


Figure III.3a: Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du violet cristal

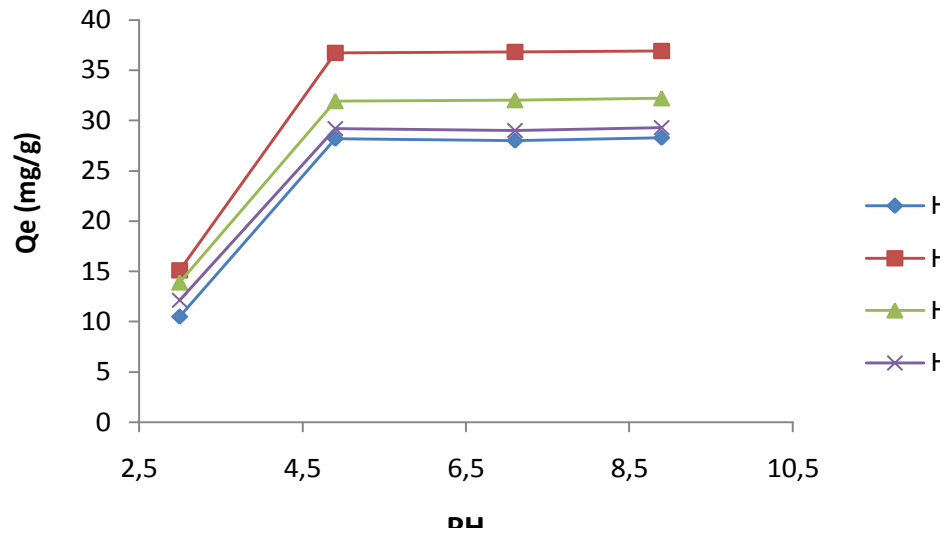


**Figure III.3b:** Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du violet cristal ; H600-0N ;  
(b) H600-0.5N ; (C) H600-3N ; (d) H600-5N

Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [17]. Le maximum est obtenu pour un ratio de 1 g/L. Ce dernier sera pris 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 violet cristal par les halloysites modifiées

A titre d'exemple, pour H-600-0,5N, la quantité adsorbée croît de 15,1 à 36,9 mg/g, entre 3 et 5. Au-delà de 5, elle demeure pratiquement constante. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 5.

Anirudhan et al. [18] ont également abouti à une telle évolution, dans le cas de la fixation de violet cristal par un matériau composite: bentonite-polymère, le palier débutant toutefois à partir de 5.

Dans le chapitre II (§.II.3.8), 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 violet cristal, un colorant basique, cationique, étant dorénavant réalisée à  $\text{pH}=5$ , la surface du matériau se charge négativement selon la réaction [19]:

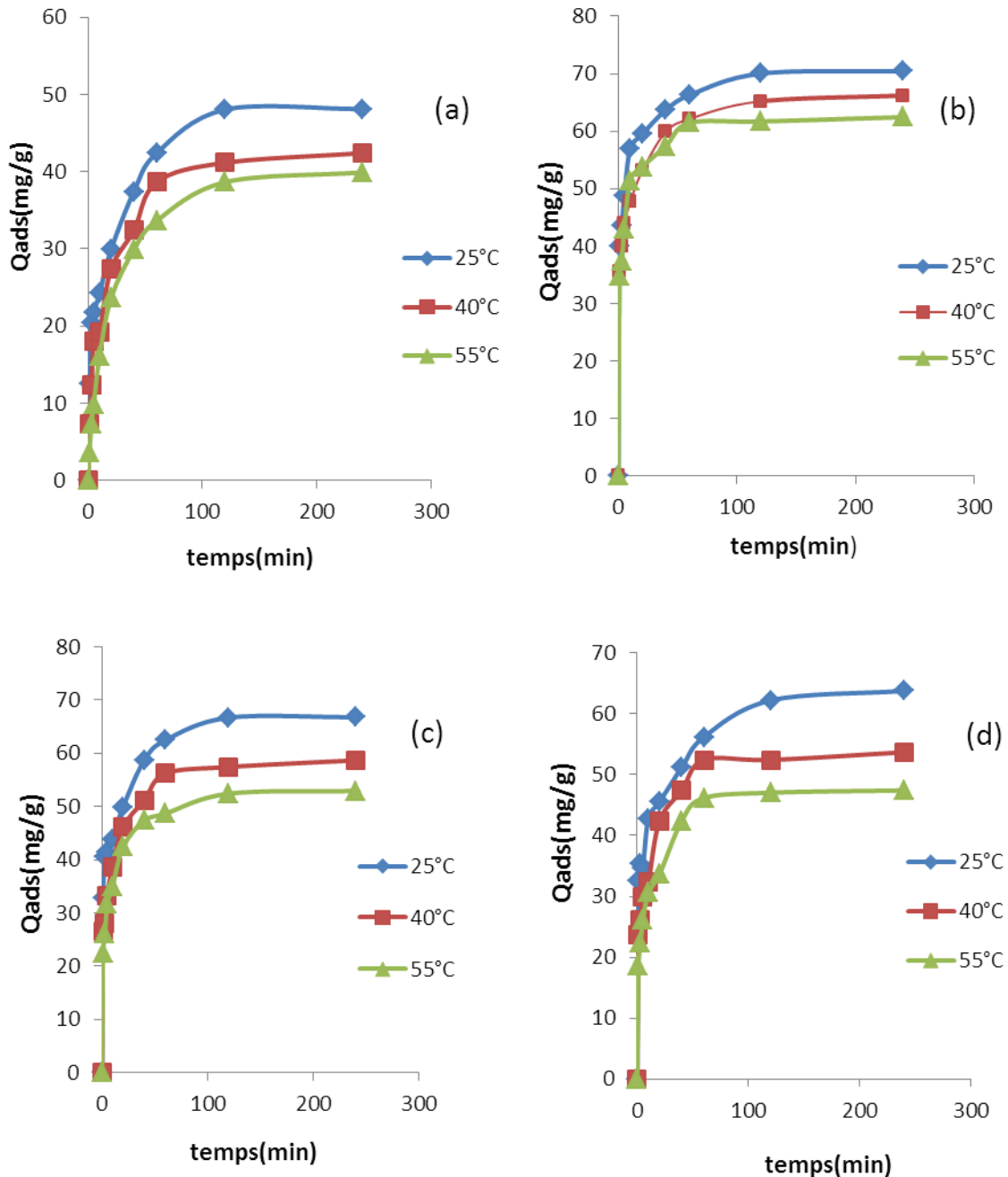


En d'autres termes, le processus d'adsorption s'expliquerait par des considérations électrostatiques. Cette interaction serait du type attraction électrostatique entre les espèces cationiques due au violet cristal et des groupements  $\text{SO}^-$  associés à la surface de l'halloysite.

### III.4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes 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 [20]. 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 [21]. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.5.

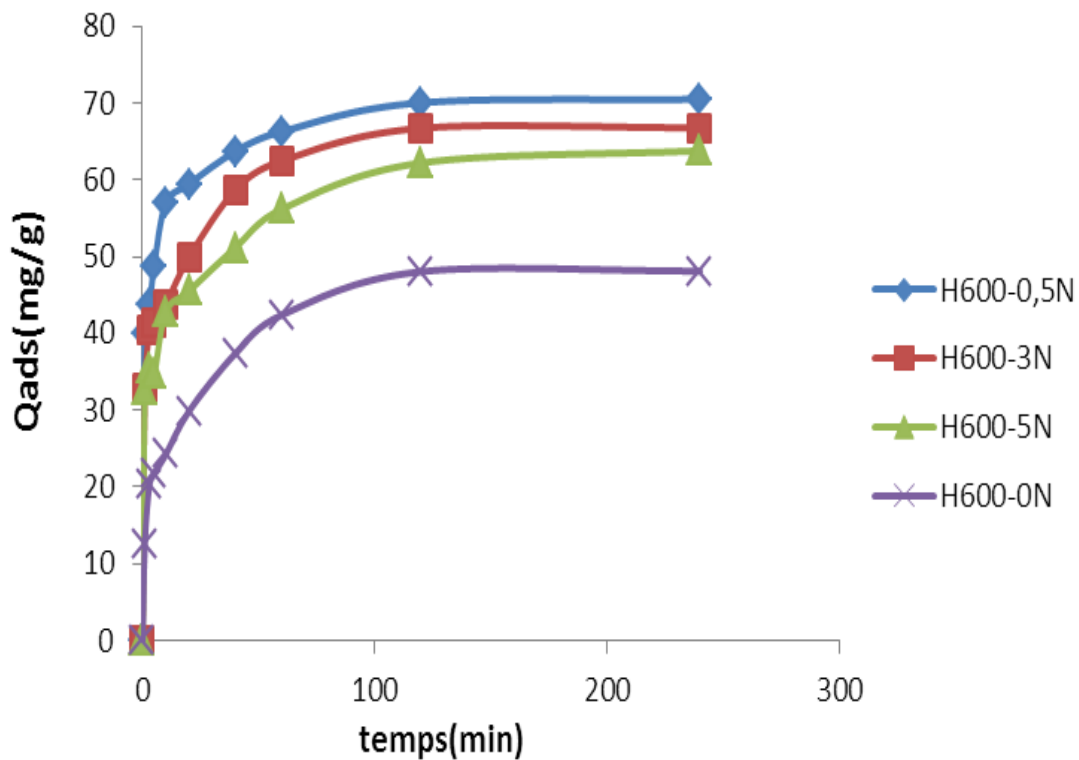


**Figure III.5** : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps et de la température par : (a) H600-0N ; (b) H600-0,5N ; (c) H600-3N ; (d) H600-5N

L'adsorption du violet cristal 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 deux heures de contact, car au-delà la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de violet cristal par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [22-23].

La quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que la température augmente. Pour H600-0,5N, elle passe de 63 à 70 mg/g entre 25 et 55°C. Le choix de température à 25°C est donc optimal pour le reste des expérimentations.

Quel que soit l'échantillon considéré, nous remarquons que le maximum d'adsorption est obtenu à 25°C. Nous avons reporté sur la figure III.6 la quantité adsorbée des différents échantillons à 25°C.



**Figure III.6** : Cinétique d'adsorption de violet cristal par les différentes halloysites à 25°C

La séquence de l'adsorption du violet cristal, à 25°C, par les différentes halloysites modifiées évolue selon l'ordre suivant:

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

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 [24] 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:

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (III.3)$$

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

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303) \quad (III.4)$$

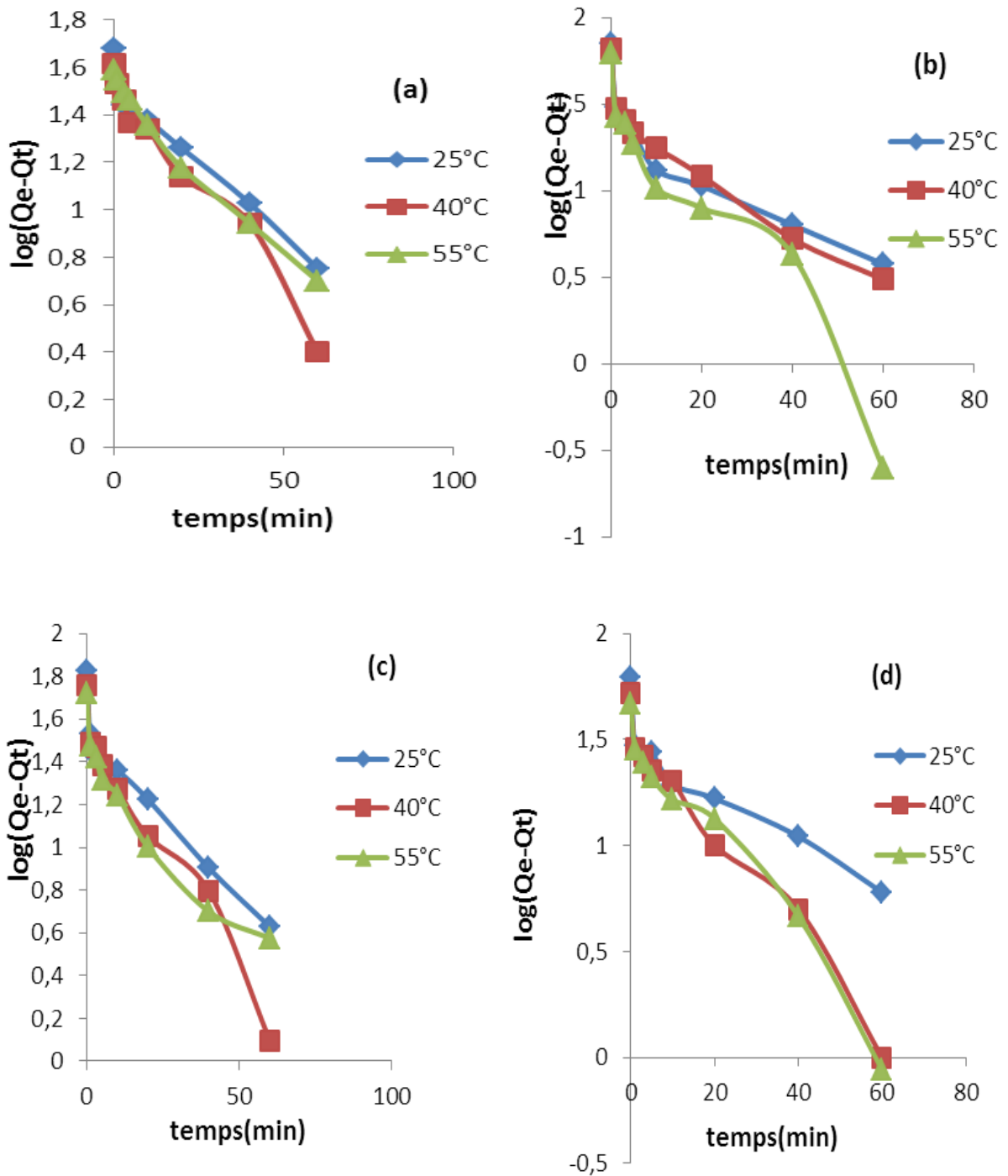
$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

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

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.7; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.2.



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

L'application du modèle de pseudo-premier ordre à l'adsorption du violet cristal a conduit aux tracés représentés sur la figure III.7. Nous constatons que l'ajustement des

données expérimentales par ce modèle ne convient pas, car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Ce résultat est très réconforté par de nombreux auteurs [22-23].

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

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre				
		Q <sub>e exp</sub> (mg/g)	Q <sub>e cal</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
H600-0N	25	48,045	35,178	0,0299	0,954	y = -0,013x+1,546
	40	41,152	34,298	0,0391	0,968	y = -0,017x+1,535
	55	38,646	34,219	0,0322	0,985	y = -0,014x+1,534
H600-0,5N	25	70,037	31,064	0,036	0,825	y = -0,016x + 1,492
	40	65,213	32,830	0,041	0,902	y = -0,018x+1,516
	55	61,704	34,219	0,073	0,916	y = -0,032x+1,534
H600-3N	25	66,716	37,092	0,036	0,909	y = -0,016x + 1,569
	40	65,443	37,263	0,052	0,956	y = -0,023x+1,571
	55	52,431	30 ,28	0,039	0,898	y = -0,017x+1,480
H600-5N	25	62,205	34,140	0,029	0,857	y = -0,013x + 1,533
	40	52,431	35,422	0,055	0,967	y = -0,024x+1,549
	55	47,042	33,984	0,055	0,965	y = -0,024x+1,531

Les résultats du tableau III.2 montrent qu'il existe une différence considérable entre les quantités adsorbées expérimentales, Q<sub>e exp</sub>, et calculées, Q<sub>e cal</sub>. Les valeurs du coefficient de détermination confirment également la non validité de ce modèle.

#### III.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [25] 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 :

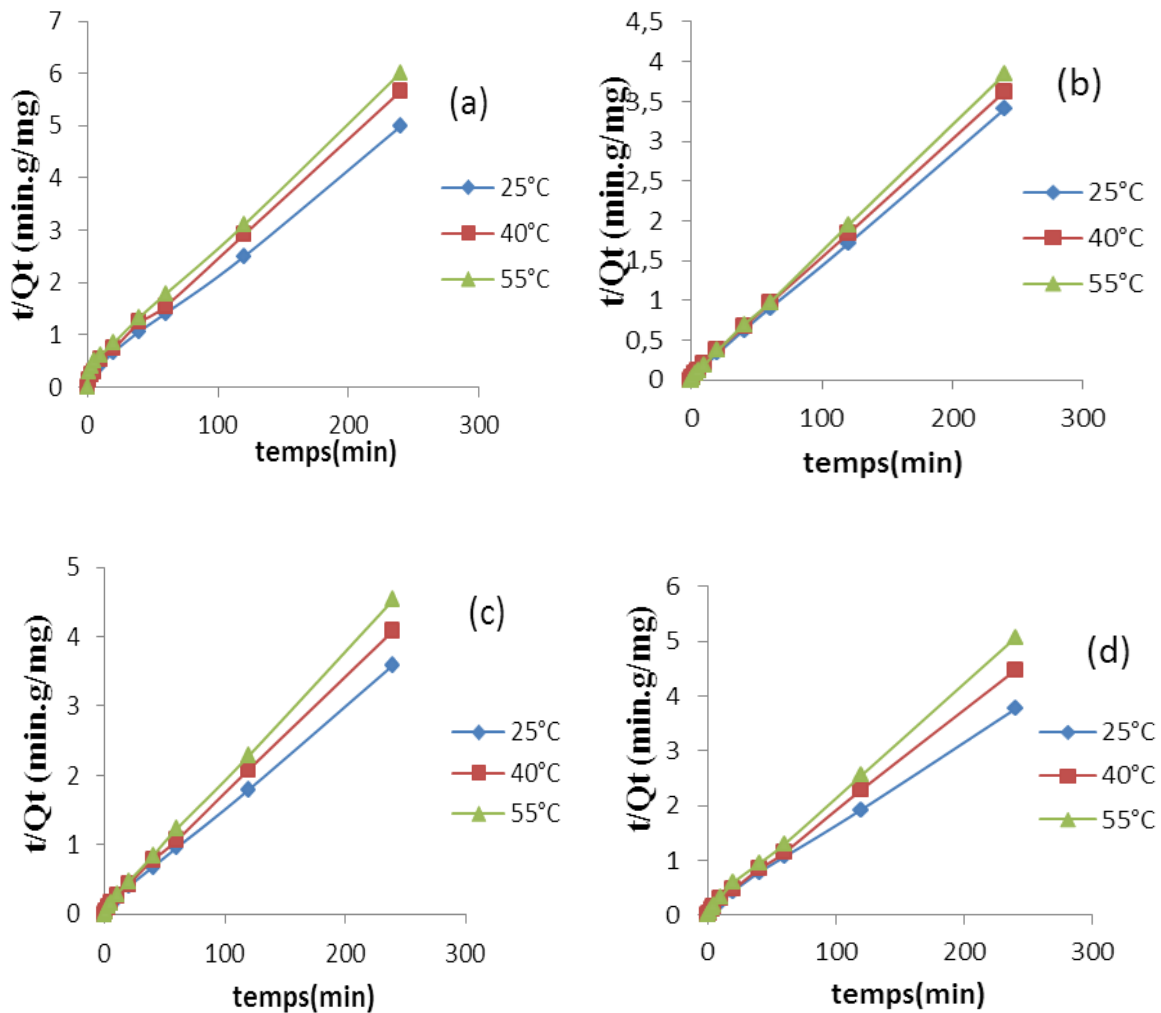
$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (III.6)$$

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

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (III.7)$$

$h$ ,  $Q_e$  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.8). Les paramètres sont regroupés dans le tableau III.3.



**Figure III.8:** Application du modèle de pseudo-second ordre à l'adsorption de violet cristal 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					
		$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$Q_{e\text{ cal}}$ (mg/g)	$h$ (mg/g.min)	$k_2$ (g/mg.min)	$R^2$	Equation linéaire
H600-0N	25	48,05	50,0	7	0,00285	0,996	$y = 0,020x + 0,140$
	40	41,15	45,45	5,37	0,0026	0,997	$y = 0,022x + 0,183$
	55	38,65	43,48	3,31	0,00175	0,995	$y = 0,023x + 0,301$
H600-0,5N	25	70,04	71,43	30,10	0,0059	0,999	$y = 0,014x + 0,033$
	40	65,21	66,70	23,60	0,0053	0,999	$y = 0,015x + 0,042$
	55	61,70	66,70	32,0	0,0072	0,999	$y = 0,015x + 0,031$
H600-3N	25	66,72	71,43	19,39	0,0038	0,999	$y = 0,014x + 0,051$
	40	65,44	62,50	16,02	0,0041	0,999	$y = 0,016x + 0,061$
	55	52,431	55,60	15,12	0,0049	0,999	$y = 0,018x + 0,066$
H600-5N	25	62,21	66,70	13,70	0,00308	0,998	$y = 0,015x + 0,073$
	40	52,43	55,60	14,81	0,0048	0,999	$y = 0,018x + 0,067$
	55	47,04	50	12,50	0,005	0,999	$y = 0,020x + 0,08$

Nous remarquons, sur les différents tracés, que l'évolution de  $t/q_t$  en fonction du temps est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. Nous déduisons, ainsi, que l'adsorption de violet cristal suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre.

Ce Modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption [25]. Ce modèle a été appliqué avec succès dans beaucoup de systèmes violet cristal-matériau [22-23, 26].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , le solide H600-0,5N adsorbe très rapidement. Cette vitesse est environ 4 fois plus grande à 25°C, et environ 10 fois à 55°C,

comparativement à l'halloysite non attaquée par l'HCl. Il a été montré qu'il existe une relation entre la vitesse d'adsorption et la surface du matériau. En effet, plus la surface augmente plus la molécule du violet cristal pénètre rapidement à l'intérieur des pores de l'halloysite. A titre d'exemple, la plus grande valeur de la constante de vitesse  $k_2$  (0,999) a été obtenue pour H600-0,5N. Or, il se trouve que celui-ci possède la plus grande surface. Ce résultat est conforté par celui de Eren et Afsin, dans le cas de l'adsorption du violet cristal par une bentonite modifiée [27].

### III.2.4.3. 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 [28] 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.

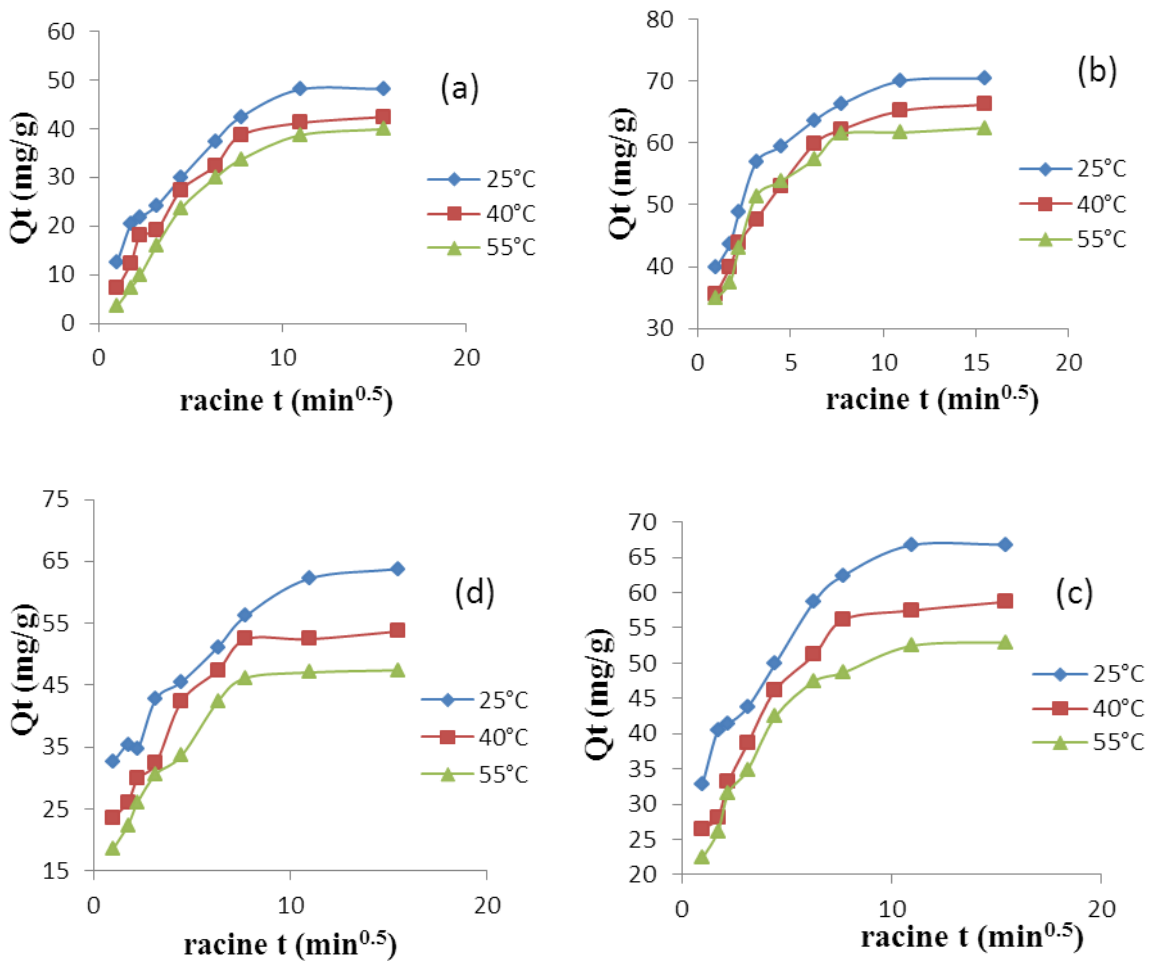
A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [29] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation:

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

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.9 et les paramètres relatifs à ce modèle sont regroupés dans le tableau III.4.



**Figure III.9:** Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de violet cristal par : (a) H600-0N ; (b) H600-0,5N ; (c) H600-3N ; (d) H600-5N

Les tracés de la courbe:  $Q_t = f(t^{1/2})$  ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes

successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau III.4 sont  $\geq 0,94$ . 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.

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

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de diffusion intra-particulaire				
		$Q_{e\text{ exp}}$ (mg/g)	$K_{id}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	$l$ (mg/g)	$R^2$	Equation linéaire
H600-0N	25	48,045	4,154	11,17	0,999	$y = 4,154x + 11,17$
	40	41,152	3,408	11,73	0,980	$y = 3,408x + 11,73$
	55	38,646	4,294	3,210	0,977	$y = 4,294x + 3,210$
H600-0,5N	25	70,037	2,150	50,02	0,997	$y = 2,150x + 50,02$
	40	65,213	3,928	35,24	0,999	$y = 3,928x + 35,24$
	55	61,704	1,906	45,35	0,999	$y = 1,906x + 45,35$
H600-3N	25	66,716	4,717	28,85	1	$y = 4,717x + 28,85$
	40	65,443	5,822	20,15	0,999	$y = 5,822x + 20,15$
	55	52,431	4,880	20,24	0,984	$y = 4,880x + 20,24$
H600-5N	25	62,205	3,243	30,92	0,998	$y = 3,243x + 30,92$
	40	52,431	3,044	28,6	0,994	$y = 3,044x + 28,6$
	55	47,042	3,579	18,78	0,983	$y = 3,579x + 18,78$

L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît par le traitement chimique des halloysites calcinées à 600°C. Elle est ainsi 4,5 fois plus grande pour H600-0,5N que pour l'halloysite non attaquée à 25°C. L'augmentation de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [30].

#### III.2.4.4 Modèle de diffusion de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd [31]:

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp} (- B_t) \quad (\text{III.9})$$

Où  $F$ : Fraction de soluté adsorbée au temps de contact  $t$ .

$B_t$ : Fonction mathématique de  $F$  donnée par :

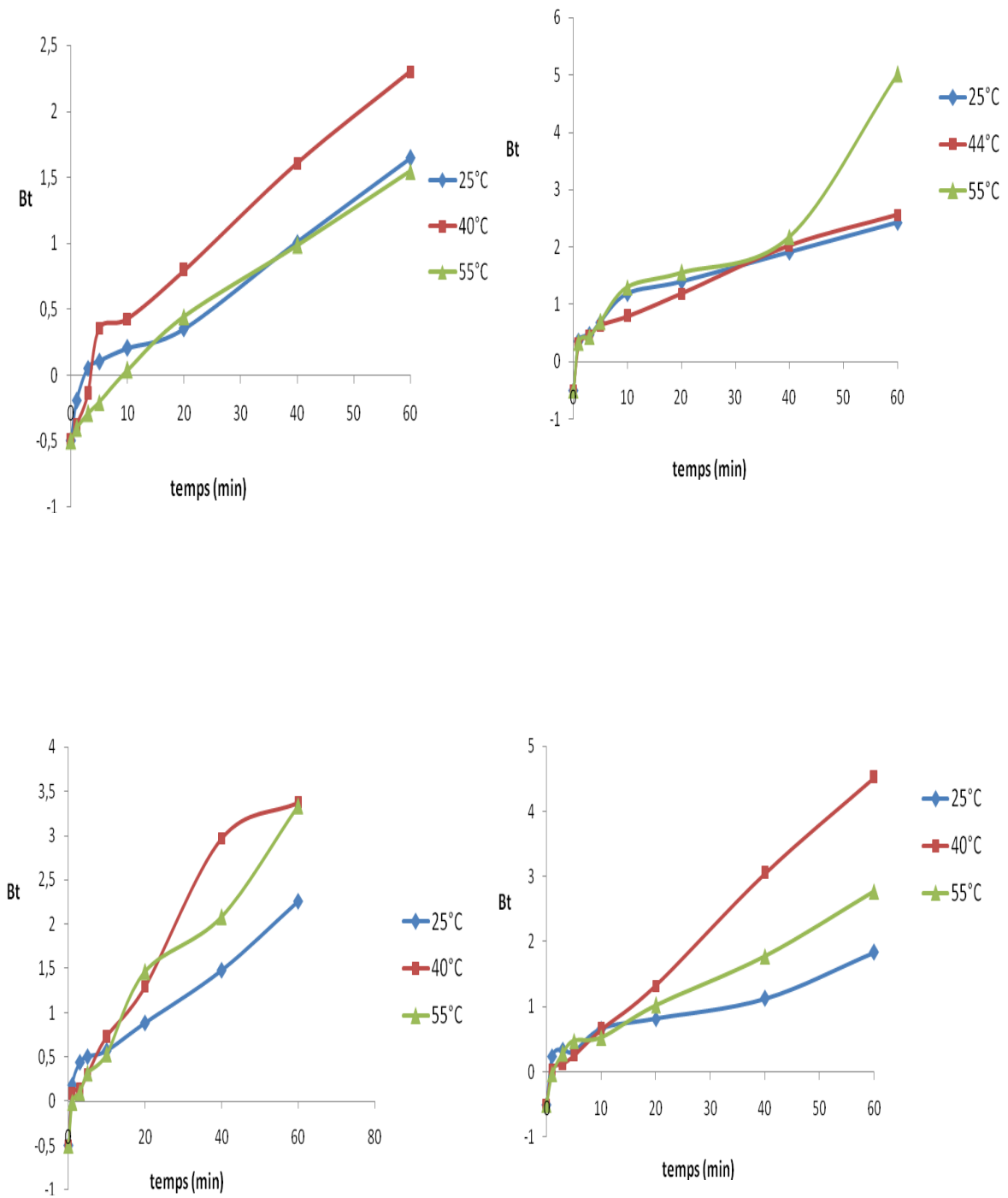
$$F = Q_t / Q_e \quad (\text{III.10})$$

$Q_t$  et  $Q_e$  sont respectivement les quantités adsorbées au temps  $t$  et à l'équilibre, exprimées en mg/g.

La substitution de (III.10) dans (III.9) donne:

$$B_t = - 0,4977 - \text{Ln} [1 - ( Q_t / Q_e ) ] \quad (\text{III.11})$$

Les valeurs de  $B_t$  sont calculées pour chaque  $F$ . Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de  $B_t$  en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe. L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.10, les paramètres étant réunis dans le tableau III.5.



**Figure III.10:** Cinétique de diffusion de Boyd appliquée à l'adsorption de violet cristal par les halloysites modifiées: (a) H600-0N ; (b) H600-0,5N ; (c) H600-3N ; (d) H600-5N

La linéarité de la fonction  $B_t = f(t)$  fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [32]. Un tracé linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [33].

L'évolution du paramètre  $B_t$  en fonction du temps est linéaire (figure III.10). Les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ce-ci pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse du processus est gouvernée par la diffusion à travers le film et non pas au niveau de la couche interne. Ce résultat est conforté par celui de Porkodi, et Kumar dans le cas de l'adsorption du violet cristal par une fibre de carbone [17].

**Tableau III.5:** Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd

Adsorbant	T (°C)	$Q_{eexp}$ (mg/g)	$Q_{ecal}$ (mg/g)	$K_s$ (min <sup>-1</sup> )	Ordonnée à l'origine	$R^2$
H600-0N	25	48,05	49,08	0,03	0,02	0,953
	40	41,15	41,27	0,04	0,20	0,951
	55	38,65	39,29	0,03	0,38	0,985
H600-0,5N	25	70,04	70,75	0,039	0,31	0,826
	40	65,21	65,38	0,042	0,19	0,903
	55	61,70	61,71	0,07	0,09	0,916
H600-3N	25	66,72	67,14	0,036	0,93	0,901
	40	65,44	59,95	0,063	0,052	0,956
	55	52,43	58,11	0,058	0,092	0,968
H600-5N	25	62,21	63,68	0,029	0,1	0,845
	40	52,43	56,57	0,079	0,195	0,993
	55	47,04	56,35	0,047	0,023	0,954

Les valeurs du coefficient de détermination  $R^2$  sont  $>0,95$ , à l'exception de certaines. Ceci montre que le modèle de Boyd est applicable dans le cas de la rétention du violet cristal par les halloysites modifiées. L'adsorption n'est pas essentiellement limitée par la diffusion intraparticulaire mais également par le transfert externe.

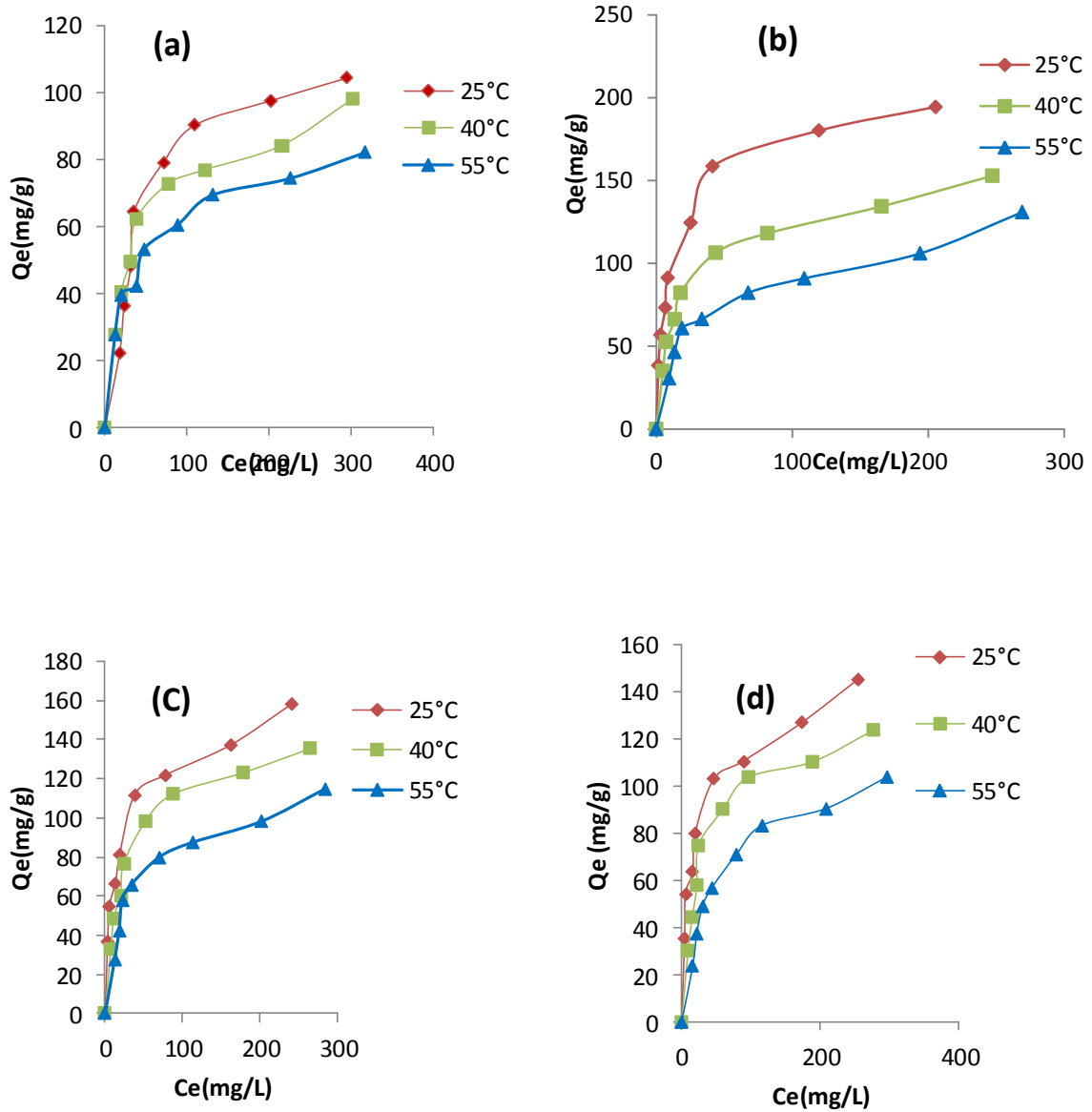
Plusieurs auteurs ont suggéré que le processus d'adsorption dépend à la fois de la diffusion intraparticulaire et externe. En général, l'adsorption est contrôlée au début de l'expérience par la diffusion externe puis intraparticulaire [34-38].

### III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du violet cristal à 25 °C, 40 °C et 55 °C, par les halloysites modifiées, sont représentées sur la figure III.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg/g), en fonction de la quantité de violet cristal restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2 h a été considéré pour la suite des travaux. Anirudhan et al. [18] ont montré que la rétention du violet cristal par un matériau composite à base de bentonite modifiée par le polyacrylamide, augmente jusqu'à 60 min, par la suite, toute évolution devient insignifiante. Eren [39] a trouvé que 25 minutes sont suffisantes pour atteindre l'équilibre, dans le cas de la fixation de violet cristal 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 158.6 mg/g et 91 mg/g à, respectivement, 25°C et 55°C. Une température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

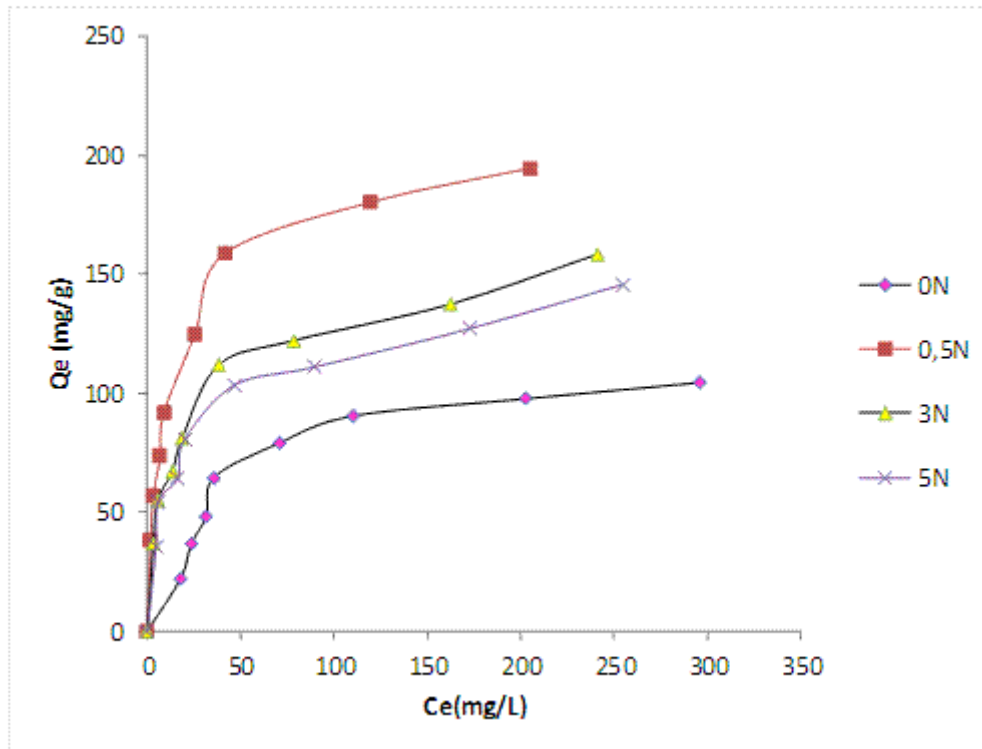
Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al [40] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant 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.11:** Isothermes d'adsorption de les 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 violet cristal adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes halloysites, mesurée à 25°C, est représentée sur la figure III.12.



**Figure III.12:** Affinité d'adsorption de violet cristal, à 25°C

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 le solide H600-0N et H600-0,5N montre que ce dernier a une capacité de fixation 2 fois plus élevée. La modification chimique entraîne, de ce fait, un changement considérable des propriétés interfaciales des adsorbants halloysitiques.

### 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 équivalent, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

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

Avec:

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

$Q_m$  : 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 :

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau III.5.

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

Echantillon	T (°C)	Q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation linéaire
<b>H600-0N</b>	25	123,45	0,019	0,98	11,53	y = 0,0081x + 0,4165
	40	104,16	0,029	0,99	4,48	y = 0,0096x + 0,3238
	55	88,49	0,029	0,99	7,20	y = 0,0113x + 0,3772
<b>H600-0,5N</b>	25	204,08	0,090	0,99	9,66	y = 0,0049x + 0,054
	40	158,73	0,050	0,99	7,39	y = 0,0063x + 0,1244
	55	136,98	0,027	0,97	11,06	y = 0,0073x + 0,2622
<b>H600-3N</b>	25	161,29	0,058	0,99	11,261	y = 0,0062x + 0,106
	40	144,92	0,040	0,99	3,67	y = 0,0069x + 0,1721
	55	123,45	0,027	0,99	8,14	y = 0,0081x + 0,2944
<b>H600-5N</b>	25	149,25	0,052	0,99	11,81	y = 0,0067x + 0,1271
	40	133,33	0,034	0,99	5,19	y = 0,0075x + 0,2144
	55	119,04	0,019	0,99	6,28	y = 0,0084x + 0,4359

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

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

$$\text{Erm}(\%) = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{III.14})$$

avec Q<sub>exp</sub> : quantité adsorbée expérimentale,

Q<sub>cal</sub> : quantité adsorbée calculée,

N<sub>exp</sub> : nombre de données expérimentales.

On remarque que le modèle de Langmuir décrit convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, est > 0,97, quoique l'erreur

Erm soit quelque peu élevée (11,8%). Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation de violet cristal sur un certain nombre de matériaux modifiés [22- 23, 41-43]. 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 violet cristal quelque soit l'échantillon.

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

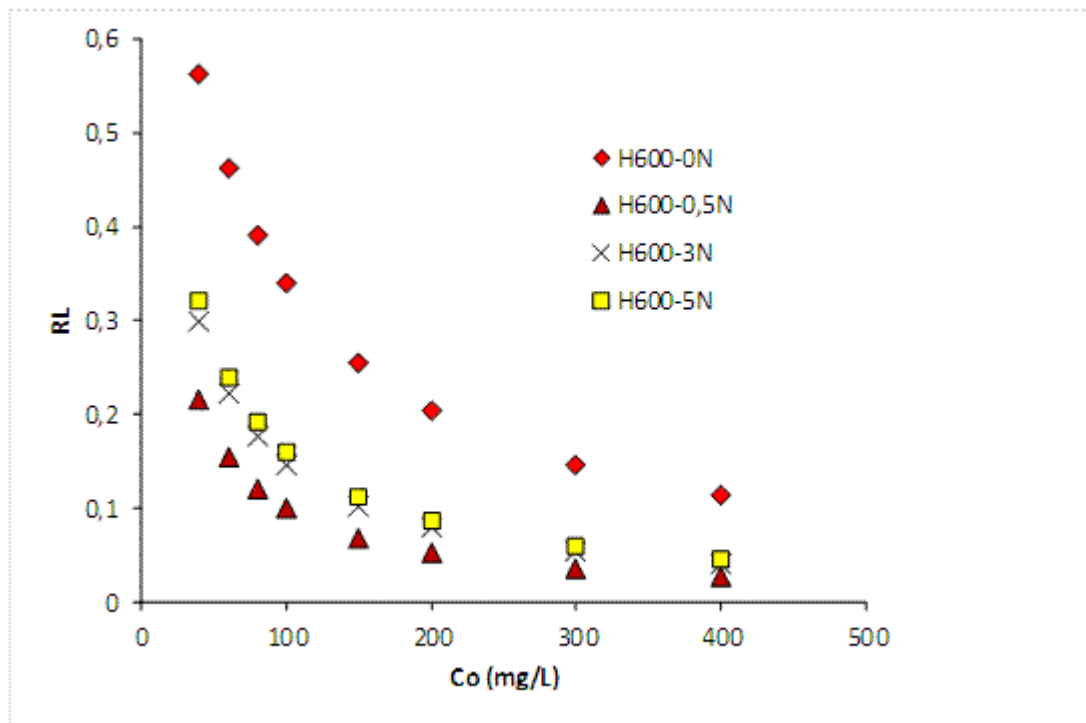
$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_o) \quad (\text{III.15})$$

$C_o$  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.13. Pour tous les échantillons, les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de violet cristal par les halloysites modifiées thermiquement et chimiquement est un processus favorable.



**Figure III.13:** Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale à 25°C

### III.7.3. Isotherme de Freundlich

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

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

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	Température (°C)	$K_f$	$n$	$R^2$	Erm%	Equation linéaire
H600-0N	25	8,5309	2,1043	0,811	19,2404	$y = 0,4752x + 2,1437$
	40	14,3292	2,8719	0,907	9,5328	$y = 0,3482x + 2,6623$
	55	14,2791	3,1908	0,952	6,9937	$y = 0,3134x + 2,6588$
H600-0,5N	25	38,8069	3,0039	0,9512	10,097	$y = 0,3329x + 3,6586$
	40	26,0729	2,9629	0,9314	10,3908	$y = 0,3375x + 3,2609$
	55	17,4248	2,7831	0,9283	9,0420	$y = 0,3593x + 2,8579$
H600-3N	25	30,0992	3,1735	0,9575	8,2558	$y = 0,3151x + 3,4045$
	40	19,7983	2,7151	0,9199	11,1778	$y = 0,3683x + 2,9856$
	55	14,6318	2,6539	0,8743	12,663	$y = 0,3768x + 2,6832$
H600-5N	25	28,3322	3,2819	0,9305	9,7779	$y = 0,3047x + 3,344$
	40	17,0184	2,6588	0,8747	14,266	$y = 0,3761x + 2,8343$
	55	9,3343	2,2563	0,9026	12,819	$y = 0,4432x + 2,2337$

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 tous les cas  $< 0,95$ . L'erreur relative moyenne est acceptable

vu que les valeurs sont aux alentours de 10 à 12% à l'exception pour H600-0N où l'erreur est de 19% à 25°C.

Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre  $K_F$ , diminue à 25 °C selon la séquence:

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

La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. A titre d'illustration, pour H600-0,5N,  $K_F$  chute de 38,8 à 17,42, entre 25°C et 55°C. Le coefficient  $n$  varie avec la température. Sachant qu'il caractérise l'intensité de l'adsorption, sa variation pourrait être due au caractère énergétiquement hétérogène des sites, distribués à l'intérieur de l'adsorbant halloysitique.

#### III.7.4. Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson combine des paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich, dans la mesure où le mécanisme de l'adsorption ne suit plus l'adsorption idéale de couche unitaire. L'équation de Redlich-Peterson est couramment employée comme compromis entre les systèmes de Langmuir et de Freundlich. Elle est exprimée comme suit :

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

Avec :

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

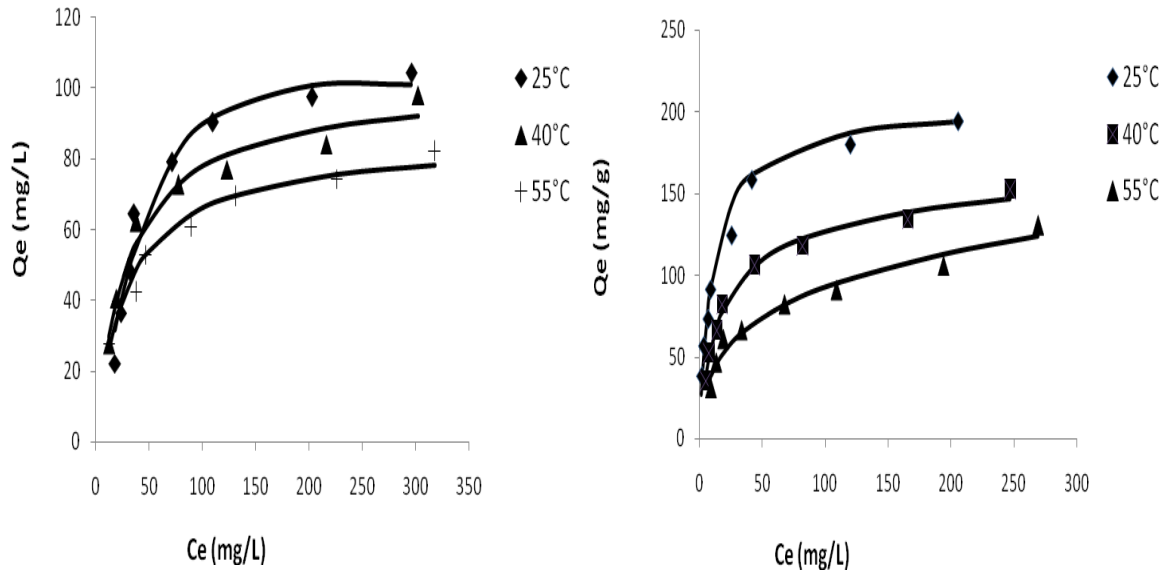
$C_e$ : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

$K_{RP}$ : Constante d'équilibre relative au modèle de Redlich-Peterson (L/mg).

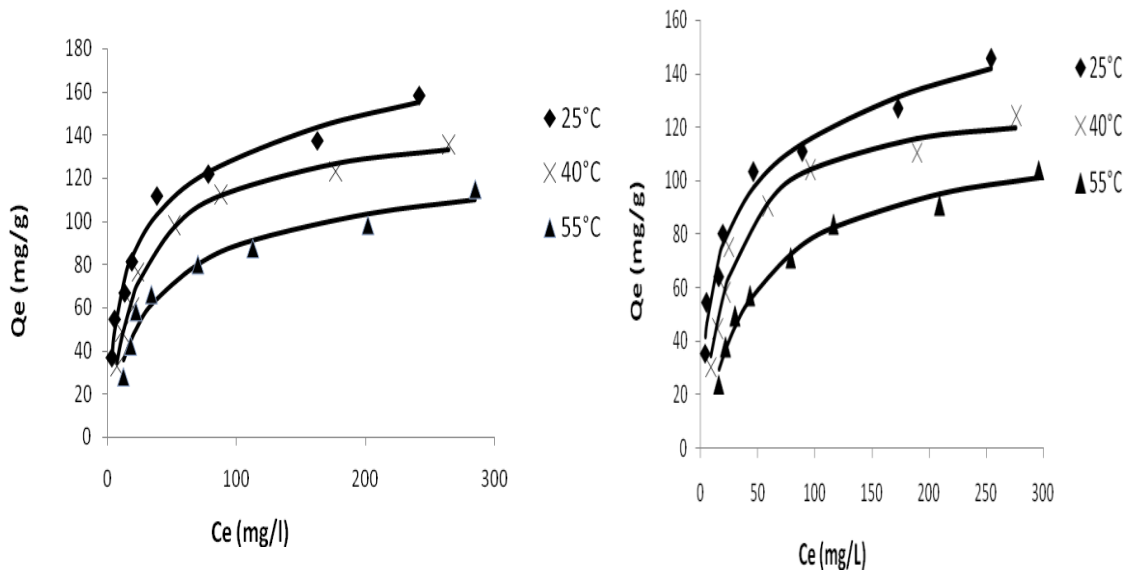
$\beta$ : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

$M$ : Quantité adsorbée maximale (mg/g).

L'ajustement des paramètres  $K_{RP}$ ,  $\beta$  et  $M$ , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience. Les figures III.14-15.



**Figure III.14:** Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (. . .) appliquées aux halloysites modifiées: (a) : H600-0N ; (b) : H600-0,5N



**Figure III.15:** Isothermes du modèle de Redlich-Peterson(—) et données expérimentales (. . .) appliquées aux halloysites modifiées: (c) : H600-3N ; (d) : H600-5N

Nous constatons que le modèle à trois paramètres décrit convenablement les isothermes d'adsorption du violet cristal par les solises halloysitiques. En effet, les données expérimentales sont presque confondues avec le modèle théorique (figure III.14 et 15). Les paramètres calculés d'après Redlich-Peterson sont regroupés dans le tableau III.7.

**Tableau III.7:** Paramètres obtenus par régression non-linéaire pour l'adsorption de violet cristal

Echantillon	T (°C)	Q <sub>eexp</sub> (mg/g)	M (mg/g)	β	K <sub>RP</sub> (L/mg)	R <sup>2</sup>	E <sub>rm</sub> (%)
H600-0N	25	104,3	167,1	1,248	0,012	0,964	9,7
	40	98	99,3	0,993	0,035	0,972	4,7
	55	82,1	83,4	0,991	0,037	0,965	5,7
H600-0,5N	25	194,5	202,5	0,998	0,093	0,984	9,5
	40	152,9	116,7	0,912	0,101	0,990	4,4
	55	131,0	37,8	0,738	0,394	0,967	7,6
H600-3N	25	158,4	77,6	0,831	0,297	0,984	4,7
	40	135,3	132,3	0,967	0,049	0,992	4,0
	55	115,0	92,3	0,905	0,053	0,962	8,7
H600-5N	25	145,5	65,3	0,821	0,348	0,976	7,8
	40	123,8	136,5	1,016	0,036	0,973	6,4
	55	104,0	113,0	0,982	0,022	0,985	5,9

Les résultats obtenus (tableau III.7) montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson, étant donné que les coefficients de détermination R<sup>2</sup> sont tous supérieurs à 0,99. Ce ci est en accord avec les travaux de Malarvizhi et Ho, relatifs à l'adsorption du violet cristal par charbon actif [43].

Ce modèle suggère qu'il existe une hétérogénéité dans la surface du matériau ou dans les pores qui pourrait influencer l'adsorption du violet cristal [44].

En effet, les valeurs du paramètre  $\beta$  sont inférieures à 1. A 25 °C,  $\beta$  décroît en fonction du traitement acide. La plus petite valeur est attribuée à H600-5N. Ce résultat montre que ce dernier est le plus hétérogène. La variation du paramètre  $\beta$  pourrait s'expliquer par la variation du nombre de sites actifs due au traitement chimique. L'hétérogénéité pourrait également être influencée par de nombreux facteurs tels que la distribution des sites actifs, les défauts cristallographiques ... [45]. En comparant l'erreur relative moyenne calculée par ce modèle et celui de Langmuir, on constate que ce modèle convient le mieux vu les faibles valeurs obtenues. L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Redlich-Peterson semble le mieux adéquat par rapport à celle de Langmuir. Le modèle de Redlich-Peterson est la combinaison de ceux de Langmuir et Freundlich. Il s'approche de ce dernier à concentration élevée et est en accord avec Langmuir aux faibles concentrations [46]. A cause de sa diversité, ce modèle peut être aussi bien appliqué pour les systèmes hétérogènes que les systèmes homogènes [47].

### III.8. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ , de l'enthalpie,  $\Delta H$ , et de l'entropie,  $\Delta S$ , 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 [48-49] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  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:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad \text{(III.18)}$$

Où

$K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H$ : Enthalpie (Joule/mole)

$\Delta S$ : 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:

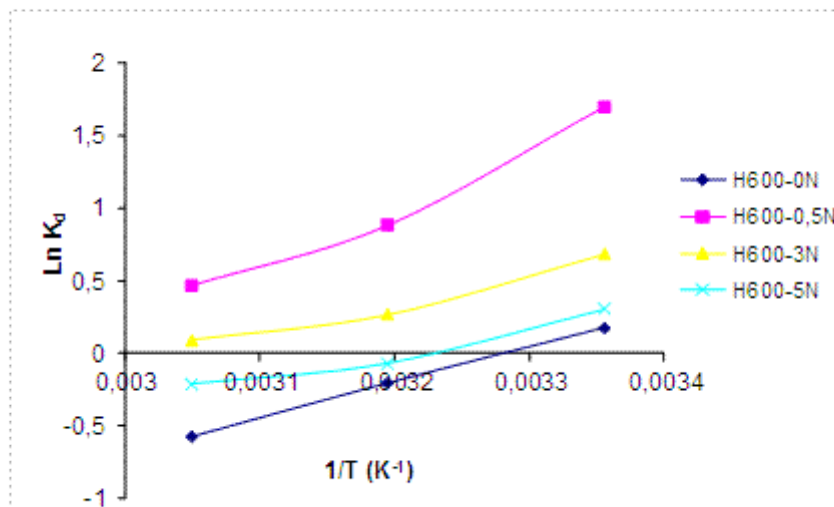
$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{III.19})$$

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

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G$ :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{III.20})$$

Le tracé de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure III.15.



**Figure III.15:** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$

Le tableau III.8 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir des tracés obtenus pour les halloysites modifiées thermiquement et chimiquement.

Tableau III.8: Grandeurs thermodynamiques

Echantillon	$\Delta H$ (kJ/mole)	$\Delta S$ (kJ/mole.K)	$\Delta G$ (kJ/mole)				
			25°C	40°C	55°C	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
H600-0N	-20,42	-0,067	-0,454	0,541	1,556	0,999	Y=2454X-8,055
H600-0,5N	-33,59	-0,099	-4,088	-2,603	-1,118	0,975	Y=4037X-11,90
H600-3N	-16,06	-0,0485	-1,607	-0,880	-0,152	0,957	Y=1930X-5,829
H600-5N	-13,99	-0,0447	-0,6694	0,001	0,6716	0,950	Y=1682X-5,376

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] [50]. Les valeurs négatives de l'énergie libre,  $\Delta G$ , impliquent la spontanéité et la faisabilité du processus de physisorption [51]. L'énergie libre diminue avec la température, ce qui a pour conséquence de diminuer le caractère spontané du processus de fixation de violet cristal et de réduire la quantité adsorbée.

A une température donnée, l'énergie libre diminue selon la séquence :

$$H600-0N > H600-5N > H6003-N > H600-0,5N$$

Les valeurs  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont négatives dans l'ensemble, ce qui est en accord avec les travaux de Rytwo et Ruiz-Hitzky [48], relatifs à la fixation de violet cristal sur la montmorillonite de Wyoming. Elles montrent également la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation du violet cristal 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.7 compare la quantité maximale adsorbée par H600-0,5N avec d'autres adsorbants.

**Tableau III.7:** Capacité de fixation de violet cristal par différents adsorbants

Adsorbants	Q <sub>m</sub> (mg/g)	Référence
Charbon de noix de coco activé par H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	85,84	[52]
Charbon de noix de coco activé par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60,42	[52]
Carbone de fibre de jute	27,99	[17]
Cendres de bagasse	26,25	[53]
Sepiolite	2,69	[54]
Kaolin	47,27	[22]
Zeotype MCM-22	48,96	[55]
Palygorskite	57,8	[56]
Charbon actif à base de résidu d'abricot	58	[57]
Polymère	12,9	[58]
H-DMSO(1)	94	[59]
MCM-41	236,64	[60]
H600-0,5N	204	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 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 grande échelle.

### III.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la récupération de violet cristal par des halloysites modifiées thermiquement et chimiquement. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 591 nm. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1 g/L, pH de la solution: 5 et un temps de contact à l'équilibre: 2 heures.

Les argiles modifiées, en général, sont connues pour leurs propriétés adsorptives fortes importantes. Dans ce contexte, nous avons utilisé les solides obtenus suite à la modification thermique et chimique afin d'éliminer le violet cristal. Ce dernier fait partie de la classe des colorants cationiques ou basiques connus comme étant des substances très toxiques et difficiles à éliminer par les méthodes conventionnelles.

L'étude cinétique a montré que l'adsorption était rapide au cours des 10 premières minutes de temps de contact, suivie par un palier indiquant l'équilibre. Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Boyd. Les résultats obtenus montrent que le modèle de pseudo-second ordre s'applique parfaitement. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Par ailleurs, l'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît avec le traitement chimique des halloysites calcinées à 600°C. Elle est ainsi 4,5 fois plus grande pour H600-0,5N que pour l'halloysite non attaquée à 25°C. L'augmentation de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, d'autres mécanismes pourraient intervenir, la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également. Résultat confirmé par les valeurs des paramètres de Boyd obtenues.

Les isothermes d'adsorption sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de température 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 du violet cristal par les halloysites modifiées évolue selon la séquence suivante:



Le processus d'adsorption s'expliquerait par des interactions de type attraction électrostatique entre les espèces cationiques dues au violet cristal et des groupements  $\text{SO}^-$  associés à la surface des solides halloysitiques. L'adsorption étant réalisée à  $\text{pH} = 5$  où la surface de l'halloysite est chargée négativement.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est révélé le plus efficace par rapport à celle de Langmuir. Par ailleurs, l'application du modèle de

Redlich-Peterson a montré que ce dernier convient le mieux dans le cas de l'adsorption du violet cristal vu les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne. Ce dernier est un modèle à trois paramètres nécessitant la régression non linéaire. Il tient en compte l'hétérogénéité de la surface qui représente un paramètre parmi tant d'autres, influençant le processus d'adsorption.

La capacité d'adsorption maximale calculée est supérieure à celles reportées dans la littérature pour le même colorant avec divers adsorbants, avec une valeur de 204 mg/g. Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, exothermique et spontané du processus de fixation de violet cristal. La spontanéité de l'interaction diminue toutefois avec la température. Sa rétention sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. Nigam, I.M. Banat, D. Singh, R. Marchant, *Process Biochem.* 31 (1996) 435-442.
- [2] Y. Xu, R.E. Lebrun, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 2501-2519.
- [3] E. Balanosky, F. Herrera, A. Lopez, J. Kiwi, *Water Res.* 34 (2000) 582-596.
- [4] A.H. Konswa, *Desalination* 158 (2003) 233-240.
- [5] Y. Yang, D.T. Wyatt, M. Bahorskhky, *Text. Chem.* 30 (1998) 27-35.
- [6] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, *Bioresour. Technol.* 77 (2001) 247-255.
- [7] V.K. Garg, R. Gupta, A.B. Yadav, R. Kumar, *Bioresour. Technol.* 89 (2003) 121-124.
- [8] V.J.P. Poots, G. McKay, J.J. Healy, *Water Res.* 10 (1976) 1067-1070.
- [9] H.M. Asfour, O.A. Fadali, M.M. Nassar, M.S. El-Geundi, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 35A (1985) 21-27.
- [10] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli, *Water Res.* 21 (1987) 375-377.
- [11] M. El-Geundi, M.M. Nassar, *Water Res.* 25 (1987) 271-273.
- [12] C. Namasivayan, N. Kanchana, R.T. Yamuna, *Waste Manage.* 13 (1993) 89-95.
- [13] S. Veli, B. Alyüs, *J. Hazard. Mater.* 149 (2007) 226-233.
- [14] Y.S. Choi, J.H. Cho. *Environ. Technol.*, 17 (1996) 1169-1180.
- [15] S.H. Lee, D.I. Song, Y.X. Jeon. *Environ. Technol*, 22 (2001) 247-254.
- [16] Z. Bouberka. A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, Z. Derriche. *Chemical Engineering Journal.* 36 (2008) 295-308.
- [17] K. Porkodi, K. Vasanth Kumar, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 311-327.
- [18] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, P.G. Radhakrishnan, *Applied Clay Science* 43 (2009) 336-342.
- [19] M. Alkan, B. Kalay, M. Dogan, O. Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 867-876.
- [20] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [21] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et

- caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [22] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
- [23] G. Bayramoglu, B. Altintas, M. Yakup Arica, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 339–346.
- [24] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24 (1898) 1-39.
- [25] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [26] P. Janoš, V. Šmídová, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005) 19–27.
- [27] E. Eren, B. Afsin, Removal of basic dye using raw and acid activated bentonite samples, *Journal of Hazardous Materials* 166 (2009) 830–835.
- [28] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 28-32.
- [29] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [30] G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, *Water, Air, Soil Pollut.* 36 (1987) 381-390.
- [31] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, *Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2336-2848.
- [32] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337.
- [33] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 465-472.
- [34] G. Crini, P.M. Badot, Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Prog. Polym. Sci.* 33 (2008) 399–447.
- [35] Y.S. Ho, G. McKay, *Can. J. Chem. Eng.* 76 (1998) 822.
- [36] G. McKay, S.J. Allen, I.F. McConvey, *J. Colloid Interface Sci.* 323 (1981) 323.
- [37] S.J. Allen, G. McKay, *Can. J. Chem. Eng.* 58 (1980) 521.
- [38] S.K. Khare, K.K. Panday, R.M. Srivastava, V.N. Singh, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 38 (1987) 99.
- [39] E. Eren, Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1355–1363.
- [40] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.

- [41] E. Eren, B. Afsin, Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated bentonite surfaces, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 220-225.
- [42] S. Jain, R.V. Jayaram, *Desalination* 250 (2010) 921–927.
- [43] R. Malarvizhi, Y.S. Ho, The influence of pH and the structure of the dye molecules on adsorption isotherm modeling using activated carbon, *Desalination* 264 (2010) 97–101.
- [44] Shaobin Wang, Y. Boyjoo, A. Choueib, A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods, *Chemosphere* xxx (2005) xxx–xxx.
- [45] S. Mellouk , A. Belhakem , K. Marouf-Khelifa , J. Schott , A. Khelifa, Cu(II) adsorption by halloysites intercalated with sodium acetate, *Journal of Colloid and Interface Science* 360 (2011) 716–724.
- [46] SY. Suen A comparison of isotherm and kinetic models for binary solute adsorption to affinity membranes, *J. Chem. Tech. Biotech.* 65 (1996) 249–57.
- [47] Y.C. Wong, Y.S. Szeto, W.H. Cheung, G. McKay, Adsorption of acid dyes on chitosan equilibrium isotherm analyses, *Process Biochemistry* 39 (2004) 693–702.
- [48] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [49] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 588.
- [50] M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood Ltd., 1981.
- [51] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, Dipika Kaur, V.K. Gupta, Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *Journal of Colloid and Interface Science* 343 (2010) 463–473.
- [52] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, C.V. Subburaam, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 800–806.
- [53] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, *Dyes Pigm.* 69 (2006) 210–223.
- [54] Y. Ozdemir, M. Dogan, M. Alkan, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 419–427.
- [55] S. Wang, H. Li, L. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 71–78.
- [56] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, R. Al-Hanai, *Desalination* 214 (2007) 327–342.

- [57] C.A. Basar, J. Hazard. Mater. 135 (2006) 232–241.
- [58] S. Chakraborty, S. De, S. Das Gupta, J.K. Basu, Chemosphere 58 (2005) 1079–1086.
- [59] N. Mahrez, Elaboration, valorisation des matériaux locaux et applications dans le traitement des effluents liquides, Mémoire de Magister, Université de Mostaganem (2010).
- [60] C.K. Lee, S-S. Liu, L-C. Juang, C-C. Wang, K-S. Lin, M-D. Lyu, Application of MCM-41 for dyes removal from wastewater, J. Hazard. Mater. 147 (2007) 997–1005.

## SOMMAIRE DU CHAPITRE IV

<b>Chapitre IV .....</b>	<b>132</b>
<b>ETUDE DE L'HYDROPHOBICITE DES ARGILES MODIFIEES.....</b>	<b>132</b>
<b>IV.1. INTRODUCTION.....</b>	<b>132</b>
<b>IV.2. FACTEURS INFLUENÇANT L'HYDROPHOBICITÉ .....</b>	<b>133</b>
<b>IV.2.1. Effet de la structure.....</b>	<b>133</b>
<b>IV.2.2. Influence du rapport Si/Al .....</b>	<b>133</b>
<b>IV.2.3. Effet de la taille des cristallites.....</b>	<b>134</b>
<b>IV.2.4. Effet du cation compensateur.....</b>	<b>134</b>
<b>IV.2.5. Influence des espèces aluminiques extra-réseau et des défauts.....</b>	<b>134</b>
<b>IV.2.6. Applications des matériaux poreux hydrophobes .....</b>	<b>135</b>
<b>IV.3. MESURES QUANTITATIVES DE L'HYDROPHOBICITÉ.....</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.1. Méthode de Rieckert .....</b>	<b>135</b>
<b>IV.3.2. Méthode d'Anderson et Klinowski.....</b>	<b>136</b>
<b>IV.3.3. Méthode d'Olson .....</b>	<b>137</b>
<b>IV.3.4. Méthode de Giaya .....</b>	<b>137</b>
<b>IV.3.5. Méthode de Weitkamp.....</b>	<b>138</b>
<b>IV.4. QUANTIFICATION DE L'HYDROPHOBICITE DE WEITKAMP.....</b>	<b>141</b>
<b>IV.4.1. Adsorption en mode statique.....</b>	<b>141</b>
IV.4.1.1. Description de l'appareillage.....	141
IV.4.1.2. Conduite d'une mesure.....	143
IV.4.1.3. Isothermes d'adsorption monogaz d'eau et de toluène.....	144
IV.4.1.3.1. Introduction .....	144
IV.4.1.3.2. Isothermes d'eau et de toluène (mode statique).....	144
IV.4.1.3.3. Mesure de la capacité d'adsorption et détermination de $HI_{\text{statique}}$ .....	147
<b>IV.4.2. Adsorption en mode dynamique: adsorption compétitive .....</b>	<b>148</b>
IV.4.2.1. Montage expérimental .....	148
IV.4.2.2. Description du système d'analyse.....	150
IV.4.2.3. Conduite d'une mesure.....	150
IV.4.2.4. Détermination de HI selon Weitkamp.....	152
IV.4.2.5. Courbes de perçage de coadsorption d'eau et de toluène .....	152
IV.4.2.6. Mesure des capacités d'adsorption et détermination de HI .....	154

<b>IV.4.3. Comparaison des résultats entre modes statique et dynamique.....</b>	<b>156</b>
<b>IV.5. CONCLUSION.....</b>	<b>158</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>160</b>

## Chapitre IV

### ETUDE DE L'HYDROPHOBICITE DES ARGILES MODIFIEES

#### IV.1. INTRODUCTION

Les solides mésoporeux à base de silice sont utilisés dans différents domaines. Ils doivent leur application à leurs propriétés structurale, texturale et morphologique. A titre d'illustration, leurs utilisations industrielles en tant qu'adsorbants de polluants organiques privilégient l'usage de solides capables de fixer sélectivement un composé organique en milieu aqueux (phase liquide) ou humide (phase gazeuse). Dans ce cas, l'eau s'avère être un élément gênant, de sorte que disposer de matériaux hydrophobes devient indispensable, notamment pour des composés organiques volatils (COV). L'adsorption de ces composés s'effectue, généralement, en présence d'eau, d'où l'intérêt de favoriser leur rétention par rapport à celle de l'eau. Il est donc indispensable de quantifier le degré d'hydrophobicité des solides utilisés lors des opérations d'adsorption, afin de moduler leurs propriétés hydrophobe-hydrophile.

L'hydrophobicité est défini comme étant la faible attirance entre un matériau et des molécules polaires, en général, et des molécules d'eau, en particulier. A l'inverse, l'hydrophilicité traduit la grande affinité des matériaux pour des molécules polaires, à l'instar de celles d'eau.

Le caractère hydrophobe est fonction d'un certain nombre de facteurs, comme nous le verrons par la suite. Il dépend, entre autres, de la teneur en silice [1-2]. L'augmentation du rapport Si/Al peut être obtenue par désalumination du matériau via une attaque chimique.

Le but de cette étude porte sur la détermination de l'indice d'hydrophobicité de nos solides halloysitiques. Rappelons que ces derniers ont été calcinés à 600 °C et traités par HCl, à différentes concentrations. Ils ont subi, ainsi, une déshydroxylation suivie par une désalumination (§.II.3.1.), de sorte que leur caractère hydrophobe se trouve vraisemblablement renforcé. L'étude bibliographique ne mentionne aucun travail ayant trait à l'hydrophobicité des argiles de type 1 :1 modifiées. En contrepartie, il existe une littérature abondante relative à différentes zéolithes.

### IV.2. FACTEURS INFLUENÇANT L'HYDROPHOBICITÉ

L'hydrophobicité est liée à la chimie du matériau, à savoir la composition chimique, la taille et le volume des pores. Vu le manque de données sur l'hydrophobicité des argiles, nous allons nous baser sur celles concernant les zéolithes. Ce sont des aluminosilicates cristallisés microporeux, considérés généralement comme des solides très hydrophiles. Rappelons que les argiles ont une structure apparentée aux zéolithes.

#### IV.2.1. Effet de la structure

Le volume poreux du matériau, ainsi que la structure mono, bi, ou tridimensionnelle des canaux a une influence certaine sur l'hydrophobicité, lorsqu'on tient compte, à la fois, des interactions spécifiques (sites d'adsorption) et non spécifiques (condensation capillaire), dans la détermination de celle-ci. Ainsi, les zéolithes de type faujasite (FAU), ayant de larges pores, sont généralement hydrophiles. Elles ont une grande attirance pour l'eau et les molécules polaires qui se condensent facilement à l'intérieur d'un volume poreux important. Les zéolithes de la famille mordenite (MOR) possédant une structure monodimensionnelle, avec des poches latérales contenant 1/3 des sites acides, adsorbent les petites molécules polaires, comme l'eau [3]. Cette spécificité structurelle leur confère un caractère plutôt hydrophile.

#### IV.2.2. Influence du rapport Si/Al

L'un des paramètres les plus importants est le rapport Si/Al. La littérature fait état de nombreux exemples de corrélation entre le nombre d'atomes d'aluminium du réseau cristallin zéolithique et l'adsorption d'eau [4-5]. Pour une structure donnée, l'hydrophobicité augmente lorsque le nombre d'atomes d'aluminium diminue. Dans le cas de la zéolithe MOR, par exemple, Chen [4] a montré que l'hydrophobicité augmente avec le rapport Si/Al. En revanche, les zéolithes FAU ont une grande affinité pour les molécules d'eau. Cette affinité est due à leur nombre élevé d'atomes aluminium dans le réseau. Les zéolithes de type MFI adsorbent, en général, moins d'eau et de composés polaires. Elles contiennent moins d'atomes d'aluminium dans leur structure ( $\text{Si/Al} > 10$ ) [6].

La forte hydrophobicité constatée, dans le cas des rapports Si/Al élevés, est due aux faibles interactions de type Van Der Waals entre les molécules polaires et le matériau, tandis que la forte hydrophilicité des matériaux à bas rapport Si/Al s'explique par les fortes interactions électrostatiques entre l'adsorbable polaire et l'adsorbant [7].

Cette corrélation entre hydrophobicité et rapport Si/Al a été vérifiée pour l'ensemble des structures zéolithiques étudiées. Elle constituera une perspective importante à retenir et à vérifier pour nos argiles modifiées.

### IV.2.3. Effet de la taille des cristallites

La taille des cristallites est déterminante quant à la capacité d'adsorption d'eau, et, par conséquent, dans l'évaluation de l'hydrophobicité [8]. Pour les MFI, à l'instar de ZSM-5, les microcristaux de petits diamètres adsorbent plus d'eau que les gros cristaux de diamètre plus importants [9]. Cette différence est due à l'adsorption sur les groupes silanols terminaux qui sont présents sur la surface externe de la zéolithe. Plus les particules sont petites, plus il y a de silanols terminaux dans la structure. Les zéolithes à petites cristallites sont plus hydrophiles, à cause du nombre élevé de centres hydrophiles externes.

### IV.2.4. Effet du cation compensateur

Les atomes de valence n substitués, dans les couches octaédriques ou tétraédriques des argiles, par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ... Dans la famille des alcalins, l'hydrophilicité augmente du proton  $\text{H}^+$  à  $\text{Na}^+$ . Au-delà, elle décroît progressivement [10]. Pour les zéolithes, l'hydrophilicité augmente dans un premier temps avec la taille du cation, mais cet effet de la taille est ensuite contrecarré par la difficulté qu'ont les molécules d'eau à s'adsorber dans la zéolithe, compte tenu de l'encombrement stérique, résultant de la présence de cations encombrants tels que  $\text{K}^+$ .

Pour résumer, plus la taille du cation compensateur est importante, plus la zéolithe est hydrophile. Il existe, toutefois, un seuil de rayon ionique au-delà duquel la grande taille du cation de compensation entraîne une chute significative de l'affinité entre le matériau et les molécules d'eau, en raison de difficultés d'ordre stérique [10].

### IV.2.5. Influence des espèces aluminiques extra-réseau et des défauts

Divers traitements de modification sont appliqués sur les zéolithes, dans le but de diminuer le nombre d'atomes d'aluminium dans le réseau, et, ainsi, augmenter le rapport Si/Al. Ces traitements, même s'ils permettent d'extraire l'aluminium de la structure, ou du réseau zéolithique, entraînent également la création d'espèces aluminiques extra-réseau, de défauts de réseau et d'espèces amorphes. Les défauts constituent le plus souvent des « nids »

hydrophiles qui adsorbent les molécules d'eau et font baisser l'hydrophobicité des zéolithes [11-14].

La plupart des minéraux argileux présentent de nombreux défauts cristallins. Les argiles existent dans la nature sous des formes allant des très bien cristallisées à très désordonnées. Elles possèdent des espèces aluminiques extra-réseau. De plus, la quantité de ces espèces peut être augmentée par certains traitements post-synthèses, tels que la désalumination par traitement chimique, la calcination... Les espèces extra-réseau n'ont pas de formules chimiques clairement identifiées. Elles peuvent se présenter sous plusieurs formes, ioniques ou neutres, plus ou moins polymérisées :  $Al^{3+}$ ,  $AlO^+$ ,  $Al(OH)^{2+}$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO(OH)$ ,  $Al(OH)_3$  ou  $Al_2O_3$ . Ce sont des sites acides de Lewis, généralement hydrophiles, qui favorisent l'adsorption d'eau et influent sur l'hydrophobicité des argiles et/ou zéolithes.

### IV.2.6. Applications des matériaux poreux hydrophobes

Des matériaux hydrophobes, dotés d'un volume poreux important, à l'instar de certaines zéolithes, ont été utilisés dans divers domaines. A titre d'exemple, citons la séparation de métaux lourds en phase aqueuse [15], des isomères du dichlorobenzène, du xylène [16, 17], de MTBE, des micropolluants phénoliques ou chlorés, à partir des eaux usées [18, 19]; plus généralement, des composés organiques volatils (COV), halogénés, issus des effluents industriels [6,20]. Les zéolithes hydrophobes ont également été utilisées en catalyse, pour la dépollution des effluents gazeux et/ou liquides [21, 22, 23], ainsi qu'en chimie fine [24, 25]. Par ailleurs, des argiles modifiées chimiquement, via intercalation, ont servi à la récupération de composés volatils [26] et de gaz naturel [27].

## IV.3. MESURES QUANTITATIVES DE L'HYDROPHOBICITÉ

Malgré l'unanimité qui se dégage autour de la notion d'hydrophobicité, les méthodes expérimentales relatives à sa mesure sont sujettes à controverses. Au fil des productions scientifiques, de nombreux modèles de mesure quantitative ont été proposés, les uns tendant à combler les insuffisances supposées des autres. Nous allons, ainsi, passer en revue un certain nombre de ces méthodes:

### IV.3.1. Méthode de Rieckert

La première méthode date des années 70 et a été proposée par Rieckert [28]. Elle consiste à mesurer la pente à l'origine de l'isotherme d'adsorption d'eau. En effet, elle permet

d'évaluer la force d'interaction entre l'adsorbable et l'adsorbant. Plus elle est élevée, plus l'interaction entre l'eau et l'adsorbant est forte. Ainsi, une pente élevée caractérisera un solide hydrophile, alors qu'une faible pente caractérisera un matériau hydrophobe. A partir des différentes forces d'interactions, il est possible de classer les solides selon leur hydrophobicité relative. Cependant, cette méthode présente un inconvénient majeur: elle se base sur l'hypothèse que l'échantillon est parfaitement homogène. En effet, pour ce type d'échantillon, l'énergie d'interaction pour un très faible taux de remplissage des pores est représentative de l'énergie d'interaction, quelque soit le taux de remplissage des pores. Or, l'homogénéité est un cas idéal; les sites hydrophiles ne sont pas toujours distribués uniformément. De plus, l'hétérogénéité de ces sites peut se trouver renforcée si le matériau subit un traitement post-synthèse visant à le rendre hydrophobe. Cette méthode ne peut donc pas rendre compte de l'hydrophobicité de manière satisfaisante.

### IV.3.2. Méthode d'Anderson et Klinowski

Cette méthode, qui utilise la technique de l'analyse thermique différentielle et gravimétrique, ATD-ATG, se base, de même que la méthode de Rieckert, uniquement sur l'adsorption d'eau [7]. L'hydrophobicité,  $h$ , se définit comme le rapport de la masse d'eau perdue aux températures comprises entre 150 et 400 °C, et de la masse d'eau perdue aux températures supérieures à 400 °C. Les températures de 150 et 400 °C sont supposées rendre compte de celles où l'eau est, respectivement, très faiblement et très fortement adsorbée.

$$h = \frac{\text{masse d'eau perdue à T150-400}^\circ\text{C}}{\text{masse d'eau perdue à T}>400^\circ\text{C}} \quad (\text{IV.1})$$

Dans cette définition, la valeur de  $h = 0$  traduit une grande hydrophilicité, tandis que  $h = 1$  indique que le solide a atteint une hydrophobicité maximum.

Cette méthode gravimétrique présente, néanmoins, un certain nombre de limites. Selon une étude critique menée par Weitkamp [29], deux échantillons A et B possédant des valeurs  $h$  de 0,64 et 0,49, respectivement, montre une perte en eau, déterminée par ATG, plus importante pour le solide A. Ceci signifie que A, qui est capable d'adsorber une plus grande quantité d'eau, serait d'après Anderson et Klinowski le plus hydrophobe. Cette anomalie a également été relevée par Giaya et al. [19]. Cette méthode n'est donc pas satisfaisante pour la mesure de l'hydrophobicité des adsorbants.

### IV.3.3. Méthode d'Olson

Pour contourner la difficulté soulevée par le modèle de Rieckert, Olson a proposé une méthode d'évaluation de l'hydrophobicité, basée également sur l'adsorption d'eau, mais cette fois-ci par microgravimétrie. Olson et al. [8] ont, ainsi, proposé une méthode d'évaluation du « pourcentage d'hydrophobicité ». Pour une température et une pression partielle d'eau données, le « pourcentage d'hydrophobicité » est le rapport entre le volume poreux non occupé par l'eau et celui total du matériau, déterminé par adsorption d'hexane.

$$\% \text{ d'hydrophobicité} = \frac{\text{volume poreux non occupé par l'eau}}{\text{volume poreux total}} \quad (\text{IV.2})$$

La pression partielle, à laquelle est calculé le « pourcentage d'hydrophobicité », est choisie de sorte que le n-hexane remplisse la totalité du volume poreux. L'avantage de cette méthode est qu'elle tient compte du volume poreux du matériau, ce qui n'est pas le cas pour les méthodes précédentes.

### IV.3.4. Méthode de Giaya

Giaya et al. [19] ont aussi proposé une méthode d'évaluation de l'indice d'hydrophobicité sensiblement voisine de celle d'Olson. En effet, cette méthode prend en compte le volume occupé par l'eau, déterminé par ATG, mais le volume poreux total étant, cette fois-ci, évalué par physisorption d'azote à 77 K. L'hydrophobicité,  $H_i$  (hydrophobicity index), d'un solide est définie selon l'expression suivante:

$$H_i = \frac{\text{volume poreux total} - \text{volume d'eau désorbé à } T > 150}{\text{volume poreux total}} \quad (\text{IV.3})$$

Giaya ne précise pas la température maximale qu'il faut considérer. Cette température est importante car pour des surfaces comportant des groupements silanols, la perte de masse observée aux températures les plus hautes ne correspond plus à l'eau physisorbée mais à la déshydroxylation du solide [30].

Ces différentes méthodes ne font pas le lien entre l'hydrophobicité d'un matériau et sa capacité à adsorber préférentiellement un composé organique (organophilicité). C'est pourquoi, l'adsorption compétitive d'eau et de molécules organiques semble une méthode mieux adaptée à l'évaluation de l'hydrophobicité des matériaux.

#### IV.3.5. Méthode de Weitkamp

Weitkamp et al. ont été les premiers à mettre en œuvre un protocole expérimental, capable de traiter l'adsorption compétitive d'eau et de composés organiques, en vue de déterminer un indice d'hydrophobicité [29, 31]. Les premières études ont porté sur l'adsorption d'eau et de toluène. Ainsi, un indice d'hydrophobicité, HI, a été défini selon l'expression suivante :

$$HI = \frac{X_{\text{toluène}}}{X_{\text{eau}}} \quad (IV.4)$$

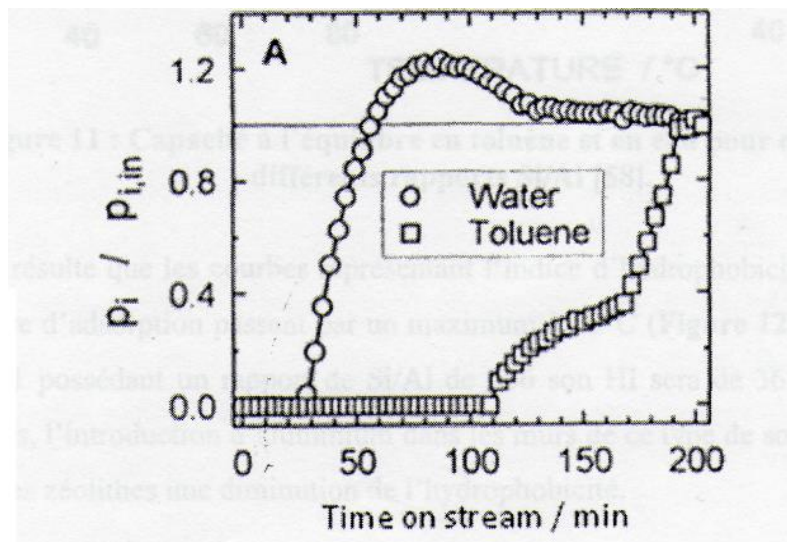
$X_{\text{toluène}}$  représente la masse de toluène adsorbée par gramme d'adsorbant et,  $X_{\text{eau}}$ , la masse d'eau adsorbée par gramme d'adsorbant, à une température donnée.

Des molécules organiques autres que le toluène peuvent également être utilisées, pour la détermination de l'indice d'hydrophobicité; ce sont, par exemple, le n-octane, le n-nonane, le n-hexane ou le p-xylène [14]; on obtient alors des indices d'hydrophobicité modifiés HI\*, HI\*\*, HI\*\*\*, etc. Les valeurs de cet indice, pour une température et un adsorbant donnés, dépendront de la nature de l'hydrocarbure utilisé [29]. Néanmoins, les conclusions sur les propriétés hydrophiles/hydrophobes de séries d'échantillons restent les mêmes et ce quelque soit le choix de l'hydrocarbure [14]. Lors du choix de l'hydrocarbure, il est important de considérer son encombrement stérique. La molécule organique doit pouvoir pénétrer sans contrainte dans l'ensemble du volume poreux du solide. L'indice d'hydrophobicité dépend, à la fois, de l'adsorption d'eau, du composé organique et de la nature de ce dernier. Ainsi, la capacité obtenue lors de l'adsorption compétitive ne sera influencée que par l'affinité de l'hydrocarbure vis-à-vis du solide. Un deuxième facteur important à considérer est la pression de vapeur saturante de l'hydrocarbure, à la température d'adsorption, comparée à celle de l'eau (Tableau IV.1). Ce facteur va fixer les proportions eau/hydrocarbure dans le mélange. Pour l'étude de matériaux hydrophiles, le choix d'une sonde organique avec pression de vapeur plus élevée que celle de l'eau semble plus judicieux. En effet, l'enrichissement du mélange eau/hydrocarbure en hydrocarbure permettra de mieux mettre en évidence les propriétés organophiles de ce type de matériaux.

**Tableau IV.1:** Pressions de vapeur saturante et diamètres cinétiques des différents adsorbables.

Adsorbable	Pression de vapeur saturante à 20 °C (kPa)	Diamètre cinétique (nm)
Eau	2,34	0,27
Toluène	2,91	0,43
n-octane	1,23	0,43
n-nonane	0,39	0,43
p-xylène	0,82	0,67
Méthylcyclohexane	4,78	0,60

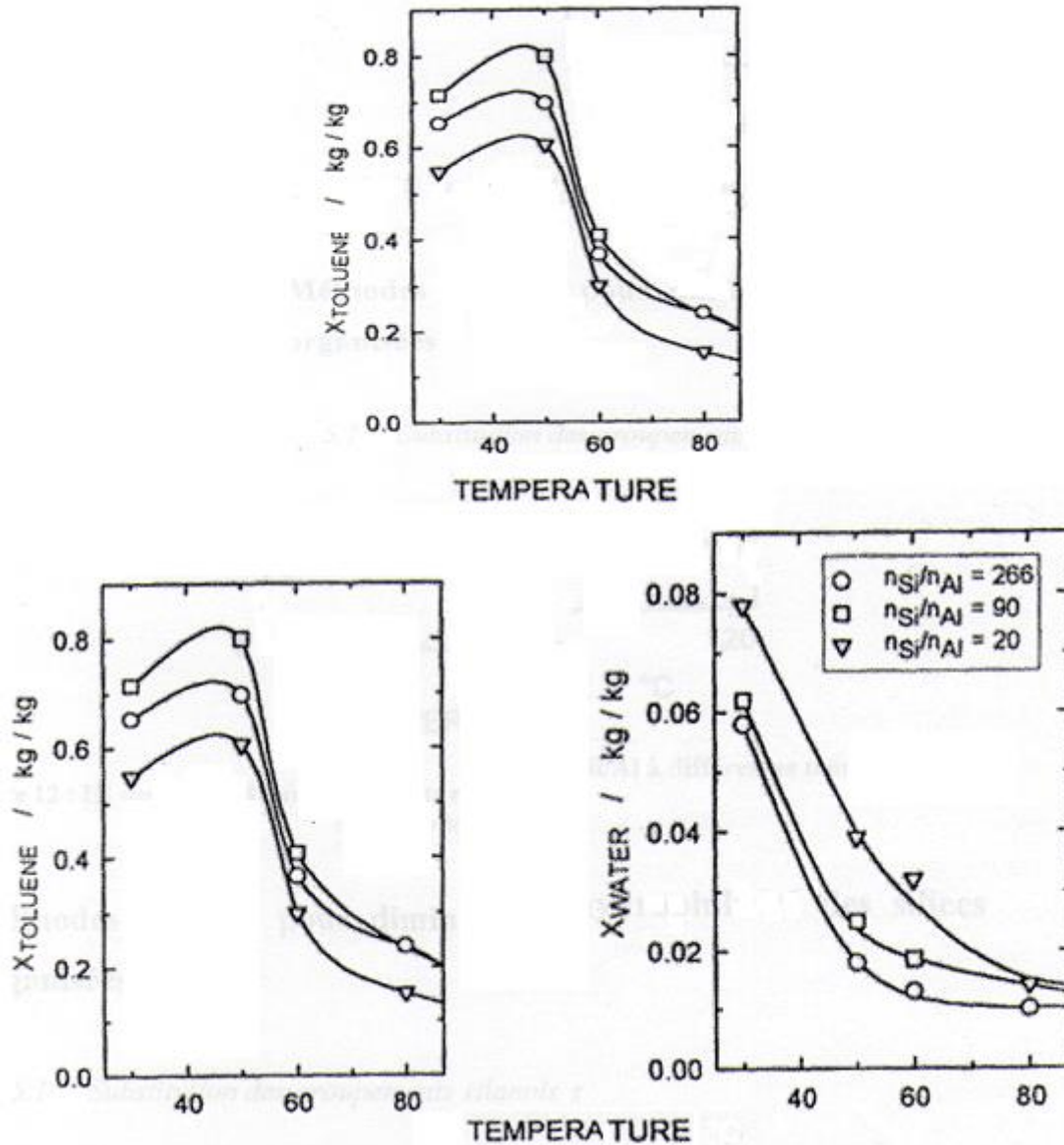
Cette méthode a été utilisée pour évaluer l'hydrophobicité des zéolithes [8, 19, 29-33], des charbons actifs [14], des silices et aluminosilicates mésoporeux, de type Si-MCM-41 ou Al-MCM-41 [34, 35]. D'après les courbes de perçage obtenues par Glaser et al. [35], ces MCM-41 siliciques sont des matériaux hydrophobes. Les courbes de perçage (Figure IV.1) représentant l'adsorption compétitive eau/toluène sont représentatives de matériaux hydrophobes. En effet, l'eau est désorbée au profit du toluène. De plus, les molécules de toluène, adsorbées au sein du volume poreux, sont suffisamment nombreuses pour faire apparaître la condensation capillaire dans les mésopores, au bout de 170 minutes.



**Figure IV.1:** Courbes de perçage d'adsorption compétitive de toluène/eau sur MCM-41 (Si/Al=266) avec  $m_{ads}=0,90$  g et  $T_{ads}=50$  °C [35].

Weitkamp a également montré [35] que l'indice d'hydrophobicité pouvait fortement être influencé par la température d'adsorption. Il a été observé que la variation de la température modifie non seulement les capacités d'adsorption en eau et en toluène (Figure IV.2), mais

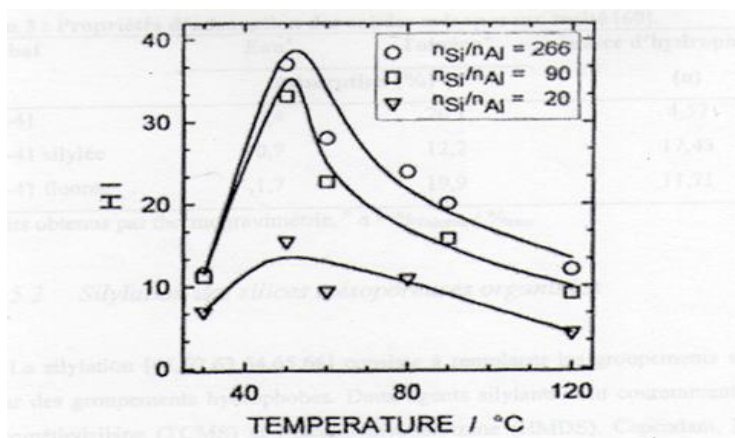
aussi les proportions relatives des deux composés adsorbés. En effet, la capacité de fixation du toluène sur la MCM-41 présente un maximum vers 50 °C alors que celle de l'eau, décroît à partir de 20 °C.



**Figure IV.2:** Capacité d'adsorption à l'équilibre en toluène et en eau pour des MCM-41 en fonction du rapport Si/Al [35].

Il en résulte que les courbes représentant l'indice d'hydrophobicité, HI, en fonction de la température d'adsorption passent par un maximum à 50 °C (Figure IV.3). Par exemple, pour une MCM-41 possédant un rapport Si/Al de 266, son HI sera de 36 à 50 °C, contre 11

à 30 °C. De plus, l'introduction d'aluminium dans les parois de ce type de solide entraîne, comme dans le cas des zéolithes, une diminution de l'hydrophobicité.



**Figure IV.3:** HI des MCM-41 pour différents rapports Si/Al, en fonction de la température [35].

### IV.4. QUANTIFICATION DE L'HYDROPHOBICITE DE WEITKAMP

La mesure quantitative de l'hydrophobicité a été réalisée, d'après Weitkamp, par l'intermédiaire de deux méthodes:

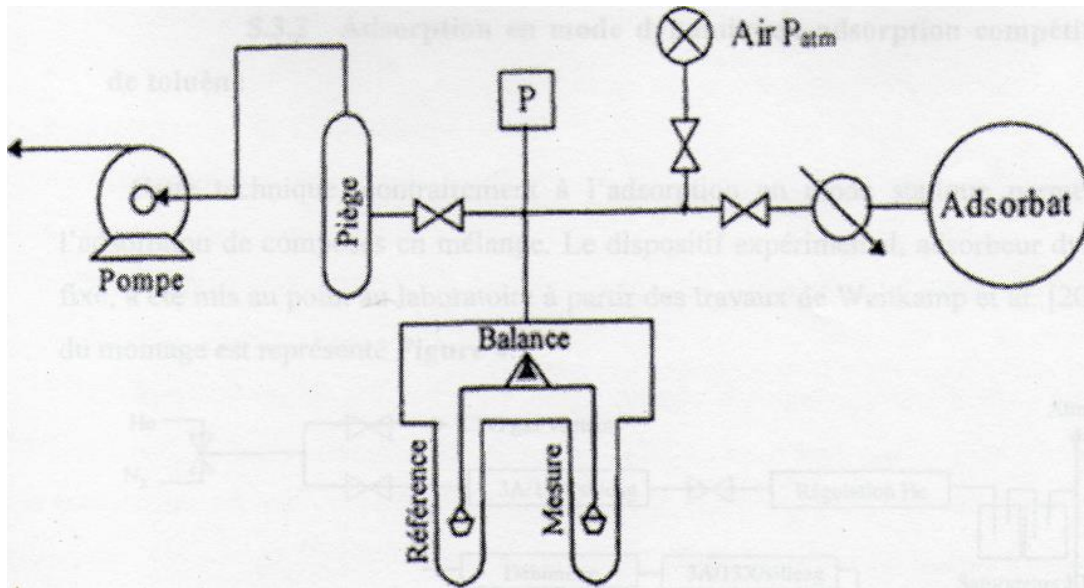
- 1- Adsorption en mode statique: isotherme d'adsorption monogaz;
- 2- Adsorption en mode dynamique: adsorption compétitive d'eau et de toluène.

Ces deux méthodes ont permis l'évaluation de l'indice d'hydrophobicité  $HI_{\text{statique}}$  à partir des isothermes d'adsorption d'eau et de toluène, en mode statique, et de l'indice d'hydrophobicité HI, selon Weitkamp, à partir des courbes de perçage issues de l'adsorption compétitive eau-toluène.

#### IV.4.1. Adsorption en mode statique

##### IV.4.1.1. Description de l'appareillage

La technique microgravimétrique a été utilisée afin de déterminer les isothermes relatives à l'eau et au toluène. L'appareillage mis en œuvre est une microbalance (balance thermogravimétrique) à compensation électromagnétique, de type SETARAM, couplée à un ordinateur (Figures IV.4a-b). La précision de la balance est de 0,0001 mg.



**Figure IV.4a:** Schéma de la microbalance



**Figure IV.4b:** Montage de la microbalance

La balance est constituée d'un fléau supportant deux nacelles en verre plongeant chacune dans un tube de laboratoire. Le fléau repose sur un ruban de torsion surmonté d'une

tige. Le déséquilibre du fléau est repéré par un dispositif optique. Il est alors compensé par un champ électromagnétique créé par un courant de compensation, circulant à l'intérieur de bobines en cuivre, dont l'intensité est proportionnelle à la prise de masse. La balance est connectée à un système de pompage, permettant d'établir un vide primaire puis un vide secondaire dans l'ensemble de l'enceinte, et à un ballon contenant l'adsorbable liquide. Ce dernier est préalablement dégazé sous vide à 77 K. Deux capteurs de pression, avec une gamme de 0 à 10 mbar pour le premier et de 0 à 100 mbar pour le deuxième, ont été utilisés pour déterminer les pressions d'équilibre des points de l'isotherme.

### IV.4.1.2. Conduite d'une mesure

L'expérience est réalisée à partir d'une masse de 15 à 20 mg d'échantillon tamisé (0,2-0,4 mm) afin d'obtenir des agrégats qui vont faciliter sa mise sous vide. L'échantillon est prétraité, sous vide secondaire ( $10^{-5}$  mbar) à 350 °C, pendant 12 heures. La rampe de température est fixée à 6 °C min<sup>-1</sup>. Après activation, l'échantillon est amené à la température d'adsorption. Le vide secondaire fermé, des doses successives d'adsorbable (faibles quantités de vapeurs d'adsorbable) sont introduites dans la balance. Pour chaque dose, la prise de masse en fonction du temps est suivie par ordinateur, ce qui permet de vérifier l'obtention de l'équilibre thermodynamique (dérivée du signal nulle); la pression et la masse sont notées. Les isothermes d'adsorption sont obtenues en reportant la quantité de matière adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. Nous procédons ainsi par incréments de pression jusqu'à ce qu'une large gamme de pressions relatives soit couverte.

Les propriétés physico-chimiques de l'eau et du toluène sont regroupées dans le tableau IV.2. Les adsorbables utilisés sont l'eau distillée et le toluène fourni par Fluka (99,99 % de pureté). Leur diamètre cinétique a été déterminé par modélisation moléculaire.

**Tableau IV.2:** Propriétés physico-chimiques des adsorbables [36].

	Eau	Toluène
Formule chimique	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub>
Masse molaire (g/mol), M	18	92
Masse volumique à 293 K (g/cm <sup>3</sup> ), ρ	0,997	0,866
Diamètre cinétique (nm), σ	0,265	0,59
Aire (nm <sup>2</sup> ),	0,113	0,299
Pression de vapeur saturante à 293 K	23	29

### IV.4.1.3. Isothermes d'adsorption monogaz d'eau et de toluène

#### IV.4.1.3.1. Introduction

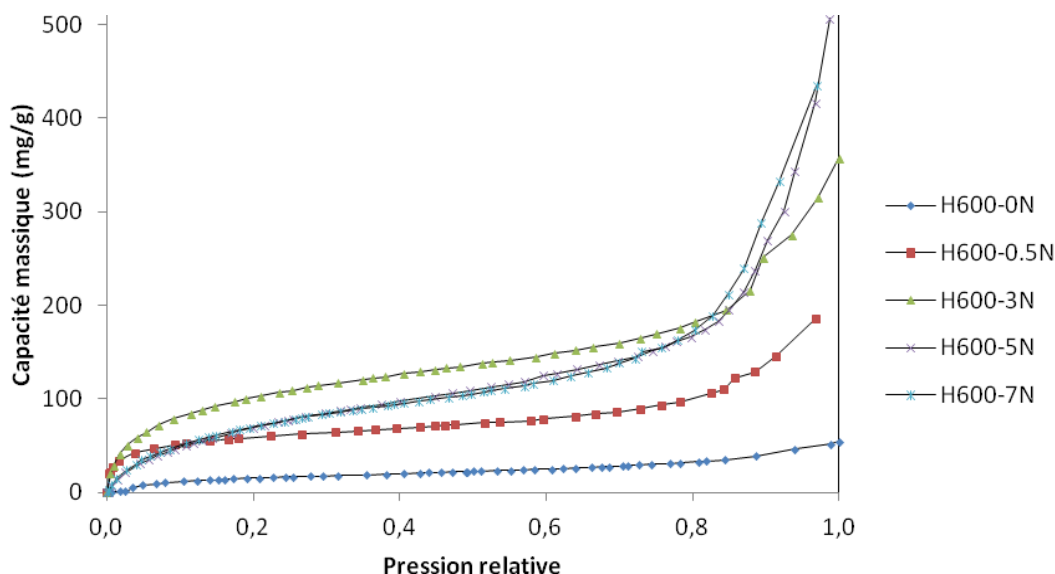
L'hydrophobicité d'un solide peut être évaluée d'une manière qualitative suivant l'allure des isothermes d'adsorption d'eau [37], d'après le classement qualitatif de l'IUPAC. Dans le domaine des faibles pressions relatives, les forces d'interactions adsorbable/adsorbant sont responsables de l'inclinaison plus ou moins importante de la pente, laquelle est plus importante. Pour les valeurs de  $P/P_0$  élevées, la capacité au palier rend davantage compte du volume accessible à l'adsorbable.

L'hydrophobicité peut également être évaluée d'une manière quantitative, tel que conçu par Weitkamp et al. [8, 19, 29-31], dans les années 90. Jusqu'à aujourd'hui, elle demeure la meilleure méthode d'évaluation de l'hydrophobicité, car elle met en jeu l'adsorption simultanée, en mode dynamique, de l'eau en compétition avec un composé organophile, le toluène. L'indice d'hydrophobicité, HI, est obtenu à partir du rapport de  $X_{\text{toluène}}$ , capacité d'adsorption massique de toluène par gramme de solide, sur  $X_{\text{eau}}$ , capacité massique d'eau adsorbée par gramme de solide. Cet indice peut être adapté à l'étude de l'adsorption monogaz d'eau et de toluène, en conditions statiques (microgravimétrie). Il sera noté, par convention,  $HI_{\text{statique}}$  [1, 33, 38].

Dans cette partie, nous évaluerons quantitativement l'indice d'hydrophobicité des argiles modifiées par deux techniques différentes: l'adsorption monogaz d'eau et de toluène par microgravimétrie,  $HI_{\text{statique}}$ , et l'adsorption compétitive d'eau et de toluène en conditions dynamiques, HI de Weitkamp, afin d'établir un classement de ces argiles selon leurs indices d'hydrophobicité, et, par la même occasion, étudier l'effet de la compétition sur les valeurs de ces indices.

#### IV.4.1.3.2. Isothermes d'eau et de toluène (mode statique)

Les isothermes d'adsorption d'eau, obtenues à température ambiante, par rapport à l'ensemble de nos solides halloysitiques, sont représentées sur la figure IV.5.

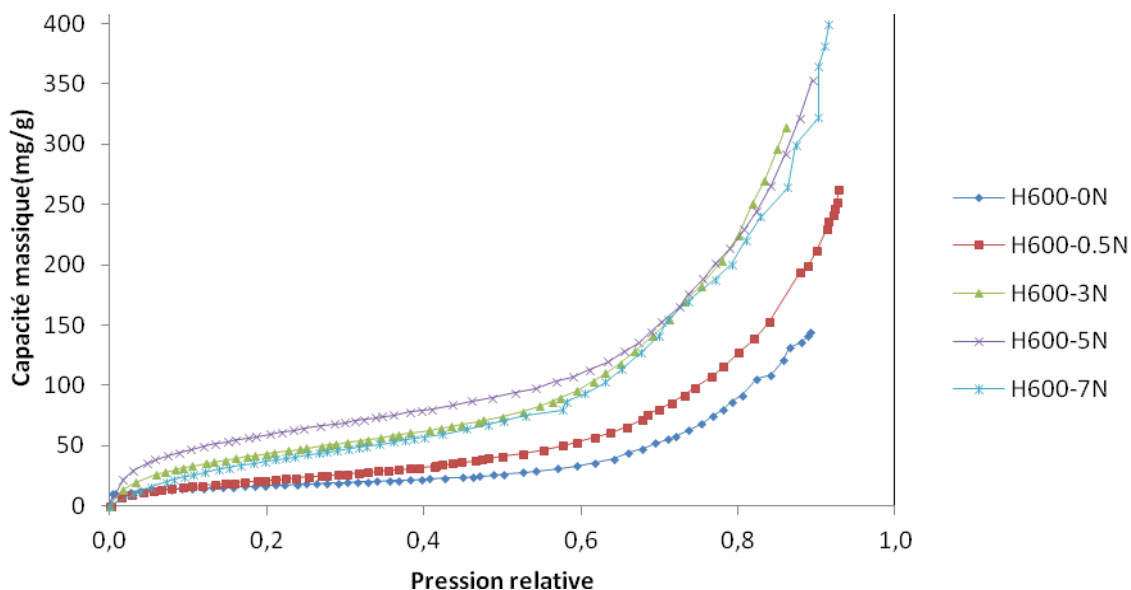


**Figure IV.5:** Isothermes d'adsorption d'eau sur les argiles modifiées.

L'allure des isothermes d'adsorption d'eau est similaire pour l'ensemble des échantillons. D'après le classement qualitatif de l'IUPAC [37], les isothermes obtenues sont de type II, caractérisées par une adsorption importante (monocouche) dans la microporosité aux faibles valeurs de pressions relatives. Les quantités d'eau adsorbées augmentent ensuite régulièrement avec la pression relative, mettant en évidence une adsorption multicouche dans les mésopores, aux valeurs intermédiaires de  $P/P_0$ . Enfin, une condensation capillaire intergranulaire se traduit par une forte augmentation des capacités d'adsorption, aux valeurs élevées de  $P/P_0$ . La capacité en eau augmente en fonction du traitement acide, jusqu'à 3 N, puis on remarque une légère diminution pour les argiles H600-5N et H600-7N, lesquelles ont des allures presque confondues.

L'échantillon H600-0N présente une pente très faible et une augmentation de capacité d'adsorption moins importante par rapport aux solides traités à 600 °C et attaqués par HCl. Il se singularise par une adsorption d'eau faible, car son volume poreux (mésopores/micropores) est inférieur à celui des autres échantillons (§.II.3.4.3.). En général, on peut dire qu'au-delà de 3 N, la désalumination par traitement acide n'influe que très peu sur la capacité d'adsorption d'eau.

Les isothermes d'adsorption de toluène, obtenues à température ambiante, sont représentées sur la figure IV.6.



**Figure IV.6:** Isothermes d'adsorption de toluène sur les argiles modifiées.

L'allure des isothermes de toluène est similaire, quelque soit le matériau considéré. Elles sont de type II, caractérisées par une augmentation rapide aux faibles valeurs de pression relative et auquel correspond le remplissage des micropores par le toluène. Les quantités de ce dernier augmentent ensuite régulièrement avec  $P/P_0$ . L'augmentation est plus forte aux valeurs  $P/P_0$  élevées. Elle correspond au remplissage des mésopores intergranulaires et de la surface externe.

La capacité en toluène augmente en fonction du traitement acide, jusqu'à 5 N, et ce jusqu'à  $P/P_0 = 0,8$ . Les échantillons H600-3N et H600-7N ont des allures presque confondues. Au-delà d'une pression relative de 0,8, H600-3N présente une capacité légèrement plus forte par rapport à H600-5N. Nous pouvons affirmer qu'au-delà de 5N la désalumination n'influe que très peu sur la capacité de rétention de toluène.

Aux faibles valeurs de  $P/P_0$ , soit  $< 0,1$ , la capacité en eau est plus importante que celle en toluène. Elle se traduit sur le graphe par l'augmentation significative de la pente. A des pressions relatives élevées ( $P/P_0 > 0,8$ ), l'adsorption d'eau et de toluène augmente considérablement au fur et à mesure que l'argile est traitée par HCl. Elle est due au phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. La quantité de toluène adsorbée est, par ailleurs, plus importante que celle de l'eau.

D'après une étude d'adsorption monogaz, en mode statique, sur les zéolithes, Yonli et al. [1] ont trouvé que l'adsorption de toluène dépend surtout du volume poreux accessible et

très peu de la présence de sites acides. L'adsorption d'eau dépend, par contre, plus de la concentration en sites acides de Brønsted que du volume microporeux disponible.

#### IV.4.1.3.3. Mesure de la capacité d'adsorption et détermination de $HI_{\text{statique}}$

La capacité d'adsorption dépend, à la fois, de l'encombrement stérique généré par chaque molécule, de l'attraction entre les molécules d'adsorbable, du volume poreux disponible, en plus d'un certain nombre de caractéristiques inhérentes à la structure du matériau (acidité, défauts de structure ...).

La variation de la quantité d'eau en fonction de la désalumination a été étudiée par de nombreux auteurs [8, 39]. Pour nos argiles, cette variation dépend du traitement acide. Durant ce traitement, il y a création de sites acides actifs. Ces derniers vraisemblablement très hydrophiles sont capables de retenir de grandes quantités d'eau.

L'analyse microgravimétrique permet d'évaluer l'indice d'hydrophobicité statique, à partir duquel on peut classer nos différents solides en fonction de leur hydrophobicité. Cet indice, en mode statique, est défini comme étant le rapport des capacités d'adsorption massiques (en g/g) de toluène et de l'eau, calculées directement à partir des isothermes d'adsorption monogaz, pour une valeur de  $P/P_0$  fixée, selon l'équation suivante:

$$HI = \frac{X_{\text{toluène}}}{X_{\text{eau}}} \quad (\text{IV.5})$$

Les capacités massiques varient en fonction de  $P/P_0$ , mais ces variations n'affectent que très peu les valeurs de  $HI_{\text{statique}}$  [1].

Les valeurs des capacités en eau et en toluène, obtenues à  $P/P_0 = 0,8$  [2], ainsi que celles de  $HI_{\text{statique}}$  pour l'ensemble de nos échantillons, sont reportées dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** Capacité massique en eau et en toluène et  $HI_{\text{statique}}$  des différents échantillons.

Echantillons	Capacité en eau (mg/g)	Capacité en toluène (mg/g)	$HI_{\text{statique}}$
H600-0N	32,97	91,51	2,775
H600-0,5N	106,08	126,98	1,197
H600-3N	182,52	224,26	1,228
H600-5N	174,19	229,25	1,316
H600-7N	173,84	220,49	1,268

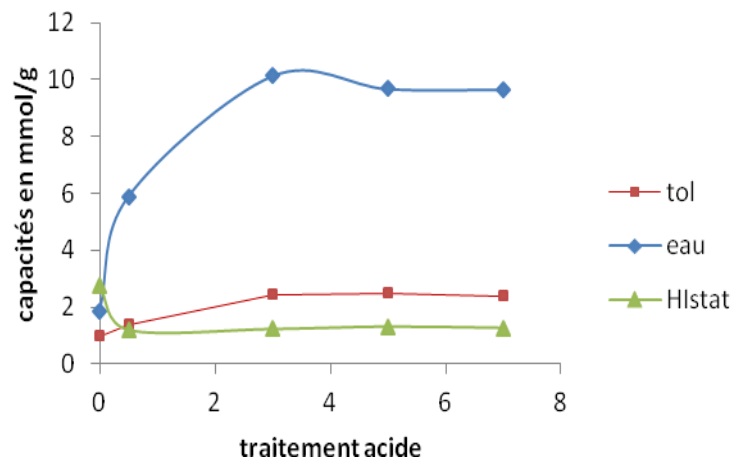
D'après les valeurs du tableau IV.3, le classement des  $HI_{\text{statique}}$  s'établit comme suit:

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

Nous remarquons que l'argile traitée thermiquement à 600 °C, mais sans attaque acide, présente l'indice d'hydrophobicité,  $HI_{\text{statique}}$ , le plus élevé. La valeur de 2,78 s'explique par la très faible capacité en eau, en comparaison avec celle de toluène.

Le traitement acide, par contre, n'influe que très peu sur l'indice d'hydrophobicité. Les valeurs de  $HI_{\text{statique}}$  sont relativement proches, comprises entre 1,20, pour H600-0,5N, et 1,32, pour H600-5N. Toutefois, ces valeurs restent nettement en deçà de celle de H600-0N, malgré l'évolution significative des capacités d'adsorption d'eau et de toluène relative aux argiles traitées par HCl.

$HI_{\text{statique}}$  de ces derniers varie peu, car les capacités en eau et en toluène de ces échantillons évoluent parallèlement, comme le montre la figure IV.7.



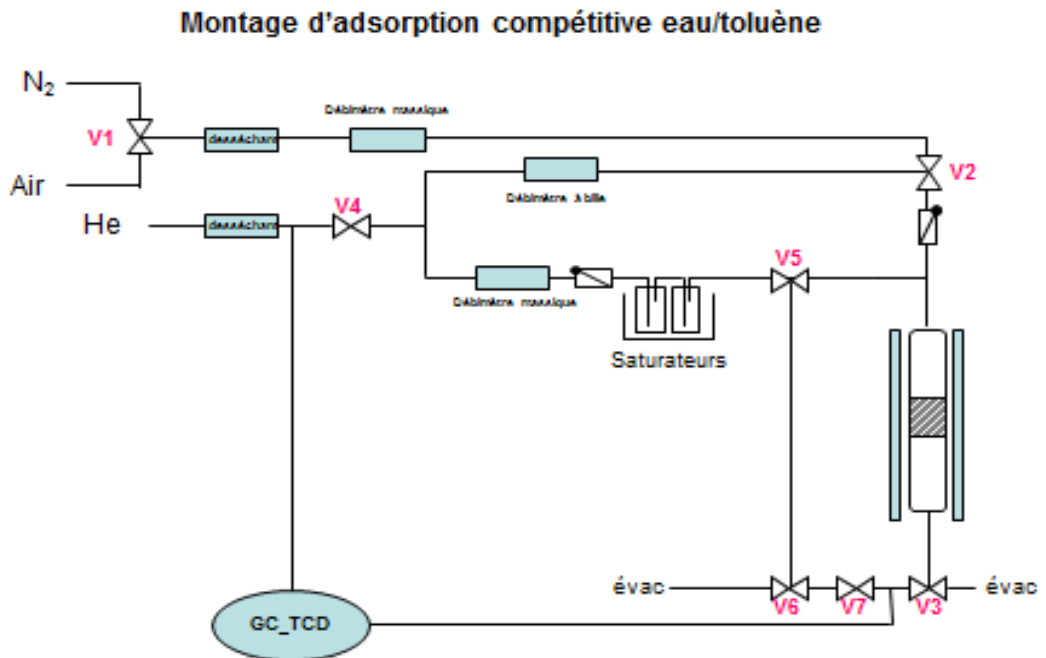
**Figure IV.7:** Evolution des capacités en eau et en toluène des argiles modifiées.

#### IV.4.2. Adsorption en mode dynamique: adsorption compétitive

##### IV.4.2.1. Montage expérimental

Cette technique, contrairement à la méthode en mode statique, permet de réaliser l'adsorption de composés en mélange. Les expériences d'adsorption compétitive ont été réalisées grâce à un protocole expérimental, mis au point au laboratoire de l'Institut de Chimie des Milieux et Matériaux (IC2MP) de l'Université de Poitiers, à partir des travaux de Weitkamp et

al. [29]. Le montage expérimental est constitué d'un adsorbateur à lit fixe, couplé à une chromatographie en phase gazeuse (CPG). Le schéma est représenté sur les figures IV.8a-b.



**Figure IV.8a:** Schéma du montage d'adsorption compétitive (en flux)



**Figure IV.8b:** Montage d'adsorption compétitive (en flux)

### IV.4.2.2. Description du système d'analyse

Le système d'analyse est constitué d'un adsorbeur à lit fixe couplé à un chromatographe phase gaz (CPG), de type GC Varian Star 3900 5.2, muni d'un détecteur TCD. L'injection du mélange gazeux s'effectue à l'aide d'une vanne 6 voies, pilotée par une électrovanne pneumatique. L'acquisition des données et l'intégration des pics sont réalisées par ordinateur à l'aide du logiciel Varian Star.

Les conditions opératoires pour l'analyse chromatographique par TCD sont les suivantes :

- Gaz vecteur : Hélium
- Température de l'injecteur: 250 °C
- Température du détecteur: 200 °C
- Température du four: 350 °C
- Pression totale: 25 psi

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur. Les réglages précédents permettent d'optimiser, à la fois, les temps de rétention des adsorbables et la résolution des pics chromatographiques. Une programmation automatique permet d'analyser le mélange d'adsorbables, à la sortie de l'adsorbeur, et d'obtenir ainsi des pics chromatographiques.

### IV.4.2.3. Conduite d'une mesure

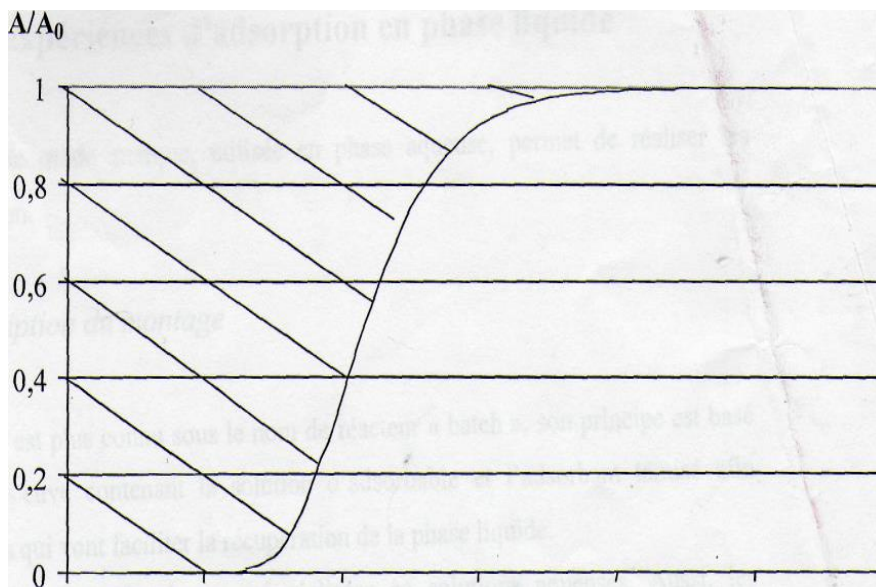
Environ 100 mg d'échantillon tamisé sont introduits dans l'adsorbeur. Les échantillons sont activés sous azote (15 mL/min), à 350 °C, pendant ou moins 12 heures, avec une vitesse de montée en température de 1 °C/min. Après activation, chaque échantillon est balayé en continu par un flux d'hélium pur, amené à la température d'adsorption fixée à 35 °C, par une circulation d'eau dans la double enveloppe de l'adsorbeur. Un second flux d'hélium est saturé par barbotage dans un flacon d'eau puis de toluène placé dans un bain thermostaté à 35°C. Les pressions de vapeurs saturantes d'eau et de toluène sont de 5,6 [40] et 6,2 kPa [41], à 35°C (calculées par l'équation d'Antoine). Toutes les lignes de transfert en aval des saturateurs sont chauffées à 110 °C, afin d'éviter la condensation du mélange gazeux dans le montage.

Lorsque le flux d'hélium est saturé en eau et en toluène, le balayage de l'adsorbeur par l'hélium pur est arrêté et remplacé par le flux d'hélium saturé en adsorbables. Un jeu de vannes permet le passage de ce flux à travers l'échantillon (débit 10 mL/min). La composition du flux en sortie de l'adsorbeur est analysée par CPG, à intervalle de temps réguliers, à l'aide d'une programmation automatique. L'adsorption est complète lorsque les aires des pics relatifs à l'eau

et au toluène, du flux en aval de l'adsorbeur, sont identiques à celles du flux en amont. La courbe de perçage du composé  $i$  est obtenue en traçant le rapport  $A_{(t)i}/A_{0,i}$  en fonction du temps.  $A_{(t)i}$  correspond à l'aire du composé  $i$ , au temps  $t$ , en aval de l'adsorbeur, et  $A_{0,i}$  à l'aire du composé  $i$  en amont de l'adsorbeur.

Dans cette étude, toutes les courbes de perçage présentées sont tracées pour 100 mg de solide déshydraté et un débit de gaz de 10 mL/min. Elles ont toutes été corrigées du temps mort qui a été estimé à 2,1 min.

Les quantités adsorbées sont calculées à partir de l'intégration de la partie hachurée de la courbe de perçage, représentée sur la figure IV.9, en supposant que les gaz sont parfaits.



**Figure IV.9:** Exemple de courbe de perçage obtenue à partir du montage d'adsorption en flux.

L'aire de la partie hachurée est obtenue en  $\text{min}^{-1}$ . Connaissant les pressions relatives des adsorbables (kPa), le débit de gaz dans l'adsorbeur ( $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), la température (K), la masse de l'échantillon (g) et les masses molaires des différents adsorbables ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), on détermine dans un premier temps les quantités initiales ( $\text{mol}\cdot\text{min}^{-1}$ ) de chaque adsorbable, en utilisant l'équation des gaz parfaits. Ensuite, on calcule la quantité adsorbée (moles) pour chacun des adsorbables, en connaissant l'aire ( $\text{min}^{-1}$ ) associée à chaque couple adsorbable-adsorbant.

La masse adsorbée est donnée par la relation suivante :

$$m_i = \frac{P_i * D * A_i * M_i}{R * T} \quad (IV.6)$$

Avec :

$P_i$  : pression de vapeur saturante de l'adsorbable  $i$  à température des saturateurs.

$D$  : débit du flux saturé (10 ml/min) et  $R= 8,314$  J.K/mol.

$T$  : température de l'échantillon.

$M_i$ : masse molaire de l'adsorbable  $i$ .

L'indice d'hydrophobicité selon Weitkamp, HI, peut alors être calculé à partir de l'équation IV.7:

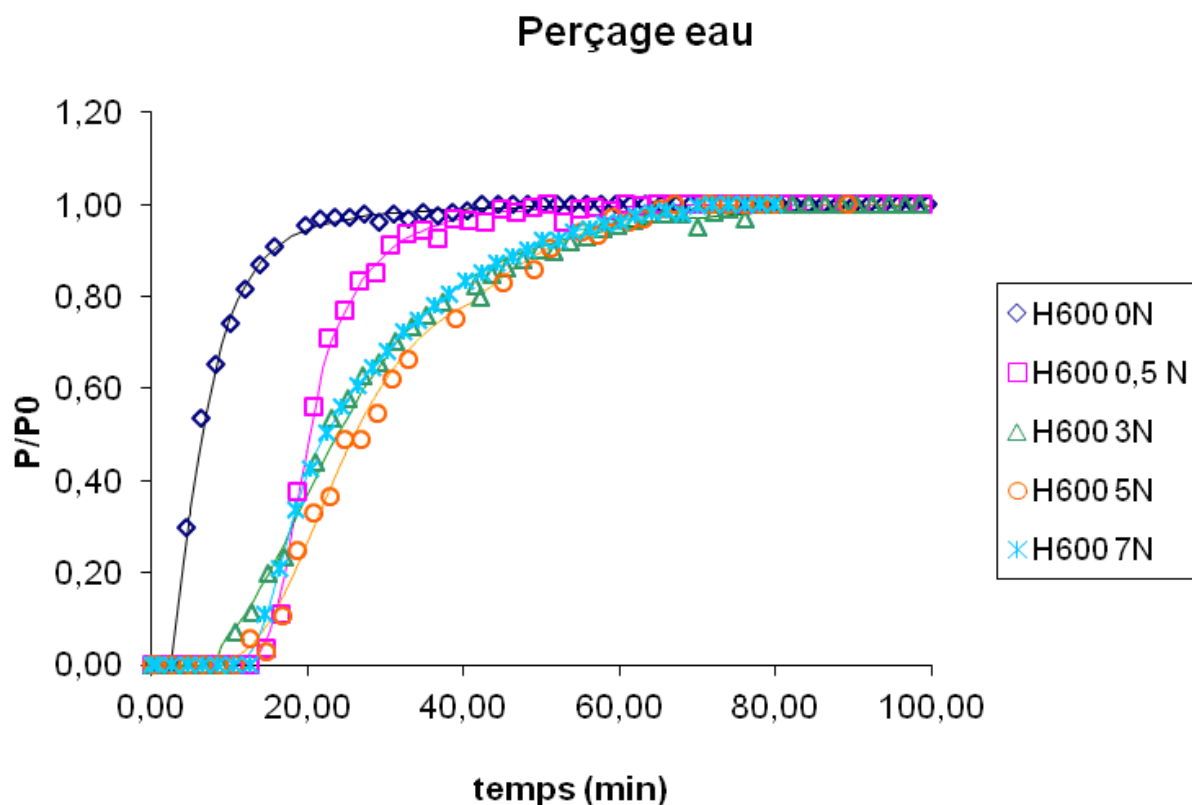
$$HI = \frac{P_{tol} * A_{tol} * M_{tol}}{P_{eau} * A_{eau} * M_{eau}} \quad (IV.7)$$

#### IV.4.2.4. Détermination de HI selon Weitkamp

L'étude de l'adsorption compétitive d'eau et de toluène, sous conditions dynamiques, a permis de déterminer un indice d'hydrophobicité défini par Weitkamp [29]. Ce dernier a proposé le calcul de HI, à partir de l'adsorption compétitive d'eau et de toluène, ou, plus généralement, à partir d'un composé polaire (eau, alcool...) et un composé apolaire (hexane, cyclohexane, toluène...). Cette méthode permet de mesurer l'affinité d'un matériau vis-à-vis de deux composés: l'un hydrophile, l'autre hydrophobe.

#### IV.4.2.5. Courbes de perçage de coadsorption d'eau et de toluène

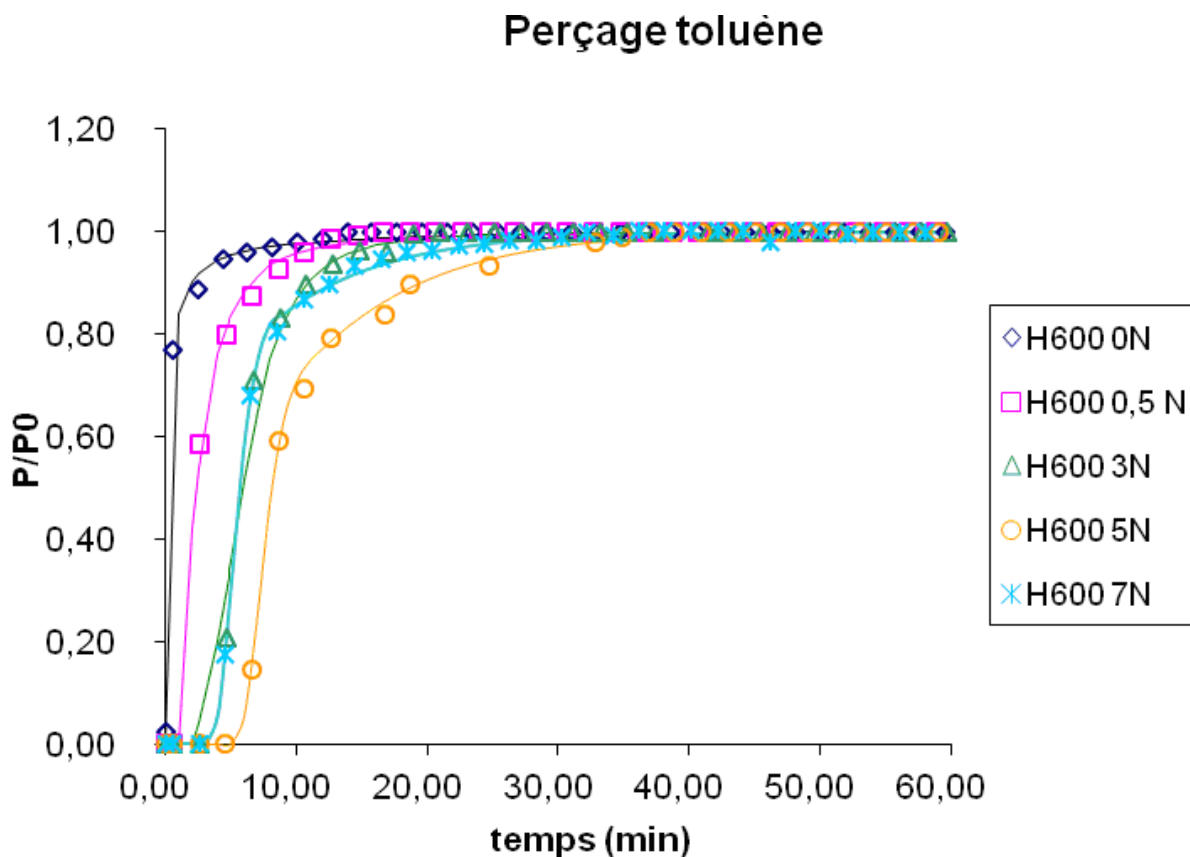
Les courbes de perçage d'eau et de toluène ont été obtenues à partir de 100 mg de solide sec, à 35 °C, pour des pressions partielles de 56 mbar et 62 mbar, respectivement. Ces courbes issues de la coadsorption sont représentées, en ce qui concerne l'eau, sur la figure IV.10.



**Figure IV.10:** Courbes de perçage d'eau obtenues en coadsorption à 35 °C.

Le solide H600-0N présente la plus faible capacité d'adsorption d'eau, laquelle se traduit sur le graphe par l'augmentation significative de la pente et la diminution du temps de percée. Le temps de perçage des molécules d'eau augmente pour H600-0,5N. A partir d'une concentration de 3 N, les courbes pratiquement coïncident avec un léger avantage pour H600-5N. Ainsi, à partir de 3 N, le traitement chimique de l'argile influe peu sur la capacité d'adsorption en eau. Sachant que H600-3N, H600-5N et H600-7N sont caractérisés par une aire de surface interne et un volume mésoporeux importants (§.II.3.4.), leur capacité en eau plus ou moins comparable s'expliquerait par une condensation capillaire dans les mésopores.

Les courbes relatives à l'adsorption de toluène sont illustrées sur la figure IV.11.



**Figure IV.11** : Courbes de perçage de toluène obtenues en coadsorption à 35 °C.

D'après ces courbes de perçage, le traitement chimique influe sur la capacité de rétention. L'argile déshydroxylée, H600-0N, montre la plus faible capacité en toluène. L'adsorption augmente à mesure que l'halloysite est traitée par HCl. La désalumination qui en découle offre, en effet, une porosité importante, accessible aux molécules de toluène.

La capacité en toluène croît globalement avec la concentration de HCl, sauf pour H600-7N qui adsorbe pratiquement autant que H600-3N (allure des courbes confondues). Un résultat similaire a été obtenu dans le cas de l'adsorption en mode statique.

#### IV.4.2.6. Mesure des capacités d'adsorption et détermination de HI

A partir de l'intégration des courbes de perçage, les capacités en eau et en toluène ainsi que l'indice d'hydrophobicité, HI, ont été déterminés. Le récapitulatif des résultats est présenté dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4:** Capacité d'adsorption et indice HI en coadsorption.

Echantillons	Capacité en eau (mg/g)	Capacité en toluène (mg/g)	HI
H600-0N	34	29	0,86
H600-0,5N	43	39	0,91
H600-3N	109	150	1,37
H600-5N	116,7	241	2,07
H600-7N	107	162	1,52

Nous constatons que les capacités en eau et en toluène augmentent au fur et à mesure du traitement acide. Le maximum est obtenu pour H600-5N qui adsorbe 116,7 et 241 mg/g d'eau et de toluène, respectivement. Le traitement acide a un effet bénéfique sur l'indice d'hydrophobicité. Le classement par ordre décroissant des valeurs de HI s'établit comme suit :

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

L'attaque par l'acide chlorhydrique a permis d'augmenter l'hydrophobicité de manière significative. Le solide H600-5N présente une valeur de 2,07 contre 0,86 pour H600-0N, soit un rapport de 2,4. Ceci nous amène à conclure que la désalumination de l'halloysite confère à ce matériau des propriétés hydrophobes intéressantes.

La capacité en eau est globalement inférieure à celle en toluène, sauf dans le cas de H600-0N et H600-0,5N. De ce fait, il semblerait que H600-3N, H600-5N et H600-7N adsorbent préférentiellement le toluène. Une telle observation est erronée dans la mesure où nous avons exprimé les quantités en mg/g. Une représentation en mmol/g ainsi que les volumes de micropores et mésopores figurent dans le tableau IV.5.

**Tableau IV.5:** Capacité d'adsorption et indice HI en coadsorption exprimés en mmol/g.

Echantillons	Volume des micropores (cm <sup>3</sup> /g)	Volume des mésopores (cm <sup>3</sup> /g)	Capacité en eau (mmol/g)	Capacité en toluène (mmol/g)
H600-0N	0,005	0,268	1,889	0,315
H600-0,5N	0,023	0,279	2,389	0,424
H600-3N	0,134	0,491	6,056	1,630
H600-5N	0,152	0,597	6,483	2,620
H600-7N	0,097	0,540	5,944	1,761

Cette nouvelle représentation aboutit à des résultats différents. Dans tous les cas de figure, nos solides halloysitiques adsorbent plus d'eau que de toluène. La capacité en eau augmente avec le traitement acide. A titre d'illustration, elle est de 1,889 et 6,483 mmol/g pour H600-0N et H600-5N, respectivement. Nous remarquons que la séquence évolue de la même manière que celle du volume des micropores. Il est raisonnable de supposer que la rétention d'eau s'effectue en bonne partie dans le réseau microporeux, créé suite au traitement acide. Avec un diamètre cinétique de 0,265 nm, les molécules d'eau pénètrent beaucoup plus aisément dans les micropores.

La capacité en toluène augmente également avec le traitement acide. Elle passe de 0,315 à 2,620 mmol/g, lorsque le solide halloysitique est traité avec une solution de HCl 5 N, soit un ratio de 8,3. Le fait que l'adsorption de toluène croît considérablement et varie de façon proportionnelle avec le volume de mésopores (Tableau IV.5) témoigne de l'implication de ces derniers. Il s'agirait vraisemblablement d'un phénomène de condensation capillaire des molécules de toluène à l'intérieur du volume mésoporeux disponible. Avec un diamètre cinétique de 0,59 nm, cette condensation s'y prête convenablement. Yonli et al. [32] ont aussi trouvé que la fixation de toluène par une zéolithe HY mésoporeuse consiste essentiellement en une condensation capillaire à l'intérieur du volume poreux disponible.

#### IV.4.3. Comparaison des résultats entre modes statique et dynamique

Afin d'établir une comparaison, nous avons regroupé les résultats des modes statique et dynamique dans le tableau IV.6. Nous avons également reporté le rapport molaire,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , pour chacun des échantillons.

**Tableau IV.6:** Comparaison entre modes statique et dynamique.

Echantillons	Rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Mode statique/Adsorption monogaz eau ou toluène			Mode dynamique/Coadsorption eau et toluène		
		Capacité en eau (mmol/g)	Capacité en toluène (mmol/g)	HI	Capacité en eau (mmol/g)	Capacité en toluène (mmol/g)	HI
H600-0N	1,92	1,832	0,995	2,775	1,889	0,315	0,86
H600-0,5N	3,68	5,893	1,380	1,197	2,389	0,424	0,91
H600-3N	23,83	10,140	2,438	1,228	6,056	1,630	1,37
H600-5N	27,11	9,677	2,492	1,316	6,483	2,620	2,07
H600-7N	27,75	9,658	2,397	1,268	5,944	1,761	1,52

D'après le tableau IV.6, les quantités d'eau et de toluène adsorbées en mode monogaz sont plus importantes par rapport à celles adsorbées en mode compétitif. A titre d'exemple, H600-3N adsorbe 10,14 contre 6,06 mmol d'eau/g. Cette différence est vraisemblablement due à l'absence de compétition entre les molécules d'eau et de toluène pour accéder aux sites actifs, en mode statique.

Pour ce dernier mode, les indices d'hydrophobicité sont quasiment les mêmes, pour la majorité des échantillons, à l'exception de H600-0N. De ce fait, la concentration de HCl influe peu sur l'hydrophobicité. La valeur moyenne de  $HI_{\text{statique}}$  se situe autour de  $1,26 \pm 0,06$ . Dans le cas de l'adsorption compétitive des deux vapeurs, l'indice d'hydrophobicité varie en fonction du traitement acide. Il croît jusqu'à un maximum de 2,07 pour une concentration de 5 N. Au-delà, la valeur de HI s'établit à 1,52. Ce résultat prouve que, jusqu'à une certaine concentration de HCl, la coadsorption des molécules d'eau et de toluène renforce l'hydrophobicité de nos différents solides halloysitiques. L'adsorption simultanée de ces deux composés fait en sorte que les molécules de  $H_2O$  s'établissent essentiellement dans les micropores, sur la base de la discussion ci-dessus, tandis que celles de toluène sont sujettes à une condensation capillaire dans les mésopores. Rappelons que le volume des mésopores augmente jusqu'à une valeur de  $0,597 \text{ cm}^3/\text{g}$ , correspondant à H600-5N. Ceci explique quelque peu la valeur maximale de HI (2,07) obtenue pour ce dernier matériau. Il faut également noter que le calcul de l'hydrophobicité en mode dynamique est plus intéressant, car il permet de mesurer l'affinité d'un matériau vis-à-vis de deux composés: l'un hydrophile: eau, l'autre hydrophobe: toluène.

En dépit du caractère organophile acquis par H600-5N, il adsorbe également beaucoup d'eau, à l'instar d'ailleurs des autres matériaux halloysitiques. D'un autre côté, le tableau IV.6 met en évidence une augmentation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , de 1,92 à 27,75, au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. Or, il est généralement établi qu'un matériau adsorbe de moins en moins d'eau, donc devient de plus en plus hydrophobe, au fur et à mesure que le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  augmente. Le fait que ce n'est pas le cas indique que d'autres raisons sont à l'origine de ce comportement inexplicable. A partir d'une zéolithe HBEA désaluminée par traitement avec HCl, Batonneau-gener et al. [42] ont montré que le rapport Si/Al ne constitue pas l'unique critère à même de déterminer l'hydrophobicité. La présence de sites hydrophiles de type "nids" silanols joue également un rôle prépondérant dans les propriétés hydrophiles de HBEA. Un résultat similaire a aussi été trouvé par Barrer et Peterson [43].

L'activation chimique extrait les cations  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique, détruit des fragments de feuillets, conduit à la formation de "trous" dans la matrice halloysitique et assure

de ce fait l'accessibilité de la surface interne. Cette extraction intensive des cations  $Al^{3+}$  des couches octaédriques occasionne des défauts de structure, lesquels sont à l'origine de nids silanols. Il s'agit de groupements  $-Si-OH$ , à caractère hydrophile, tapissant les parois intérieurs des "trous" formés et à l'origine de l'adsorption d'eau, en dépit d'un rapport Si/Al conséquent et des propriétés organophiles intéressantes, révélés par nos différents solides halloysitiques.

### IV.5. CONCLUSION

L'objectif de ce chapitre consistait à caractériser l'hydrophobicité de nos matériaux. Sa mesure quantitative a été réalisée par l'intermédiaire de deux méthodes, développées par Weitkamp:

- 1- évaluation de l'indice d'hydrophobicité,  $HI_{statique}$ , à partir des isothermes d'adsorption d'eau ou de toluène, en mode statique;
- 2- évaluation de l'indice d'hydrophobicité, HI selon Weitkamp, à partir des courbes de perçage issues de la coadsorption eau-toluène, en mode dynamique.

Les quantités d'eau et de toluène adsorbées en mode statique sont plus importantes par rapport à celles adsorbées en coadsorption. A titre d'exemple, H600-3N adsorbe 10,14 contre 6,06 mmol d'eau/g. Cette différence est vraisemblablement due à l'absence de compétition entre les molécules d'eau et de toluène pour accéder aux sites actifs, en mode statique. Les indices d'hydrophobicité sont quasiment les mêmes, pour la majorité des échantillons, à l'exception de H600-0N. De ce fait, la concentration de HCl influe peu sur l'hydrophobicité. La valeur moyenne de  $HI_{statique}$  se situe autour de  $1,26 \pm 0,06$ .

Les capacités de coadsorption d'eau et de toluène augmentent au fur et à mesure du traitement acide. Le maximum est obtenu pour H600-5N qui adsorbe 6,48 et 2,62 mmol/g d'eau et de toluène, respectivement. Le traitement acide a un effet bénéfique sur l'indice d'hydrophobicité. Le classement par ordre décroissant des valeurs de HI s'établit comme suit :

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

Le solide H600-5N présente une valeur de 2,07 contre 0,86 pour H600-0N, soit un rapport de 2,4. La capacité en eau augmente avec le traitement acide. La séquence évolue de la même manière que celle du volume des micropores, de sorte que la rétention d'eau

s'effectuerait en bonne partie dans le réseau microporeux, créé suite au traitement acide. La capacité en toluène augmente également avec le traitement acide. Elle passe de 0,315 à 2,620 mmol/g, lorsque le solide halloysitique est traité avec une solution de HCl 5 N, soit un ratio de 8,3. Le fait que l'adsorption de toluène croît considérablement et varie de façon proportionnelle avec le volume de mésopores témoigne de l'implication de ces derniers. Il s'agirait vraisemblablement d'un phénomène de condensation capillaire des molécules de toluène à l'intérieur du volume mésoporeux disponible.

L'activation chimique extrait les cations  $Al^{3+}$  de la couche octaédrique, conduit à la formation de "trous" dans la matrice halloysitique et occasionne des défauts de structure, lesquels sont à l'origine de nids silanols. Il s'agit de groupements  $-Si-OH$ , à caractère hydrophile, tapissant les parois intérieurs des "trous" formés, et à l'origine de l'adsorption d'eau, en dépit d'un rapport Si/Al conséquent et des propriétés organophiles intéressantes, révélés par nos différents solides halloysitiques.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.H. Yonli, Caractérisation et ajustement de l'hydrophobicité de divers solides poreux, application à l'élimination de polluants organiques, thèse de Poitiers, Décembre 2005.
- [2] A. Trouvé, Ajustement de l'hydrophobicité de silices mesoporeuses organisées pour de l'adsorption selective de polluants organiques en présence d'eau, thèse de Poitiers, Novembre 2010.
- [3] J. Datka, B. Gil, J. Weglarski, *Microp. Mesop.Mater.*21 (1998) 75.
- [4] N. Y. Chen, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 60.
- [5] F. Deng, Y. Du, J. Wang, T. Ding, H. Li, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 15208.
- [6] Carsten K. W. Meininghaus, Roelprins, *Microp. Mesop.Mater.*35-36 (2000) 349.
- [7] M. W. Anderson and J. Klinowski, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 82 (1986) 1449.
- [8] D. H. Olson, W. O. Hagg, W. S. Borghard, *Microp. Mesop.Mater.*35-36 (2000) 435.
- [9] T. Sano, N. Yamashita, Y. Iwami, K. Takeda, Y. Kawakami, *Zeolithes* 16 (1996) 258.
- [10] A. W. Heinen, J. A. Peters, H. Van Bekkum, *Applied Catalysis A : General* 194-195 (2000) 192.
- [11] J. P. Marques, I. Gener, P. Ayrault, J. C. Bordado, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, M. Guisnet, *Microp. Mesop. Mater.* 60 (2003) 251.
- [12] P. K. Maher, F. D. Hunter, J. Scherzer, *Molecular Sieve Zeolithe I, Adv. Ser. Chem. Ser.* 101 (2005) 266.
- [13] R. M. Berrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolithes*, Academic Press (1982) chap 6.
- [14] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, *Microp. Mesop. Mater.*22 (1998) 1.
- [15] B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, *Microp. Mesop. Mater.*50 (2001) 77.
- [16] Guo-Qing Guo, Ying-Cai Long, *Separation and purification Technology* 24 (2001) 507.
- [17] Guo-Qing Guo, Hong Chen, Ying-Cai Long. *Microp.Mesop.Mater.*39 (2000) 194.
- [18] M. A. Anderson, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 725.
- [19] A. Giaya, R. Thompson, R. Denkwics Jr, *Microp. Mesop.Mater.*40 (2000) 205.
- [20] A. Dotremont, B. Brabants, K. Geeroms, J. Mewis, C. Vandecasteele, *Journal of Membrane Science* 104 (1995) 109.
- [21] P. S. Chintawar, H. L. Green, *Applied catalysis B: Environnemental* 14 (1997) 37.
- [22] C. Schuth, S. Disser, F. Schuth, M. Reinhard, *Applied Catalysis B :Environn.* 28 (2000) 147.
- [23] E. Bourgeat Lami, F. Fajula, D. Anglerot, T. Des Courieres, *Micropor. Mater.* 1 (1993) 237.

- [24] J. C. Jansen, E. J. Creighton, S. L. Njo, H. Van Koningsveld, H. Van Bekkum, *Catalysis Today* 38 (1997) 205.
- [25] E. Titus, A. K. Kalkar, V. G. Gaikar, *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 223 (2003) 55.
- [26] C.D. Nunes, J. Pires, A.P. Carvalho, M. José Calhorda, P. Ferreira, Synthesis and characterisation of organo-silica hydrophobic clay heterostructures for volatile organic compounds removal, *Microporous and Mesoporous Materials* 111 (2008) 612–619.
- [27] J. Pires, A.C. Araujo, A.P. Carvalho, M.L. Pinto, J.M. Gonzalez-Calbet, J. Ramirez-Castellanos, Porous materials from clays by the gallery template approach: synthesis, characterization and adsorption properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 73 (2004) 175–180.
- [28] L. Riekert, *Adv. Catal.* 21(1970) 2.
- [29] J. Weitkamp, P. Kleinschmit, A. Kiss, C.H. Berke, *Proceeding of the 9<sup>th</sup> international zeolites Conférence, Montréal 1992*, Eds R. von Ballmoos et al.
- [30] S. A. Kozlova, S. D. Kirik, *Microp. Mesop.Mater.*133 (2010) 124.
- [31] C. H. Berke, A. Kiss, P. Kleinschmit, J. Weitkamp, *Chem. Ing. Tech.* 63 (1991) 623.
- [32] A.H. Yonli, I. B. Gener, S. Mignard, Comparative study of the hydrophobicity of BEA, HZSM-5 and HY Zéolithes determined by competitive adsorption. *Micropor. Mesopor. Mater.* 37-42 (2010) 132.
- [33] A. H. Yonli, I. Gener, S. Mignard, *Microp. Mesop.Mater.*122 (2009) 135.
- [34] M. Guidotti, I. Batonneau-Gener, E. Gianotti, L. Marchese, S. Mignard, R. Psaro, M. Sgobba, N. Ravasio, *Microp. Mesop. Mater.*111 (2008) 39.
- [35] R. Gläser, R. Roesky, T. Boger, G. Eigenberger, S. Ernst, J. Weitkamp, *Stud. Surf.Sci. Catal.*1105(1997)695.
- [36] *Handbook of Chemistry and Physics*, 84<sup>th</sup> Edition (2004) Lide D. R. (Ed.).
- [37] E. P. Ng, S. Mintova, *Microp. Mesop. Mater.* 114 (2008) 1.
- [38] I. Batonneau-Gener, A. Yonli, S. Hzael-Pascal, J. P. Marques, J. Madeira Lopes, M. Guisnet, F. Ramoa Ribeiro, S. Mignard, *Microp. Mesop.Mater.*110 (2008) 480.
- [39] T. Sano, K. Takeda, T. Kasuno, S. Arazaki, Y. Kawakami, in: H. Chon, S.-K. Ihm, Y. S. Uh (Eds), *Progress in Zeolithe and Microporous materials*, *Stud. Surf.Sci. Catal.*105 (1997) 1771.
- [40] O. C. Bridgeman, E. W. Aldrich, *J. Heat Transfer*, 86 (1964) 279.
- [41] W. J. Graw, F. L. Swinton, *Trans. Faraday Soc.*, 64 (1968) 637.

[42] I. Batonneau-gener, A. Yonli, S. Hazael-pascal, J.P. Marques, J.M. Lopes, M. Guisnet, F.R. Ribeiro, S. Mignard, *Microporous and Mesoporous Materials* 110 (2008) 480–487.

[43] R.M. Barrer, D.L. Peterson, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 280 (1964) 466.

## CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour but de modifier une argile de type 1 :1 provenant de Djebel Debbagh (Guelma). Il s'agit d'une halloysite, traitée thermiquement à 600 °C et chimiquement par l'acide chlorhydrique à différentes concentrations, soit 0,5, 3, 5 et 7 N. La caractérisation a été réalisée par ICP-AES, Microscopie Electronique à Transmission, Diffraction des Rayons X et adsorption d'azote à 77 K. Les solides obtenus ont été utilisés dans la récupération du violet cristal. Une ultime partie a consisté à évaluer leur hydrophobicité.

L'analyse minéralogique par DRX 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. Sa composition chimique est essentiellement représentée par SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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'argile. L'analyse granulométrique, déterminée par diffraction laser, a mis en évidence une distribution hétérogène. Le potentiel zêta varie considérablement en fonction du pH de la solution. La courbe de tendance est de forme logarithmique avec un point isoélectrique égal à 2,5.

Les halloysites modifiées subissent de profondes modifications physicochimiques. L'attaque par HCl entraîne une lixiviation des ions aluminium au fur et à mesure que l'acidité de la solution augmente. La désalumination provoque une augmentation du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, passant ainsi de 1,92 à 27,75. Dans le cas de l'halloysite traitée à 600 °C (H600-0N), on observe des nanotubes riches en Si, Al et O. Le solide H600-5N présente également une morphologie tubulaire, quoiqu'il s'agisse de nanotubes abimés.

Comparativement au matériau de référence, des changements structuraux importants ont été révélés par DRX, après modification thermique (H600-0N). Une structure pratiquement amorphe a été obtenue pour H600-0N. Cette amorphisation est due à la déshydroxylation de l'halloysite, suite au départ des -OH associés à la structure. 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°, dont l'intensité augmente avec la concentration de HCl. Elle est due à l'amorphisation progressive de la structure. On observe également une augmentation de l'intensité du pic à 29° (d= 3,58 Å) au fur et à mesure que la concentration de HCl croît. Elle correspondrait à la réflexion du plan réticulaire occupé par les

siliciums. Il est généralement établi que le traitement acide attaque principalement la couche octaédrique dont les centres sont occupés par  $Al^{3+}$ ; la couche tétraédrique constituée de  $SiO_4$  étant préservée. La forme atypique de ce dernier pic s'expliquerait par le fait qu'on n'a plus affaire à des minéraux argileux.

Les matériaux modifiés présentent une structure mésoporeuse. La capacité de rétention d'azote à 77 K évolue selon la séquence:

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

L'activation thermique et chimique conduit à l'augmentation significative et graduelle de la surface spécifique. A titre d'exemple, elle est de 60,5 et 503  $m^2/g$ , pour H600-0N et H600-5N, respectivement, soit un ratio de 8,3. Cette augmentation 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.

L'adsorption du violet cristal a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres. L'équilibre a été atteint à l'issue de 90 minutes. L'étude cinétique a été réalisée en appliquant quatre modèles: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Boyd. Les résultats montrent que la cinétique suit le modèle de pseudo-second ordre qui suggère que la fixation est due à l'interaction adsorbat-adsorbant. L'adsorption est, par ailleurs, influencée par la diffusion intraparticulaire. L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît avec le traitement chimique. Elle est 4,5 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 intraparticulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption, d'autres mécanismes pourraient intervenir à l'instar de la diffusion dans la couche limite. Cette dernière a été mise en évidence grâce au modèle de Boyd.

Les isothermes d'adsorption sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles montrent 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:

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

La modélisation des isothermes a été menée en utilisant trois modèles, Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson. Ce dernier est un modèle mathématique à trois paramètres dont l'ajustement nécessite la régression non linéaire. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Langmuir. En parallèle, l'application de l'équation de Redlich-Peterson s'est révélée plus efficace, vu les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne obtenues. Ce modèle suggère que l'hétérogénéité de la surface du matériau joue un rôle dans la rétention du colorant. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques a révélé la nature physique, exothermique et spontanée du processus de fixation de violet cristal, aboutissant à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

La caractérisation de l'hydrophobicité a été rendue possible en évaluant l'indice  $HI_{\text{statique}}$  à partir des isothermes d'adsorption d'eau et d'un composé organophile: le toluène, en mode statique. Les valeurs de  $HI_{\text{statique}}$  sont quasiment les mêmes, à l'exception de celle de H600-0N. De ce fait, la concentration de HCl influe peu sur l'hydrophobicité en statique. La valeur moyenne se situe autour de  $1,26 \pm 0,06$ .

L'évaluation de l'hydrophobicité à partir des courbes de perçage met en œuvre l'adsorption en mode dynamique de l'eau en compétition avec le toluène. Les quantités coadsorbées augmentent au fur et à mesure du traitement acide. Le maximum est obtenu pour H600-5N qui adsorbe 6,48 et 2,62 mmol/g d'eau et de toluène, respectivement. Le traitement acide a un effet bénéfique sur l'indice d'hydrophobicité, HI. Le classement s'établit comme suit :

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

Le solide H600-5N présente une valeur de 2,07 contre 0,86 pour H600-0N, soit un rapport de 2,4. La capacité en eau augmente avec le traitement acide. La séquence évolue de la même manière que celle du volume des micropores. La capacité en toluène croît également avec le traitement acide. Elle passe de 0,315 (H600-0N) à 2,620 mmol/g (H600-5N), soit un ratio de 8,3. Le fait que l'adsorption de toluène croît considérablement et varie de façon proportionnelle avec le volume de mésopores témoigne de l'implication de ces derniers. De ce

fait, l'adsorption simultanée de ces deux composés fait en sorte que les molécules de H<sub>2</sub>O s'établissent essentiellement dans les micropores, tandis que celles de toluène sont sujettes à une condensation capillaire dans les mésopores. Par ailleurs, le rapport Si/Al ne constitue pas l'unique facteur à même de réguler la capacité de rétention d'eau. La présence de nids silanols joue aussi un rôle important dans les propriétés hydrophiles de solides halloysitiques. Il s'agit de groupements –Si-OH tapissant les parois intérieurs des “trous” formés suite à l'extraction des cations Al<sup>3+</sup> de la couche octaédrique.

Dans le cas de molécules organiques apolaires, le processus de fixation s'effectue par physisorption. C'est pourquoi, augmenter l'hydrophobicité des matériaux permet d'accroître leur capacité de rétention de polluant organique. Comme perspectives, nous comptons utiliser les solides halloysitiques dans la récupération des composés organiques volatils (COV) tels que le benzène, le toluène et le xylène. L'adsorption des COV s'effectue généralement en présence d'eau d'où l'intérêt d'avoir un solide hydrophobe. En parallèle à cette propriété essentielle, l'acidité constitue également une caractéristique fondamentale. L'adsorption-désorption de pyridine suivie par spectrométrie infrarouge, in situ, permet à juste titre de déterminer la concentration des sites de Brønsted et de Lewis. Elle fera aussi l'objet de travaux ultérieurs.