



UNIVERSITE  
Abdelhamid Ibn Badis  
MOSTAGANEM

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

N° D'ORDRE : D..../2015

**THESE**

Présentée pour obtenir

FACULTE DE SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE  
LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES  
SPECIALITE: MATERIAUX APPLIQUES A L'ENVIRONNEMENT

Par

*M<sup>me</sup> MAHREZ Nouria*

***Etude et application d'une argile de type 1 :1 intercalée  
par des composés organiques***

Soutenu le

2015 devant la commission d'examen :

Présidente :	K. MAROUF	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	R. HAMACHA	Professeur	U. S. T. d'Oran
Examineur :	A. HASNAOUI	Professeur	U. S. T. d'Oran
Rapporteur :	A. KHELIFA	Professeur	Université de Mostaganem

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2.M), en collaboration avec le Laboratoire des Mécanismes et transfert en Géochimie (LMTG) UMR 5563, CNRS-Université Paul-Sabatier, Toulouse.

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

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Jacques Schott, Directeur de recherche au CNRS, d'avoir mis à notre disposition l'ensemble des techniques d'analyse disponible dans son laboratoire.

Je suis également très reconnaissante à Madame Kheira Marouf, Professeur à l'Université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury ainsi qu'à Rachida Hamacha Professeur à l'Université d'Oran, et Monsieur A. Hasnaoui, Professeur à l'Université d'Oran, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Je remercie aussi Mademoiselle Fatiha Bessaha, Doctorante à l'Université de Mostaganem, pour son aide et ses conseils.

Je voudrais également exprimer mes sincères remerciements, à Madame Souhila Bendenia, Maître-assistante à l'Université de Mostaganem, pour son aide et sa disponibilité.

## **DEDICACES**

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

Je dédie cet humble travail à :

Mon mari Fayçal pour son aide et son soutien constants et indéfectibles.

Mes enfants Affaf Hafsa et Yasmine.

Mes Parents, mes beaux Parents, mes sœurs Fatima Zohra et son époux, Meriem et Souad ainsi que son époux et ses petits Ikhlas et Farouk.

Mes frères Mahi, Hichem, Mohamed, Bilel et Mohamed El Mustapha.

Ainsi qu'à toute ma famille et mes ami(e) s, en particulier M<sup>elle</sup> Fatiha Bessaha.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b>	1
<b>CHAPITRE I CONSIDERATIONS GENERALES</b>	4
I.1. ARGILES	4
I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES	11
I.3. EXPLOITATION D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION SUR POUDRE	14
I.4. ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION SUR POUDRE	15
I.5. INTERCALATION DES ARGILES DE TYPE 1 :1	19
I.6. VIOLET CRISTAL	20
I.7. SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE	23
I.8. CONCLUSION	25
BIBLIOGRAPHIE	26
<b>CHAPITRE II INTERCALATION DE L'HALLOYSITE PAR LE DMSO</b>	28
II.1. INTRODUCTION	28
II.2. COMPOSITION CHIMIQUE	28
II.3. ANALYSE MINERALOGIQUE	29
II.4. TRAITEMENT DE DD3 PAR ULTRASONS	30
II.5. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE À BALLAYGE	33
II.6. ANALYSE TEXTURALE	34
II.7. INTERCALATION PAR LE DMSO	38
II.8. ANALYSE STRUCTURALE PAR LE LOGICIEL X' PERT PLUS	39
II.9. DIFFRACTOGRAMME DES H-DMSO (x)	51
II.10. CONCLUSION	57
BIBLIOGRAPHIE	58
<b>CHAPITRE III RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL PAR LES HALLOYSITES INTERCALEES</b>	59
III.1. INTRODUCTION	59
III.2. RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL	59
III.3. INFLUENCE DES CONDITIONS OPERATOIRES	61
III.3.1. EFFET DU RATIO SOLIDE/SOLUTION	61
III.3.2. EFFET DU pH	62
III.4. CINETIQUE D'ADSORPTION	63
III.4.1. MODELE DE PSEUDO-PREMIER ORDRE	64
III.4.2. MODELE DE PSEUDO-SECOND ORDRE	66

III.4.3. MODELE DE DIFFUSION INTRA-PARTICULAIRE	68
III.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION	71
III.6. AFFINITE D'ADSORPTION	74
III.7. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	75
III.7.1 GENERALITES	75
III.7.2 ISOTHERME DE LANGMUIR	76
III.7.3 ISOTHERME DE FREUNDLICH	79
III.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	81
III.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	81
III.10. CONCLUSION	84
BIBLIOGRAPHIE	85
<b>CHAPITRE IV ELIMINATION DU ROUGE CONGO PAR L'HALLOYSITE INTERCALEE PAR DMSOET MODIFIEE PAR HDTMA</b>	87
IV.1. INTRODUCTION	87
IV.2. MODE OPERATOIRE	87
IV.2.1. PROTCOLE OPERATOIRE	87
IV.3. CARACTERISATION PAR FTIR	89
IV.4. ADSORPTION DU ROUGE CONGO	91
IV.5. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE	92
IV.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION	93
IV.7. AFFINITE D'ADSORPTION	97
IV.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES	98
IV.8.1. ISOTHERME DE LANGMUIR	98
IV.8.2. ISOTHERME DE FREUNDLICH	100
IV.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	101
IV.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	102
IV.11. CONCLUSION	104
BIBLIOGRAPHIE	105
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	107
ANNEXE A	110
ANNEXE B	116
ANNEXE C	121

# INTRODUCTION

Parmi tous les minéraux argileux recensés dans la nature, les argiles kaolinitiques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés. On estime qu'autour de 50% de la consommation mondiale de kaolin porte sur les applications dans l'industrie de papier. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles kaolinitiques forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires et de la céramique fine. Le kaolin est utilisé en peinture en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement. Environ 600 000 tonnes sont utilisées annuellement dans ce secteur. La consommation de kaolin dans le caoutchouc et le PVC dépasse 1.3 Mt par an [1]. Le kaolin est également utilisé dans des applications médicales et cosmétiques [2].

Si le kaolin a une longue tradition d'utilisation, d'autres argiles kaolinitiques, à l'instar de l'halloysite, sont relativement moins utilisées. Pour développer ses applications, une étude fondamentale s'impose. Elle requiert la conjugaison d'un ensemble de techniques de caractérisation, parmi lesquelles deux se sont imposées : les spectroscopies de vibration et les méthodes diffractométriques.

La méthode de diffraction des rayons X sur des poudres, inventée par P.W. Debye (1884-1966) et P. Scherrer (1890-1969), a servi à l'étude des propriétés cristallographiques d'une très grande diversité de matériaux naturels ou de synthèse dans différentes disciplines scientifiques: minéralogie, chimie organique et minérale, métallurgie, biologie, etc., grâce au développement de méthodes et programmes informatiques. La conception de nouveaux logiciels d'exploitation de diagrammes tels que Espoir [3], Gsas [4], Pssp [5], Fullprof [6] et X'Pert plus [7], a permis d'étudier des échantillons de plus en plus complexes, tels que la caractérisation des zéolithes LZ-276 et LZ-277 [8], la détermination de la structure de TPA-ZSM 5 [9], l'analyse quantitative de la montmorillonite [10], ...

La connaissance des propriétés texturale, morphologique... des matériaux a également une grande importance car elle a une influence directe sur la compréhension et la prédiction du comportement de ces solides sous diverses conditions.

Si les bentonites algériennes et le kaolin de Tamazert ont fait l'objet d'une recherche fondamentale, assez exhaustif, couronnée par un certain nombre de publications [11-16], il n'existe pas de travaux concernant le matériau halloysite. Il s'agit d'une argile kaolinitique, de type 1:1, utilisée essentiellement dans l'industrie céramique, connue sous la dénomination de DD3, car issue du 3<sup>ème</sup> gisement de Djebel Debbagh (Guelma).

Le travail réalisé consistait à caractériser la structure, la texture et la morphologie de DD3. Ce matériau a subi par la suite un traitement mécanique à travers une dispersion par ultrasons, suivi par une intercalation par le diméthylsulfoxyde (DMSO), afin de modifier ses propriétés physicochimiques. Cette modification a pour but de provoquer un écartement de l'espace interfoliaire, de sorte à libérer plus d'espace à l'intérieur de ce matériau et ainsi augmenter sa surface interne. Nous avons examiné par la suite la possibilité d'utiliser les halloysites intercalées par le DMSO, 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'ensemble des travaux réalisés est présenté en quatre chapitres. Une étude bibliographique relative aux propriétés physico-chimiques des argiles, du violet cristal ainsi qu'un certain nombre de méthodes (DRX, spectrophotométrie UV/Visible) sont présentées dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre est consacré au traitement mécanique de l'argile, sa caractérisation par différentes techniques ainsi que son intercalation par le diméthylsulfoxyde (DMSO). Pour cela, nous avons considéré le temps de contact solution DMSO-matériau ainsi que le rapport solide/solution. Le suivi de l'intercalation a été assuré par diffraction des rayons X. C'est ainsi que les paramètres cristallographiques des matériaux modifiés ont été calculés, en utilisant le logiciel X'Pert plus. Le troisième chapitre traite de la récupération du violet cristal par les halloysites modifiées. L'adsorption est réalisée à pH fixe et à différentes températures. Une attention particulière a été portée sur la cinétique d'adsorption ainsi que sur la modélisation des isothermes, à l'équilibre. Sachant que nos matériaux se sont révélés de piètres adsorbants quant à la récupération de colorants anioniques, l'échantillon le plus intercalé a été traité par l'hexadécyltriméthylammonium bromure, HDTMA, à différentes concentrations. Le HDTMA, appelé aussi CTAB, est un tensioactif cationique. Son apport favoriserait éventuellement la récupération de colorants anioniques. Dans le but de vérifier cette hypothèse, l'adsorption du rouge Congo a été réalisée en considérant divers rapports de HDTMA. Ce travail a fait l'objet du quatrième chapitre. Le manuscrit s'achève par une synthèse des principaux résultats de ce travail.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.H. Murray, *Applied Clay Mineralogy*, Elsevier, Pays-Bas (2007).
- [2] R. Canning, *Cosmetic kaolin: not just a pretty face*, *Industrial Minerals Sep* (2006) 79.
- [3] A. Le Bail, *Materials Science, Forum* 65 (2001) 378.
- [4] A.C. Larson, R.B. Von Dreele, *Los Alamos National Laboratory n° LAUR-86-748* (2000).
- [5] S. Pagola, P.W. Stephens, *Materials Science, Forum*, 40 (2000) 321 .
- [6] C.J. Rodriguez, *Abstracts of satellite Meeting on powder diffraction of the XVth IUCr Congress. Toulouse, France* (1990) 127.
- [7] H. Koninklijke, Philips Electronics N.V. *Program for Crystallography and Rietveld Analysis, Version 1.0* (1999).
- [8] G.W. SKeels, M. Sears, C.A. Bateman, N.K. McGuire, E.M. Flanigen, M. Kumar, R.M. Kirchner, *Applied Catalysis B : Environmental* 30 (1999) 335.
- [9] Y. Yokomori, S. Idaka, *Microporous and Mesoporous Materials* 28 (1999) 405.
- [10] D. Dermatas, M.S. Dadachov, *Applied Clay Science*, 23 (2003) 245.
- [11] A. Bakhti, Z. Derriche, A. Iddou, Larid, *European Journal of Soil Science* 52 (2001) 683.
- [12] O. Bouras, M. Houari, M. Khalaf, *Environnement Technology* 52 (2001) 683.
- [13] M. Mana, M.S. Ouali, L.C. de Menorval, *J. Colloid and Interface Science* 307 (2007) 9.
- [14] A. Khenifi, Z. Boubarka, F. Sekrane, M. Kameche, Z. Derriche, *Adsorption* 13 (2007) 149.
- [15] D. Merabet, H. Belkacemi, *Annales de chimie* 28 (2003) 61.
- [16] N. Ouis, N. Benharats, M. Belbachir, *Comptes rendus de chimie* 7 (2004) 955.

# CHAPITRE I

## CONSIDERATIONS GENERALES

### I.1. ARGILES

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

#### I.1.1. Structure et classification

Les minéraux argileux appartiennent à la famille des phyllosilicates plus ou moins hydratés et sont constitués par une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition  $T_2O_5$  (T pouvant être  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens [1]. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire. Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie.

L'organisation structurale des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions  $\text{O}^{2-}$  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 [2].

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

#### a- Minéraux à 7Å

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

### b- Minéraux à 10 Å

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

### c- Minéraux à 14 Å

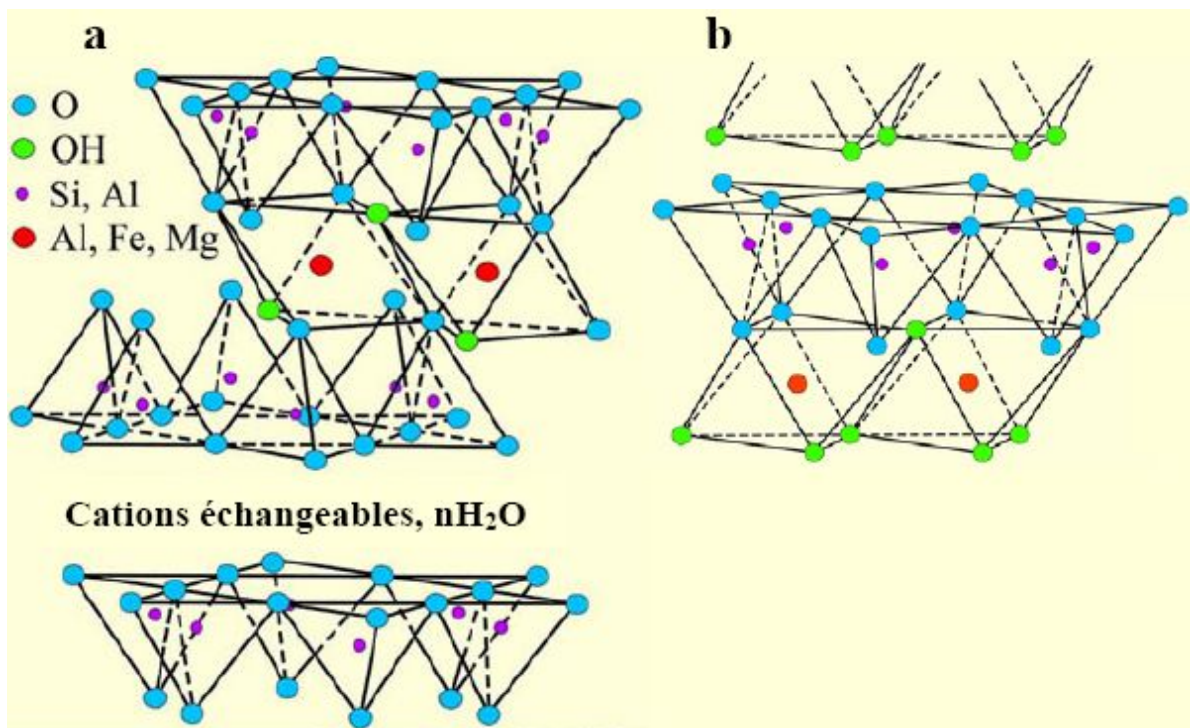
Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires. Il est qualifié de **TOTO**. Son épaisseur est d'environ 14 Å.

### d- Minéraux interstratifiés

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

#### I.1.2. Minéraux 1 :1

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



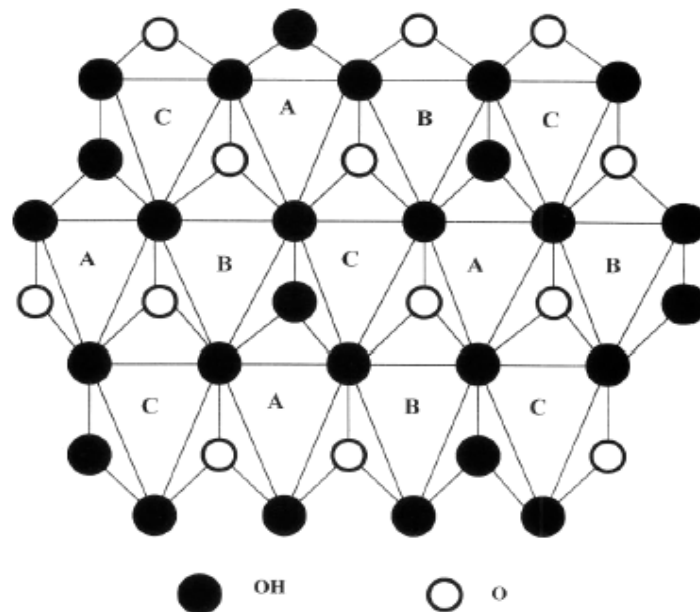
**Figure I.1:** Structures des minéraux argileux de type 2 :1 (a); de type 1 :1 (b)

Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes 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 coordinence octaédrique est trivalent, l'un de ces sites reste inoccupé. La nature du site octaédrique A, B ou C vacant permet de différencier les minéraux de type 1/1. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides (Figure I.2).



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

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

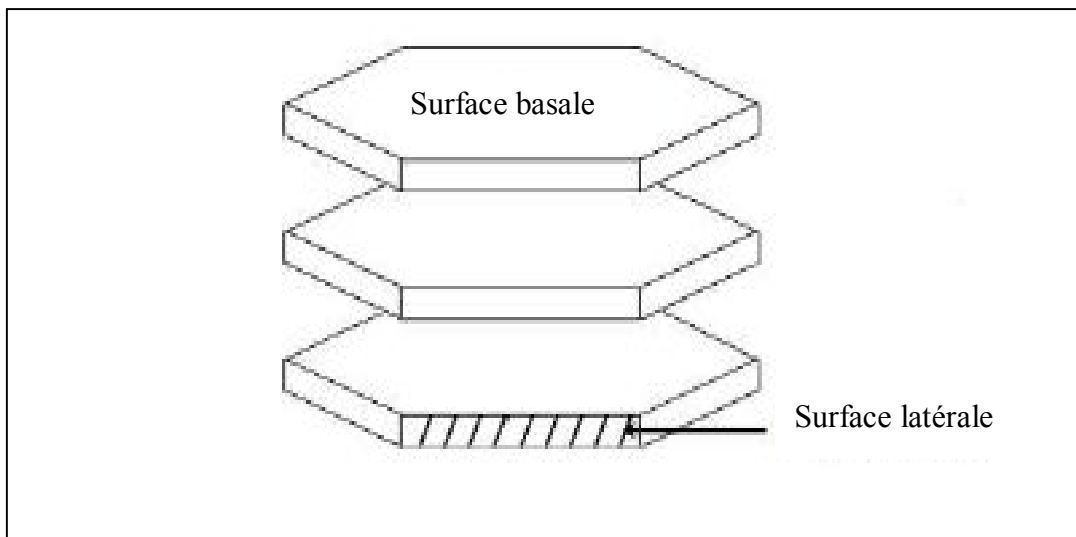
La kaolinite est le minéral caractéristique des argiles de type 1 :1, de formule chimique  $\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$ . En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire appartient au système triclinique et son groupe spatial est  $C_1$ .

Les paramètres cristallographiques de la kaolinite sont:

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

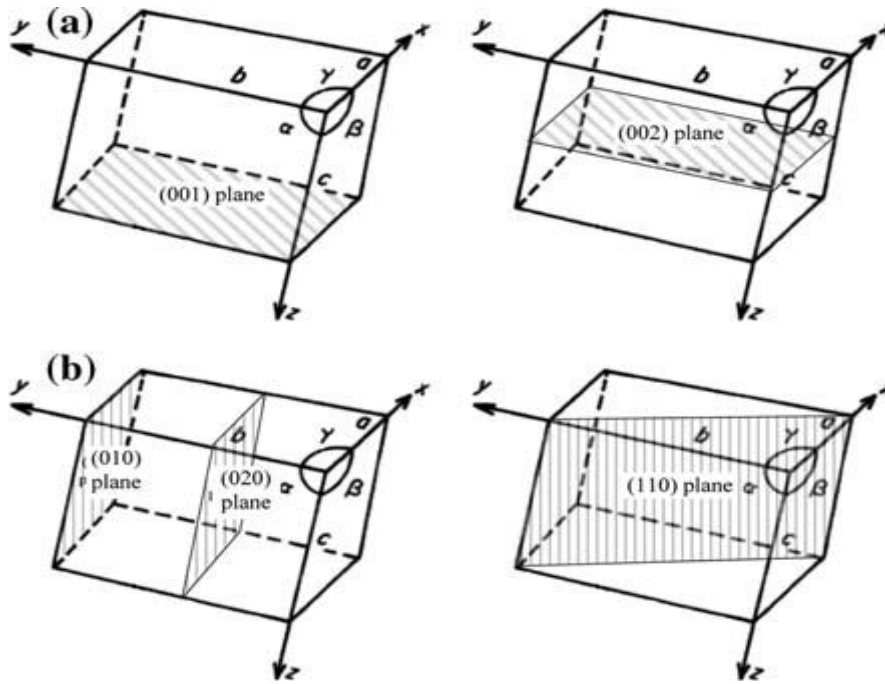
$$\alpha = 91,70^\circ, \beta = 104,86^\circ, \gamma = 89,82^\circ.$$

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



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

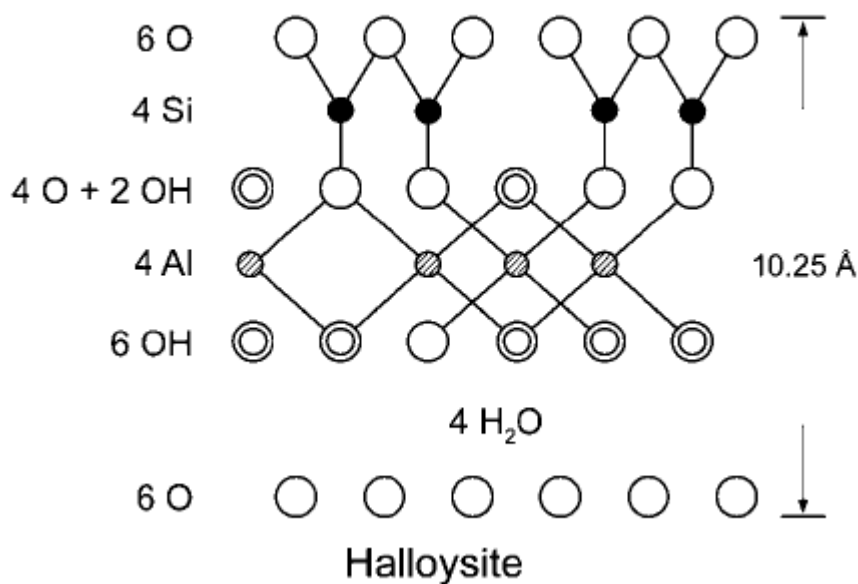
Ces cristaux sont délimités par les faces basales (001) et (002) et les faces latérales (110),  $(\bar{1}\bar{1}0)$  et (020) (Figure I.4.). Leurs dimensions varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5  $\mu\text{m}$  et leur épaisseur entre 10 et 200 nm. Les faces latérales portent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



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

### - Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique:  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ . La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau (Figure I.5.). Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place.

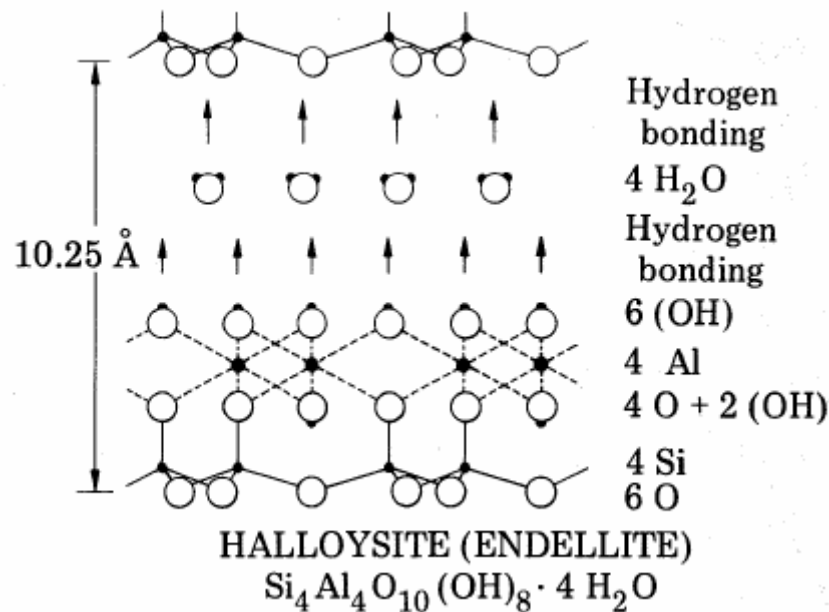


**Figure I.5:** Structure de l'halloysite hydratée

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

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

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



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

### I.1.3. Ordre, désordre et cristallinité

#### I.1.3.1. Désordre dans les plans (ab)

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

des bandes (*hkl*). Lorsque le désordre cristallin croît dans le plan (a, b), les raies constitutives de ces bandes deviennent plus larges et leur hauteur relative diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. Le paramètre le plus utilisé, caractéristique de la concentration en défauts, est l'indice de cristallinité défini par HINCKLEY [6]. Cet indice, HI, est déterminé à partir des pics des bandes (02l) et (11l), en utilisant l'expression :

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

Où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (110) et (111), définies par rapport au bruit de fond local des bandes (02l) et (11l).  $A_t$  est la hauteur du pic (110), mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes. Il a été prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de cet indice de cristallinité et l'augmentation du nombre de défauts structuraux, présents dans le plan (a, b) de différentes kaolinites, dès lors que les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions [7].

### **I.1.3.2. Désordre selon l'axe c**

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

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

Amigo et al [9] ont constaté l'existence d'une corrélation entre la définition des bandes (02l) et (11l) et la largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002). Ils proposent même d'utiliser le critère de la largeur de ces raies, pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites, suggérant ainsi l'existence d'une relation entre le désordre dans les couches et le nombre de défauts d'empilement.

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

$$L = \frac{K\lambda}{\beta d_{00l} \cos 2\theta} \quad (I.2)$$

Où  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic (00l), après correction de la contribution de l'appareillage,  $\theta$  l'angle de diffraction,  $d_{00l}$  la distance réticulaire caractéristique des plans (00l),  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et  $K$  une constante égale à 0,91. Il est d'usage de considérer que la kaolinite est bien cristallisée quand  $L$  est voisin de 75.

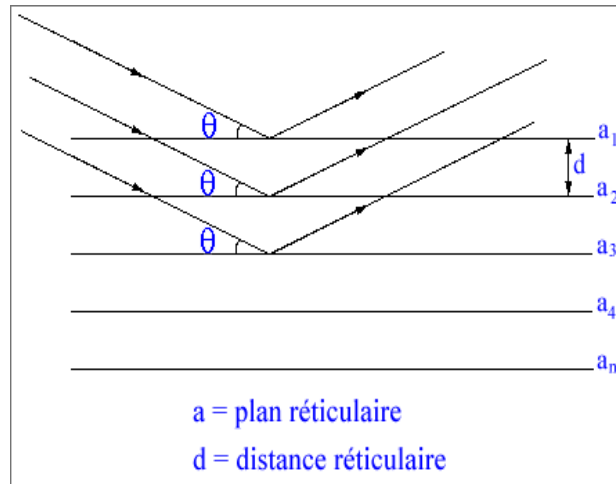
## **I.2. DIFFRACTION DES RAYONS X SUR POUDRES**

### **I.2.1. Généralités**

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

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

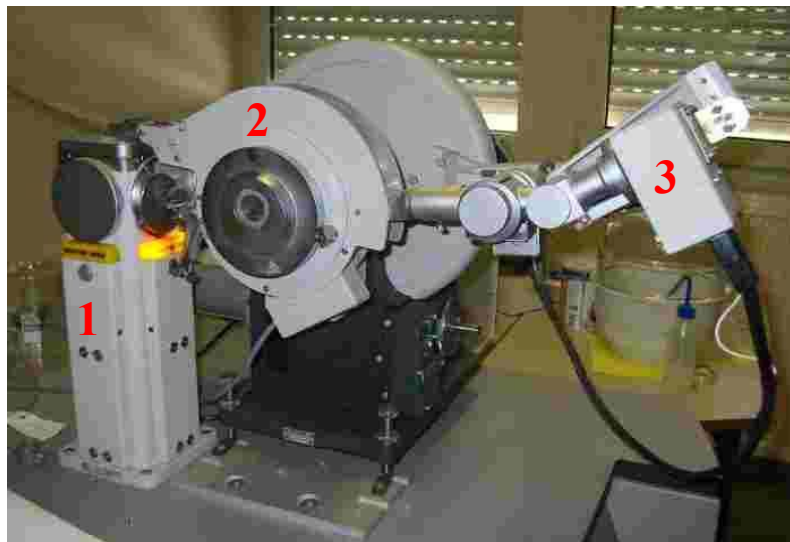
Un faisceau de rayons X incident, de longueur d'onde  $\lambda$ , ne sera réfléchi par une famille de plans ( $h, k, l$ ) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle  $\theta$ , dit angle de Bragg.



**Figure I.7:** Principe de la loi de Bragg

### I.2.2. Diffractomètre à poudre

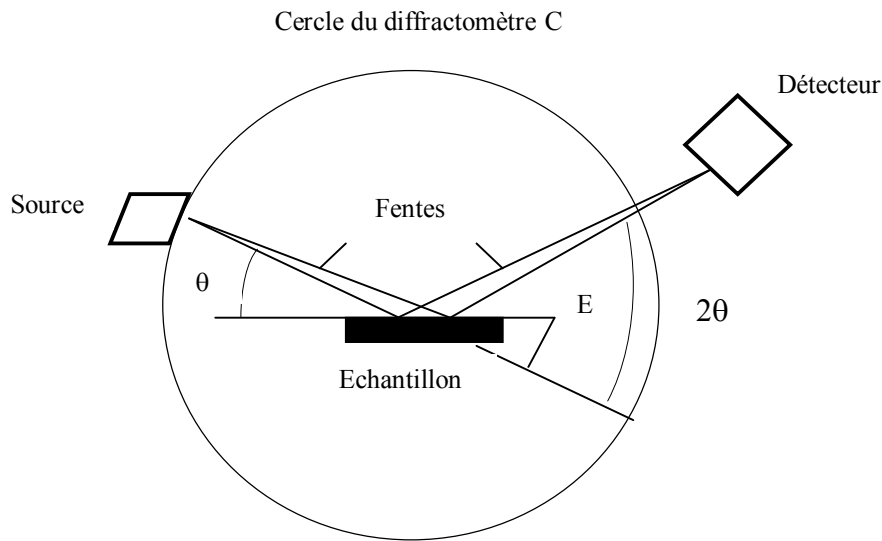
Actuellement, l'appareil le plus utilisé est le diffractomètre à poudre à focalisation Bragg-Brentano. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Il est constitué d'un générateur, un tube à rayons X, un goniomètre, un détecteur et d'un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



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

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

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



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

Le rayonnement incident est monochromatique. La source S est linéaire et perpendiculaire au plan d'incidence. Elle est placée sur le cercle (C) du diffractomètre. L'échantillon (E) est tel que son plan de référence passe par l'axe du diffractomètre (C) et tourne autour de cet axe avec une vitesse  $\omega$  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:

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

Cependant, on registre dans le plan du spectromètre toutes les réflexions sélectives correspondant à des nœuds du réseau réciproque contenus dans la sphère centrée à l'origine O du réseau et de rayon  $2/\lambda$ , c'est-à-dire correspondant à des équidistances entre plans de

l'espace direct supérieures à  $2/\lambda$ . La sphère de centre O et de rayon  $2/\lambda$  est appelée sphère de résolution.

### I.3. EXPLOITATION D'UN DIAGRAMME DE DIFFRACTION SUR POUDRE

La diffraction sur poudre donne accès à un certain nombre d'informations importantes bien qu'elle ne représente qu'une projection à une dimension de l'espace réciproque tridimensionnel  $I=f(2\theta)$  [13].

#### I.3.1. Position des raies de diffraction

La position angulaire,  $\theta_{hkl}$ , des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (I.4)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident.

De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances interréticulaires,  $d_{hkl}$ .

#### I.3.2. Intensités intégrées

L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural et les facteurs de déplacements atomiques. En effet, l'intensité intégrée  $I_k$  d'une raie de diffraction ( $\vec{H}$ ) est proportionnelle au carré du module du facteur de structure,  $F_h$ , défini comme :

$$F_{\vec{h}} = \sum_{j=1}^{maille} f_j N_j \exp(2i\pi \vec{h} \cdot \vec{x}_j) \exp(-\beta_j \sin^2 \theta_{\vec{h}} / \lambda^2) \quad (I.5)$$

Où

$\vec{x}_j$  de coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$  est la position de l'atome j de la maille.

$f_j$ : Facteur de diffusion de l'atome j.

$N_j$ : Taux d'occupation de l'atome j sur le site.

$\vec{h}$ : Vecteur  $\vec{h} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  du réseau réciproque.

Soit 
$$D_j = \exp(-B \sin^2 \theta_{hkl} / \lambda^2) = \exp(-B_j / 4 d_{hkl}^2), \quad (I.6)$$

$D_j$  prend en compte l'influence des déplacements atomiques définis par les  $B_j$  par rapport aux positions d'équilibre. On l'appelle facteur de Debye-Waller.

L'intensité diffractée peut s'écrire sous la forme simplifiée :

$$I_{\vec{h}} = S m_{\vec{h}} L_p |F_{\vec{h}}|^2 \quad (I.7)$$

Où

S: Facteur d'échelle commun à toutes les réflexions.

$m_{\vec{h}}$  : Multiplicité de la réflexion.

$L_p$ : Facteur de Lorentz-Polarisation.

### I.3.3. profils des raies de diffraction

Les paramètres de forme de raie décrivent la fonction du profil de diffraction, qui traduit la distribution d'intensités, autour de la position de Bragg  $2\theta_k$ . Les pics de diffraction sont élargis par divers effets physiques et leur élargissement est généralement quantifié, soit par la largeur à mi-hauteur (Full Width at Half-Maximum) noté FWHM ou H, soit par la largeur intégrale,  $\beta$ , définie comme la largeur du rectangle qui aurait la même surface et pour longueur la hauteur du pic.

$$\beta = 1/I_{\max} \int y(2\theta) d(2\theta) = \frac{\text{surface}}{I_{\max}} \quad (I.8)$$

Le profil expérimental  $h(x)$  d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale  $f(x)$  et du profil lié à la microstructure de l'échantillon  $g(x)$  :

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y).g(x-y)dy \quad (I.9)$$

Où  $x$  et  $y$  définissent la déviation angulaire de chaque point de sa position  $2\theta$ .

## I.4. ANALYSE DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION SUR LES POUDRES

Le problème central de la diffraction des rayons X, par les poudres, est le chevauchement des pics de diffraction. Toutes les réflexions qui diffractent au même angle de Bragg ou à des angles voisins se superposent. Ceci explique que la technique des poudres a

longtemps été restreinte à l'étude de composés relativement simples, de symétrie cristalline élevée ou de petite maille élémentaire.

La première étape de toute analyse d'un diagramme de poudres consiste à séparer au mieux les contributions des différents plans (hkl), pour avoir accès à l'information cristallographique la plus complète. Ceci peut être réalisé à partir de l'une des méthodes d'analyse décrites ci-dessous, qui sont fonction du but recherché, de la résolution du diagramme et de la connaissance, à priori, que l'on a du matériau à étudier. Les aspects essentiels de ces approches sont :

#### **I.4.1. Recherche des pics**

Il s'agit là d'une des premières informations fournies par la diffraction par les poudres. La position des pics est facile à déterminer, avec une bonne précision, à l'aide d'un programme de recherche automatique des pics, à partir de données digitalisées, fournies par les diffractomètres modernes [14]. Le résultat de cette démarche est une liste de pics avec leurs positions et une estimation de leur intensité, basée sur la hauteur du pic.

#### **I.4.2. Décomposition du diagramme (ajustement individuel des pics)**

Le but de cette méthode d'analyse est d'ajuster une fonction analytique simple (PSF), sur chacun des pics de diffraction d'un diagramme. La position approximative des pics de Bragg est alors repérée visuellement sur un écran graphique, puis ajustée par la méthode des moindres carrés. La seule contrainte imposée par cette méthode réside dans le choix, à priori, de la fonction mathématique décrivant chaque profil individuel. L'efficacité de cette méthode bien limitée par le chevauchement des raies voisines. Le résultat de cette méthode de décomposition est une longue liste de paramètres affinés ( $2\theta$ , intensité intégrée, largeur et forme du profil) pour chacune des raies visibles sur le diagramme [15].

#### **I.4.3. Affinement de profil avec contrainte de maille (APCM)**

Le profil global de diffraction est analysé sans référence à un modèle structural, mais sous contrainte d'une maille élémentaire. L'intensité observée  $y_i$  à chaque pas  $i$  du profil est modélisée par une intensité calculée  $y_{ci}$  :

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{k=k_1}^{k_2} I_k \Omega_{ik} \quad (\text{I.10})$$

$y_{bi}$ : Intensité du fond continu au pas de mesure  $i$ .

$\Omega_{ik} = \Omega(2\theta_i - 2\theta_k)$  décrit la forme du pic  $k$  à l'angle de Bragg  $2\theta_k$ .

$I_k$ : Intensité intégrée du  $k$  ième pic du diagramme contribuant au pas de mesure  $i$ .

Le programme d'affinement minimise la fonction suivante appelée résidu  $M$ :

$$M = \sum_i \omega_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{I.11})$$

$\omega_i$  désigne le poids associé à l'intensité  $y_i$  mesuré au  $i^{\text{ème}}$  pas du diagramme, lors de l'affinement par la méthode des moindres carrés ;

$$\omega_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad (\text{où } \sigma_i \text{ est la variance associée à l'observations } y_i).$$

Cette approche fut initialement proposée par Pawley [16]. Elle constitue une technique pratique pour extraire le maximum d'informations du diagramme de diffraction d'échantillons, dont on connaît la maille cristalline mais pas l'arrangement structural. Dans cette procédure, toutes les réflexions pouvant apparaître dans le domaine angulaire étudié, qui sont générées à partir des paramètres de maille approchés et du groupe d'espace, puis les intensités correspondantes, sont affinées par la méthode des moindres carrés.

#### **I.4.4. Figures de mérite**

Pour juger la validation de la qualité d'un affinement de profil, plusieurs mesures du résidu ont été introduites. Appelés les facteurs de reliabilité,  $R$ , ils permettent de calculer le degré de fiabilité de la maille proposée, par rapport à la structure cristalline réelle, et de mesurer l'accord entre les observations et le modèle calculé, au cours d'un affinement [17, 18]. Quand ils atteignent une valeur suffisamment faible, cela signifie que le modèle de maille est acceptable; on peut alors passer à l'étape suivante, c'est-à-dire l'intégration des intensités diffractées et l'affinement des paramètres de maille. Les facteurs les plus fréquemment employés sont :

Facteur de profil non pondéré ( $R_p$ ):

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{iobs} - y_{ical}|}{\sum_i y_{iobs}} \cdot 100 \quad (I.12)$$

Facteur de profil pondéré ( $R_{wp}$ ) :

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i \omega_i (y_{iobs} - y_{ical})^2}{\sum_i \omega_i (y_{ical})^2}} \cdot 100 \quad (I.13)$$

Où  $\omega$ , est la fraction pondérée.

Facteur lié aux fluctuations statistiques en l'absence des erreurs systématiques :

$$R_{exp} = \left[ \frac{N - P + C}{\sum_i \omega_i (Y_{iobs})^2} \right]^{1/2} \cdot 100 \quad (I.14)$$

Où N et P sont respectivement le nombre d'informations utilisées et le nombre de paramètres.

C représente le nombre de contraintes.

Facteur de Bragg :

$$R_B = \frac{\sum_i |I_{iobs} - I_{ical}|}{\sum_i I_{iobs}} \cdot 100 \quad (I.15)$$

$R_B$  constitue probablement le meilleur critère pour s'assurer de l'accord entre les données expérimentales et le modèle structural utilisé. Par contre, la valeur de  $R_{wp}$  tend à être dominée par la précision de la fonction de profil (PSF) à décrire la forme des pics, alors qu'elle est relativement peu sensible aux paramètres structuraux.

#### I.4.5 Asymétrie des pics de diffraction

Il est fréquent d'observer que les pics de diffraction mesurés à bas angle en montage à longueur d'onde fixe, présentent une certaine asymétrie [19, 20]. Cet effet provient en grande partie du fait que ce qui est réellement mesuré expérimentalement est une portion d'un cône de Debye-Scherrer, de demi angle d'ouverture  $2\theta$ . La taille de l'échantillon conduit à un effet additionnel sur l'asymétrie, puisque on n'observe pas un seul anneau mais une distribution d'anneaux. Ce cône étant une surface courbe, elle introduit une distorsion de la forme et de la position des pics. Ces distorsions sont habituellement faibles, sauf aux très bas ou très grands angles. Cet effet, peut être pris en compte, lors d'un affinement de profil, en multipliant l'intensité calculée à chaque pas par un facteur d'asymétrie empirique, de la forme [21]:

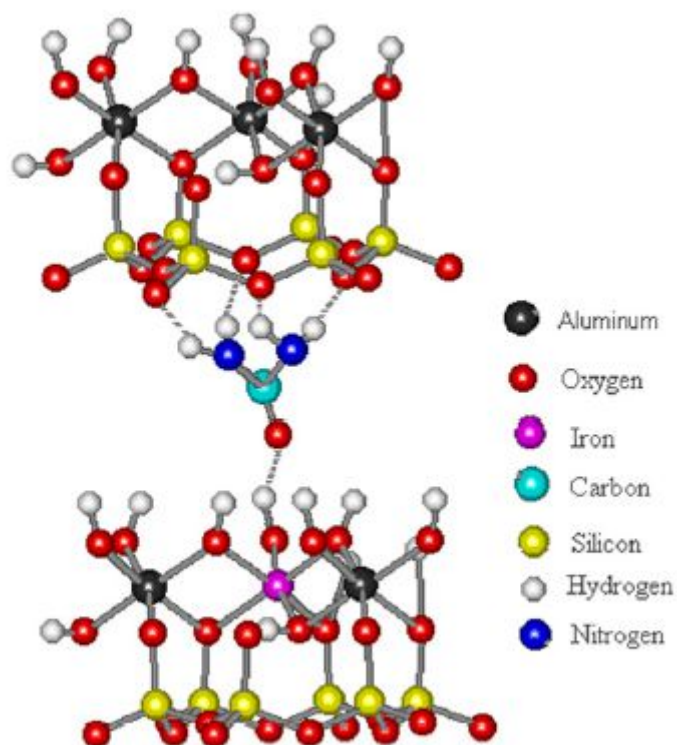
$$A(2\theta_i - 2\theta_h) = 1 - A \sin(2\theta_i - 2\theta_h) \cdot (2\theta_i - 2\theta_h)^2 / \tan \theta_h \quad (I.16)$$

A étant le paramètre à affiner et  $\theta_h$  est la position de la raie. Cette correction est convenable dès lors que l'asymétrie des pics n'est pas trop importante.

#### I.5. INTERCALATION DES ARGILES DE TYPE 1 :1

La capacité de certains composés organiques ou inorganiques de s'intercaler, dans une kaolinite ou halloysite, a été mise en évidence en 1962 par Wada et Weiss. Des recherches à caractère fondamental ont été menées, par la suite, afin d'augmenter l'écart existant entre deux feuillets élémentaires consécutifs, sans que des applications soient proposées. Les argiles de type 1 :1 intercalées suscitent à nouveau un regain d'intérêt, depuis qu'elles ont été à l'origine de l'obtention de matériaux nanocomposites susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle [22-24]. Des argiles anioniques ont également été intercalées par l'acide férulique: un composé doté de propriétés antioxydantes, en raison de sa capacité à piéger les radicaux libres, d'où des applications dans les domaines pharmaceutique et cosmétique [25].

L'intercalation de l'halloysite consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structurels élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes (§I.1.2, Figure I.6), le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuille doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe *c*. Nous avons représenté, à titre d'illustration, le modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée (Figure I.10) [26].



**Figure I.10.** Modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée

### I.6. VIOLET CRISTAL [27-29]

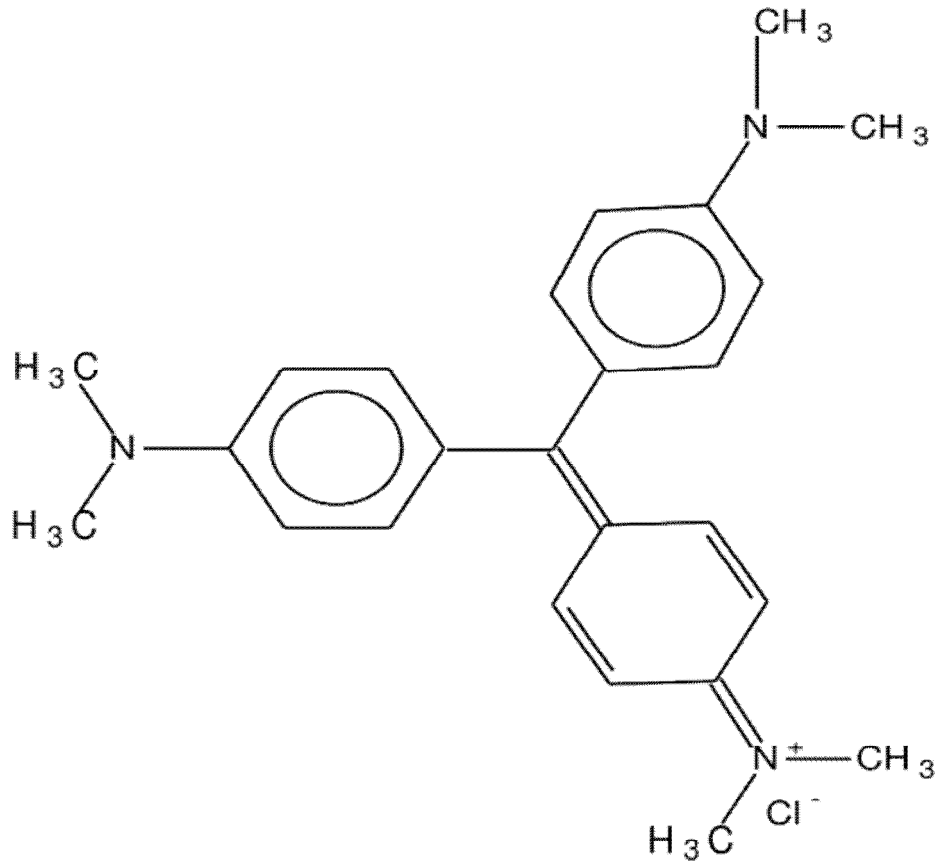
Le Violet cristal est un colorant appelé aussi “ violet de gentiane ”. Il fait partie des Violet de méthyle qui constituent un groupe de colorants basiques. C'est un mélange de chlorhydrates de violets 5- et 6-méthylés (pentaméthylpararosaniline et violet hexaméthylé). Ils font partie du groupe des rosanilines qui, à leur tour, appartiennent aux triphénylméthanés. Ce colorant possède aussi d'autres noms, tels que [méthyle violet 2B](#), 6B et 10B, selon que la [molécule](#) contient 4, 5 ou 6 groupements méthyles. On appelle, parfois, cristal violet ou violet de Paris, le méthyle violet 10B, tandis que le méthyle violet 2B est connu sous la dénomination de violet de méthyle. C'est un colorant de couleur violette, d'autant plus foncée que le nombre de groupements méthyles augmente.

Sa structure chimique brute est :

- 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:  $C_{25}H_{30}N_3^+Cl^-$

La structure du violet cristal (6B) est représentée sur la figure I.11.



**Figure I.11** : Structure du violet cristal (6B)

**Propriétés du violet cristal :**

- Apparence :

Solide poudreux, vert foncé à odeur caractéristique.

- Propriétés physiques :

État physique : Solide.

Masse moléculaire : 408,03.

Solubilité dans l'eau : Soluble.

-Stabilité :

Ce produit est instable dans les conditions suivantes: le produit est photosensible, il se décompose progressivement lorsqu'il est exposé à la lumière.

- Incompatibilité :

Ce produit est incompatible avec les substances suivantes: les agents oxydants forts et les acides.

- Produits de décomposition :

Décomposition thermique, à plus de 205 degrés Celsius: cette substance se décompose à son point de fusion.

- Domaines d'application :

Le violet cristal est aussi bien 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).

Le méthyle violet 2B (ou violet de méthyle) et le méthyle violet 10B (ou violet de cristal) sont également des indicateurs colorés. Ils sont jaunes à un pH inférieur à 1,6-1,8 et violet au-delà.

**Risques et propriétés environnementales :**

- Risques chimiques :

Matière toxique ayant des effets immédiats graves.

- Propriétés toxicologiques :

Ce produit est absorbé par les voies digestives.

Irritation: peau, yeux, voies respiratoires, voies digestives; corrosion possible : peau.

Sensibilisation possible de la peau.

Il existe des études chez l'humain ou l'animal suggérant une augmentation de l'incidence d'un effet cancérigène.

Dose létale chez l'homme : concentration létale 50.

Souris (Orale) : 96 mg/kg.

Lapin (Orale) : 150 mg/kg.

Rat (Orale) : 420 mg/kg.

## I.7. SPECTROPHOTOMETRIE UV/VISIBLE

L'absorption de la lumière visible ou ultraviolette par une molécule organique implique des changements dans les niveaux d'énergie électroniques à l'intérieur de la molécule. Le spectre d'absorption électronique est un terme général qui couvre les régions visibles et/ou ultraviolettes, à partir de 190 nm jusqu'à 800 nm [30].

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* [31].

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

$$\ln \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{I.17})$$

Où :

I : intensité de lumière sortante,

$I_0$  : intensité de lumière entrante,

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

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

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

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

## - Spectrophotomètre UV/Visible

Un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties : la source, le système dispersif (combiné à un monochromateur) et le détecteur. Celles-ci peuvent se présenter séparément, ce qui permet de construire le système adapté à l'application à laquelle on le destine, mais peuvent également être intégrées dans un même instrument, pour les appareils d'analyse chimique. L'échantillon est intercalé sur le trajet optique, avant ou après le système dispersif (figure I.12). Nombre de réalisations instrumentales informatisées permettent de traiter les spectres.

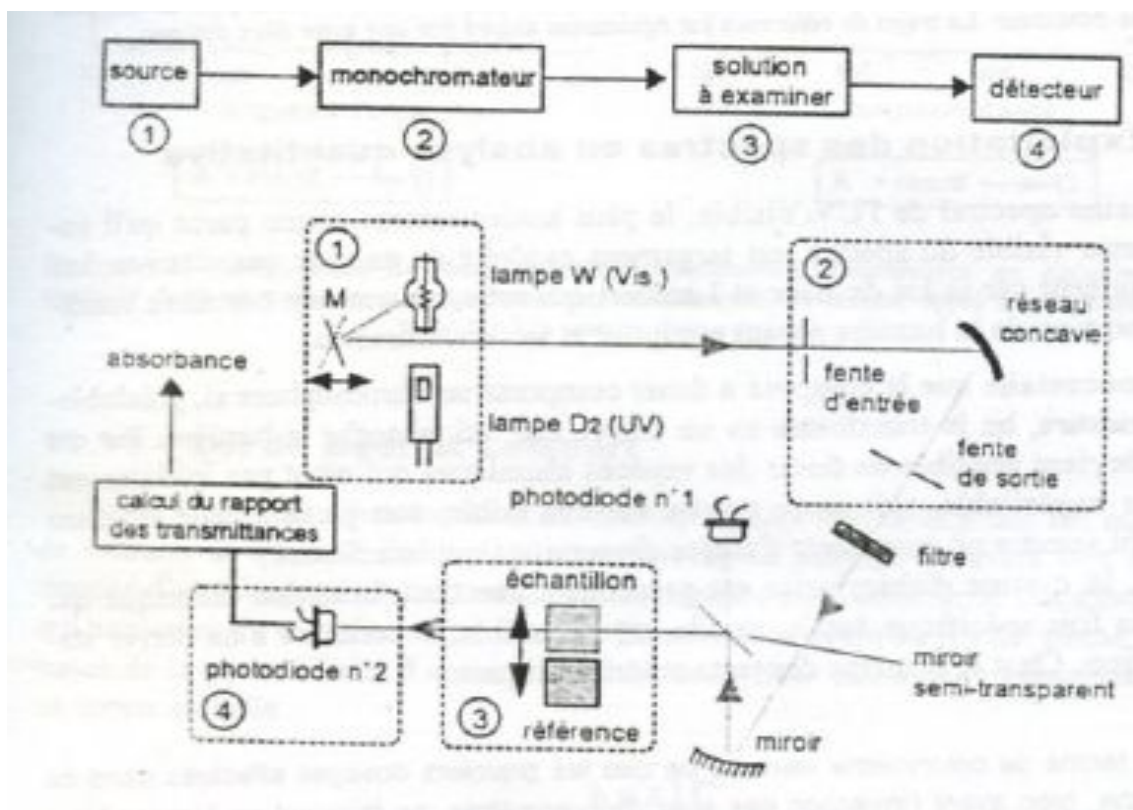


Figure I.12 : Schéma optique du spectrophotomètre simple faisceau

## **I.8. CONCLUSION**

A l'issue de ce chapitre consacré à des considérations générales, nous avons présenté un certain nombre de définitions et de propriétés physicochimiques de minéraux argileux, notamment ceux de type 1:1. Comme technique de caractérisation, nous avons insisté sur la diffraction des rayons X. Les propriétés du violet cristal ainsi que la spectrophotométrie UV/Visible ont été également abordées.

L'argile connue sous la dénomination de DD3 (Djebel Debbagh n°3) subira un traitement mécanique à travers une dispersion par ultrasons. Pour la caractériser, nous ferons appel à la fluorescence X, DRX, MEB et adsorption d'azote à 77 K. Nous tenterons par la suite de l'intercaler par le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'intercalation sera suivie par DRX à travers le logiciel X'Pert plus qui permettra de déterminer les paramètres du système cristallin, tels que le système cristallin, le groupe d'espace, les paramètres linéaire et angulaire des échantillons intercalés.

Les produits de l'intercalation ainsi que l'argile non modifiée seront utilisés dans l'élimination du violet cristal à partir d'une solution aqueuse. L'adsorption sera suivie par une étude cinétique. Des modèles d'isotherme seront appliqués aux données expérimentales et, enfin, une étude thermodynamique déterminera la nature et les grandeurs thermodynamiques pour ce procédé de dépollution.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. Morel, Les Sols cultivés, Techniques et Documentation, Lavoisier, Paris (1989).
- [2] S. Caillere, S. Henin, M. Rautureau, Minéralogies des argiles, 1-2, Masson, Paris (1982).
- [3] A. Baron, A. Bernard, F. X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, I. Voïnovitch, L'analyse minéralogique des sols argileux. Ed. Eyrolles Paris (1971).
- [4] F. E. Bear, Jackson, in chemistry of the soil, by litton Educational publishing, Inc. Ed.(1964).
- [5] C. A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux, Eds. Septima, (1982).
- [6] J. Lemaitre, A.J. Léonard, B. Delmon, Bull.Mineral, 105 (1982) 501.
- [7] D.N. Hinckley, Proc.11<sup>th</sup> National.Conference.on clays and clay mineralogist, .Ottawa (1962) 229.
- [8] M. Gartoli, M. Belloto, A. Guatieri, A. Pavese, clays and clay miner, 43 (1995) 438.
- [9] B. Tchoubar, A. Plançon, J.B. Brahim, C. Clinard, C. Sow, Bull. minéralogie, 105 (1982) 477.
- [10] F. Boucher, Formation permanente: diffraction par les matériaux polycristallins, Nantes (1999).
- [11] A.J.C. Wilson, Introductory tables for crystallography, C, Mathematical, Physical and chemical tables, 2<sup>nd</sup> Ed, JUCR, Kluwer, Dordrecht: IUCr/ Kluwer (1992).
- [12] R. Ouahas, Eléments de radiocristallographie, OPU, Alger (1984).
- [13] D.K. Smith, Computer analysis of diffraction data in Reviews in Mineralogy Modern Powder diffraction, Ed.D.L. Bish, J. E Post, Mineralogy. Society. American, 20 (1989) 183.
- [14] F. Hamzaoui, N. Bettahar, Cristallographie cours et exercices, Elbayane. Alger (2001).
- [15] E.F. Bertant, J. Appl, Acta. Cryst., 3 (1950) 14.
- [16] G.S. Pawley, Unit cell refinement from powder diffraction scans, J. Appl. Cryst. 21 (1981) 228.
- [17] A. Le Bail, NIST Special Publication 846 (1992).
- [18] R.J. Hill, R.X. Fisher, J. Appl. Cryst, 23 (1990) 462.
- [19] R.J. Hill, Powder diffraction 7 (1992) 63.
- [20] J.F. Berar, G. Baldinozzi, J. Appl. Cryst 23 (1993) 128.

- [21] L.W. Finger, D.E. Cox, A.P. Jephcoat, *J. Appl. Cryst.* 27 (1993) 892.
- [22] R. L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Kloprogge, *Spectrochim. Acta, Part A*, 56 (2000) 1191.
- [23] J. E. Gardolinski, H.P. Martins Filho, F. Wypych, *Quím. Nova*, 26 (2003) 30.
- [24] L. Cabedo, E. Gimenez, J. M. Lagaron, R. Gavara, J. J. Saura, *Polymer*, 45 (2004) 5233.
- [25] W.M. Bundy, *The diverse industrial applications of kaolin.* (1993) 43-74.
- [26] C.R. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, *Journal of. Colloid and Interface Science* 313 (2007) 537.
- [27] Specialized Information Services, ChemIDplus. Bethesda, MD : National Library of Medicine. (1994-). (Base de données) <http://chem.sis.nlm.nih.gov/chemidplus/>
- [28] 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).
- [29] *Toxicology and Applied Pharmacology*, 22 (1972) 1-5 [AP-034034].
- [30] W. Kemp, « *Qualitative organic analysis: spectrochemical techniques* », 2<sup>nd</sup> Ed, McGraw Hill book company, United Kingdom, 1986.
- [31] G. Charlot, « *dosages absorptiométriques des éléments minéraux* », 3<sup>ème</sup> Ed., 1978, MASSON, Paris.

## CHAPITRE II

### INTERCALATION DE L'HALLOYSITE PAR LE DMSO

#### II.1. INTRODUCTION

L'halloysite de Djebel Debbagh, DD3, a subi une caractérisation physicochimique par diffraction des rayons X et à travers la détermination de la composition chimique, de la morphologie et de la taille des cristallites, de la texture par adsorption d'azote à 77 K. La détermination des propriétés physicochimiques nécessite l'association de plusieurs techniques.

Le matériau a été par la suite intercalé par le DiMéthylSulfOxyde [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO], DMSO. Plusieurs paramètres ont été pris en considération, afin d'aboutir à des conditions menant à une intercalation optimale. Nous avons ainsi tenu compte de la quantité d'argile mise en contact avec la solution de DMSO, du temps de contact solide-solution et de la possibilité d'associer le DMSO avec H<sub>2</sub>O. Les produits de l'intercalation ont été caractérisés par diffraction des rayons X via la détermination des paramètres cristallographiques, grâce au logiciel Xpert plus.

#### II.2. COMPOSITION CHIMIQUE

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

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

Constituants	SiO <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  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 1,22, au lieu de 1,18, dans le cas d'une halloysite de référence, de formule:  $2\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3. 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ . Ce faible écart suggérerait la présence de silice libre (quartz) dans ce produit.

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

### II.3. ANALYSE MINERALOGIQUE

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

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

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

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

#### II.4. TRAITEMENT DE DD3 PAR LES ULTRASONS

Le principe de la méthode consiste à mélanger l'échantillon à traiter avec une solution aqueuse d'agents tensioactifs agissant comme défloculant (l'hexamétaphosphate de sodium). L'ensemble est soumis à une agitation ultrasonique, provoquée par un processeur ultrasonique, réglé à une fréquence de 960 kHz, pendant une durée de cinq à dix minutes. On procède, par la suite, au lavage de l'échantillon par l'eau distillée. Une fois le lavage terminé, l'échantillon doit être séché, puisque l'eau a tendance à adsorber les contaminants se trouvant dans l'air ambiant. Le séchage peut être réalisé par un courant d'azote ou bien d'air chaud débarrassé de la poussière. Les résultats sont représentés dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 :** Pics caractéristiques de l'argile DD3 traitée par ultrasons

Distance Interréticulaire (Å)	Angle de diffraction (2Theta)	Intensité observée (counts/s)	Intensité relative (%)	FWHM (counts/s)
10,0744	8,77	22,92	4,10	1,324
7,7092	11,469	558,63	100,00	3,916
7,482	11,819	37,85	6,78	0,635
6,4769	13,661	0,88	0,16	0,15
5,4898	16,132	1,05	0,19	0,105
5,3867	16,443	2,16	0,39	0,228
5,0516	17,542	0,44	0,08	0,066
4,7895	18,51	4,11	0,74	0,27
4,5124	19,658	386,05	69,11	1,509
3,6887	24,107	1,28	0,23	0,056
3,6508	24,361	130,53	23,37	1,152
3,3802	26,346	1,87	0,33	0,094
3,195	27,902	1,42	0,25	0,117
3,0222	29,533	68,3	12,23	2,565
2,7845	32,119	1,55	0,28	0,171
2,5841	34,687	28,86	5,17	0,614
2,5611	35,008	10,07	1,80	0,541

2,5125	35,707	48,48	8,68	1,434
2,4493	36,66	1,01	0,18	0,05
2,4192	37,134	0,12	0,02	0,05
2,3609	38,086	1,38	0,25	0,103
2,2808	39,477	0,08	0,01	0,05
2,2421	40,187	0,9	0,16	0,133
2,1689	41,606	22,5	4,03	0,91
2,1341	42,316	4,21	0,75	0,221
2,0968	43,108	1,23	0,22	0,137
2,0368	44,443	11,79	2,11	0,292
2,0012	45,277	8,18	1,46	1,288
1,9467	46,619	1,13	0,20	0,119
1,9088	47,601	14,58	2,61	0,655
1,8586	48,97	17,92	3,21	1,301
1,8282	49,838	5,36	0,96	0,189
1,8133	50,276	1,66	0,30	0,119
1,7879	51,041	0,01	0,00	0,05
1,7616	51,859	0,72	0,13	0,122
1,7005	53,87	4	0,72	0,283
1,6708	54,908	1,01	0,18	0,05
1,6484	55,719	0,33	0,06	0,05
1,6229	56,672	0,74	0,13	0,101
1,5522	59,505	2,18	0,39	0,175
1,4915	62,19	219,18	39,24	2,699
1,421	65,65	0,05	0,01	0,05
1,3823	67,73	1,42	0,25	0,157
1,3473	69,745	0,92	0,16	0,138

Afin d'établir une comparaison, nous avons reporté dans le tableau II.4 les intensités de réflexion dues aux impuretés quartz et calcite, avant et après traitement par ultrasons.

**Tableau II.4** : Intensités de quartz et de calcite avant et après traitement par ultrasons

Impureté	Quartz		Calcite	
	4,36 Å	3,4 Å	3,0 Å	2,3 Å
Intensité avant (%)	81,9	24,6	43,6	22,4
Intensité après (%)	-	0,3	12,2	0,01

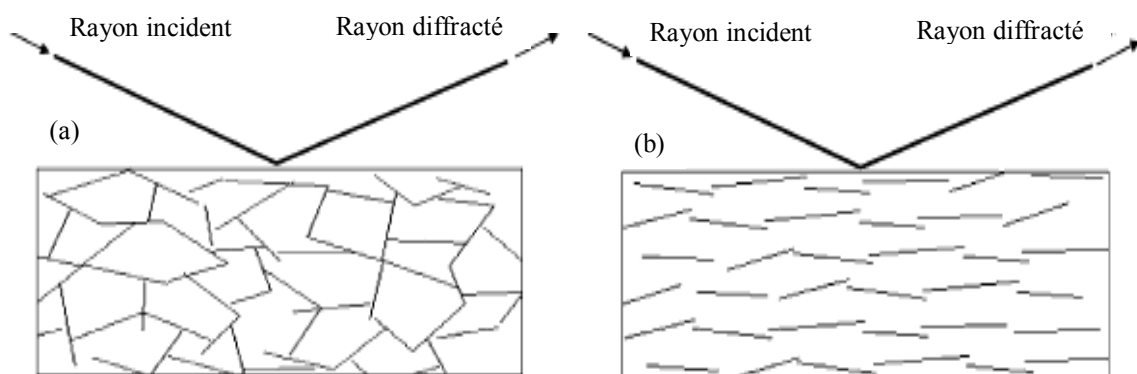
Le tableau II.4 montre que le traitement par les ultrasons a diminué d'une façon drastique les teneurs de quartz et de calcite contenues dans l'halloysite. Il s'agit d'une méthode de séparation mécanique conduisant à l'élimination des impuretés et des ciments

existant entre les particules. Elle permet l'obtention de particules d'une taille donnée, à une fréquence donnée. La fréquence optimale se déplace vers les basses valeurs quand la taille des particules augmente.

Les faces basales des particules d'argiles kaolinitiques sont négativement chargées tandis que les faces latérales sont chargées positivement en milieu aqueux [1]. Ceci conduit à une attraction entre les deux types de face, en milieu aqueux, de sorte qu'un phénomène d'agrégation des particules argileuses se produit, comme le montre la figure II.1.a.

Si l'on considère que l'association des particules est conditionnée par une interaction entre des surfaces basales négatives et des bords positifs, l'inversion de la charge des bords doit supprimer l'attraction bord à face, et donner des particules entièrement négatives entre lesquelles le potentiel d'attraction est très petit en valeur absolue. Cette inversion de la charge des bords est obtenue par l'addition au système d'agents dispersifs tel que l'hexamétaphosphate de sodium, comme mentionné ci-dessus. Ce polyanion se fixe sur les faces latérales des cristaux. Cette action chimique conjuguée à celle des ultrasons conduit à des particules argileuses bien dispersées, comme le montre la figure II.1.b, permettant ainsi d'obtenir des pics de diffraction bien distincts [2].

La dispersion des particules argileuses a eu pour conséquence l'augmentation du nombre de réflexions, après traitement par ultrasons (Tableau II.2 et II.3).

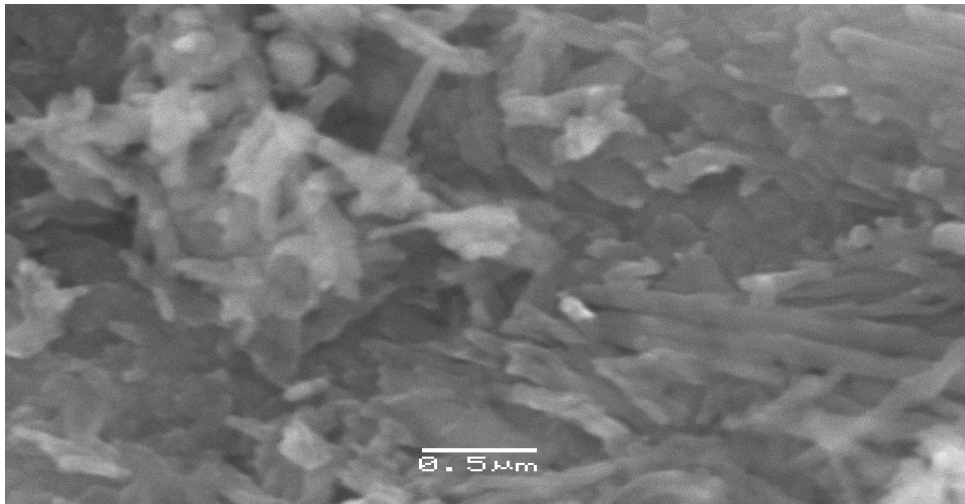


**Figure II.1:** Arrangement géométrique des particules d'argile kaolinitique

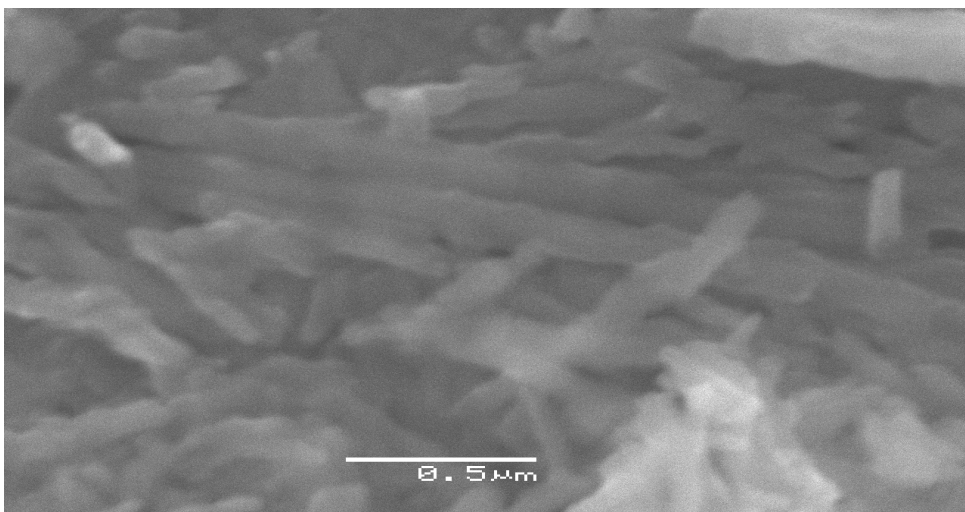
(a): particules agglomérées; (b): particules dispersées

## II.5. ANALYSE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de DD3 a été réalisée sur un microscope de type JEOL, JSM-6360, avec un agrandissement de 30000 et 50000 fois (figures II.2 et II.3, respectivement). Les particules argileuses se présentent sous la forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$  [3, 4]. La microscopie électronique à balayage est une technique d'analyse de choix, dès lors qu'il s'agit de distinguer entre une halloysite et une kaolinite. Les particules de cette dernière se présentent, en effet, sous la forme de plaquettes hexagonales, voire allongées, parfois réduites à des losanges.



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



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

## II.6. ANALYSE TEXTURALE

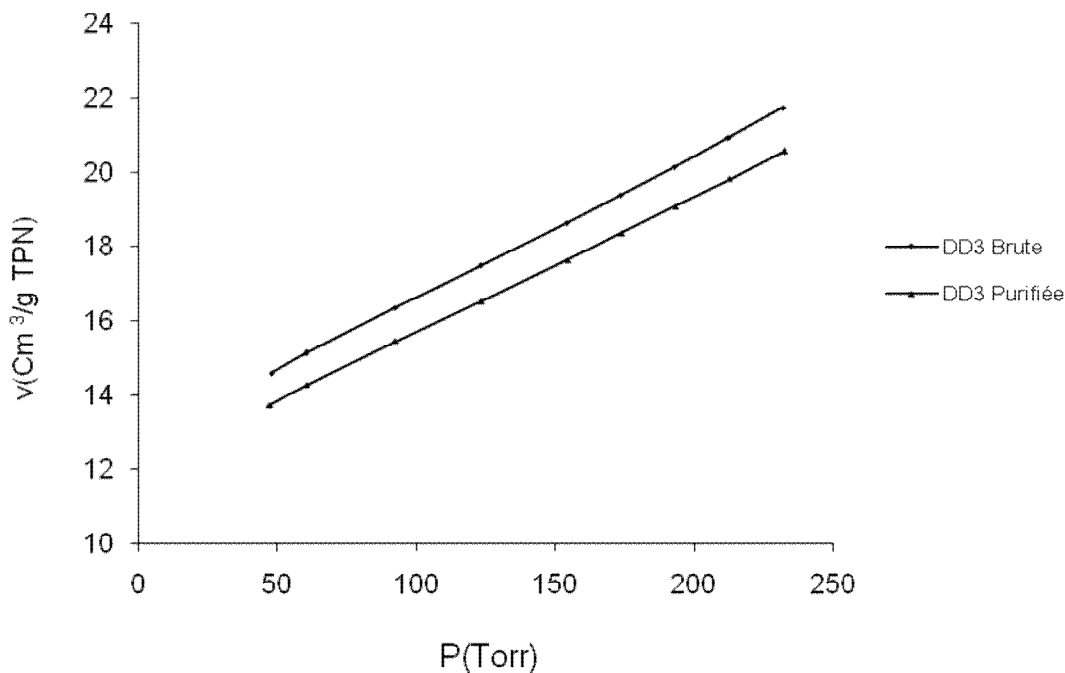
### II.6.1. Introduction

L'adsorption de gaz s'avère une des méthodes de caractérisation les plus utilisées, actuellement, et paraît particulièrement adaptée au contrôle des échantillons. L'adsorbat choisi est l'azote qui ne présente aucune difficulté à pénétrer dans les argiles. L'adsorption de  $N_2$  est généralement effectuée à 77 K.

### II.6.2. Isothermes d'adsorption de $N_2$

Les isothermes d'adsorption de  $N_2$  par les argiles brute et purifiée, sont représentées en coordonnées  $V$  (volume adsorbé) =  $f$ (pression d'équilibre), sur la figure II.4.

D'après la figure II.4, une légère diminution de la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon purifié par rapport au brut, est à signaler. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la purification n'affecte pas selon toute vraisemblance la capacité d'adsorption de DD3.



**Figure II.4** : Isothermes d'adsorption de  $N_2$  par DD3 brute et purifiée

### II.6.3. 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, lors de l'adsorption.

L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269.Vm.S \quad (II.1)$$

avec :

SU: aire spécifique (m<sup>2</sup>/g)

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

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

Dans notre cas, à une température de 77 K, S = 16,2 Å<sup>2</sup>

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

Brunauer Emmet et Teller développeront l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{(C - 1).P}{Vm.C.P_s} \quad (II.2)$$

où :

V : volume de gaz fixé 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> : volume 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> :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R T}\right) \quad (II.3)$$

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

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous:

$$SU = \frac{0,2687.S}{(A + B)} \quad (\text{II.4})$$

➤ Selon le modèle de Langmuir

Pour calculer l'aire spécifique, on détermine en premier lieu le volume de la monocouche. On applique la formule de Langmuir en traçant  $P/V$  en fonction de  $P$ . On obtient une droite dont l'inverse de la pente représente le volume de la monocouche. Par la suite, on remplace dans l'équation II.1, afin de déterminer l'aire spécifique. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont représentés dans le tableau II.5.

**Tableau II.5 :** Aire spécifique selon la méthode de Langmuir et celle de B.E.T

<b>Echantillon</b>	<b>SU (Langmuir) (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>SU (B.E.T) (m<sup>2</sup>/g)</b>
DD3 Brut	101,34	67,78
DD3 Purifié	102,29	64,19

La valeur de 64,19 m<sup>2</sup>/g trouvée, dans le cas de DD3 purifié, est approximativement la même que celle déterminée pour le même matériau, par Plötze et al., soit 62,9 m<sup>2</sup>/g [5]; idem pour une halloysite provenant du Golan (56 m<sup>2</sup>/g) [6]. Des valeurs de 58 m<sup>2</sup>/g [3] et 56,2 m<sup>2</sup>/g

[7] ont été respectivement obtenues pour des halloysites provenant de gisements situés en Nouvelle Zélande et en Australie.

#### II.6.4. Volume poreux selon Gurvitch

Pour déterminer le volume poreux, nous avons utilisé la méthode de Gurvitch. Ce dernier a énoncé la règle suivante: dans un corps poreux, la quantité maximale adsorbée,  $am$  (mole d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant), est telle que le volume adsorbé correspondant ne varie ni avec la température ni avec la nature de l'adsorbat et est égal au volume poreux,  $W_0$ .

Ainsi:

$$W_0 = \frac{amM}{\rho} \quad (\text{II.5})$$

tel que:

$M$  : masse moléculaire de l'adsorbat.

$\rho$  : masse volumique de l'adsorbat pris liquide à la température  $T$ .

Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau II.6.

**Tableau II.6** : Volume poreux selon Gurvitch

<b>Echantillon</b>	<b>Volume poreux selon Gurvitch (mL/g)</b>
DD3 Brut	0,3366
DD3 Purifié	0,3185

La valeur de 0,3366 mL/g est sous-estimée par rapport à celle trouvée par Del Rey-Bueno et al. [8], à savoir 0,62 mL/g. Une explication possible pourrait être due à la méthode

analytique considérée. Nous avons utilisé l'adsorption d'azote à 77 K, tandis que ces auteurs ont mis à contribution la porosimétrie à mercure.

## II.7. INTERCALATION PAR LE DMSO

### II.7.1. Introduction

L'intercalation de l'halloysite consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structuraux élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogènes (§I.1.2, Figure I.6), le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuillelet doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe *c* (§I.1.2, Figure I.4). Différentes molécules ont été proposées, telles que hydrazine, formamide, acétamide, alkylamine, acétates de potassium et de césium, urée, n-méthylformamide et tant d'autres [9-12]. Ces molécules ont une caractéristique commune : elles ont soit des groupes carbonyle ou amine. L'introduction de ces groupes, à travers les molécules intercalantes, perturbe les liaisons hydrogènes initialement présentes et conduit à la formation de nouvelles liaisons hydrogènes avec les hydroxyles de la surface interne (§I.5, Figure I.11), de sorte qu'une nanostructure se forme. Les conditions opératoires concernant l'intercalation de diméthylsulfoxyde par l'halloysite sont représentées dans le tableau II.7.

**Tableau II.7:** Conditions opératoires d'intercalation de DMSO

Echantillon	Masse Halloysite (g)	Agent intercalant	Volume de la solution (mL)	Temps de contact (heures)
H	-	-	-	-
H-DMSO(1)	5,4	DMSO	54	80
H-DMSO(2)	5,4	DMSO-H <sub>2</sub> O	86,4-3,6	80
H-DMSO(3)	5,4	DMSO	90	40
H-DMSO(4)	5,4	DMSO	180	40

## **II.8. ANALYSE STRUCTURALE PAR LE LOGICIEL X' PERT PLUS**

### **II.8.1 Introduction**

Les différentes halloysites modifiées par le DMSO ont été caractérisées par DRX. L'échantillon à analyser est exposé aux rayons X provenant de l'anticathode de cuivre qui émet à une longueur d'onde de 1,5418 Å. Cette dernière correspond à la radiation  $\text{CuK}\alpha_1$ . Chaque expérience nécessite une durée de 25 minutes. L'enregistrement des données s'effectue dans un domaine,  $2\theta$ , compris entre 6-70°, avec un pas de 0,03°. Pour déterminer les paramètres cristallographiques, nous avons utilisé le logiciel Xpert plus.

### **II.8.2 Logiciel X' Pert Plus [13]**

Le logiciel X' Pert Plus figure parmi les nombreux logiciels d'affinement de profil global. Il permet de traiter des diagrammes de diffraction de poudre, obtenus avec des rayons X. Pour lire directement le diagramme brut de diffraction, un fichier d'entrée (.rd ou .sd) est nécessaire. Un fichier de sortie (.Idf) est disponible pour l'enregistrement. Ce logiciel est une grande interface qui permet d'appliquer toutes les étapes essentielles pour un affinement de structure.

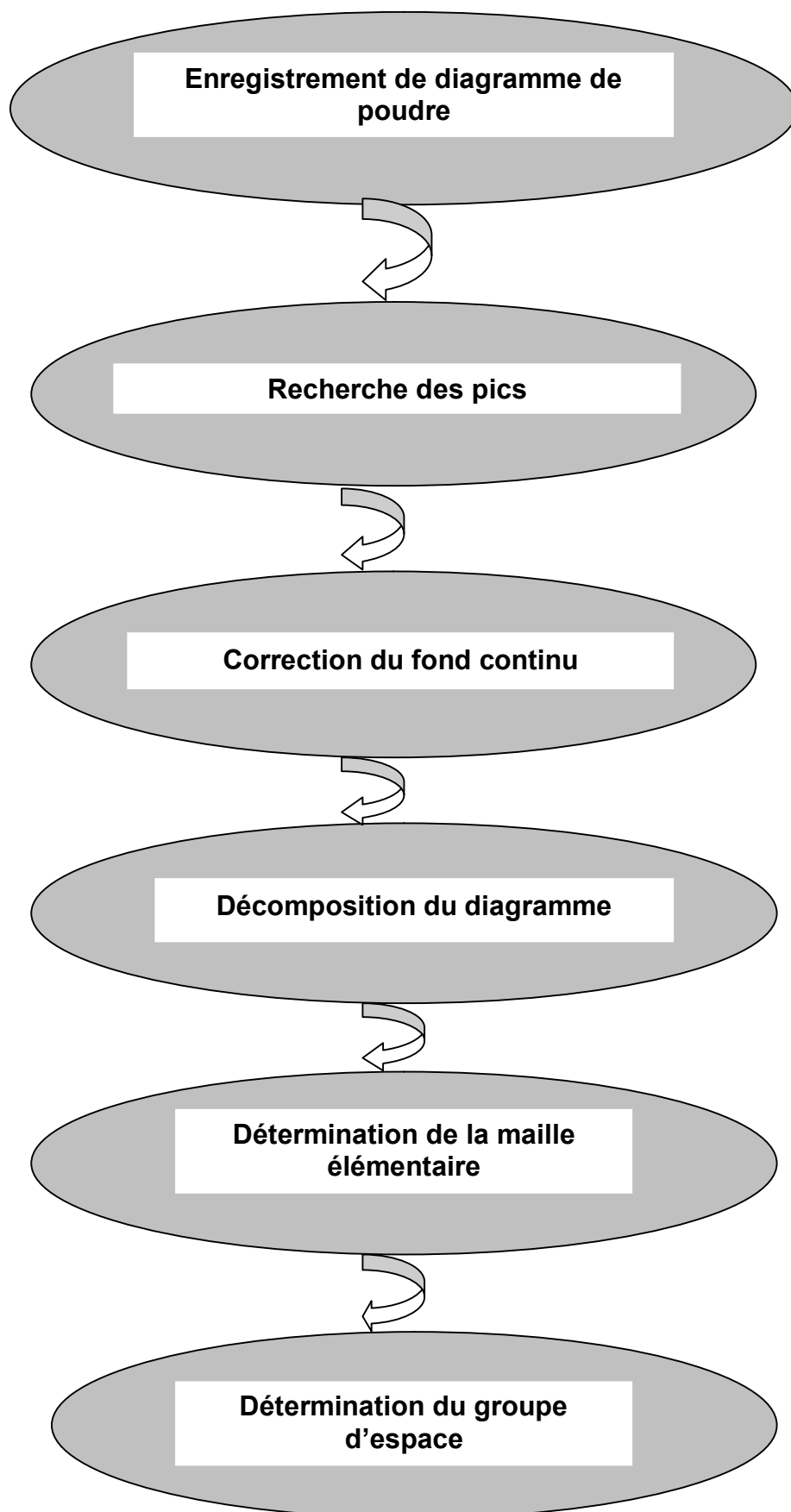
X'Pert Plus regroupe plusieurs programmes d'indexation :

DICVOL 91(version 1991, Louer) [14].

ITO (version 13, 1987, Visser) [15].

TREOR 90 (version 1995, Werner) [16].

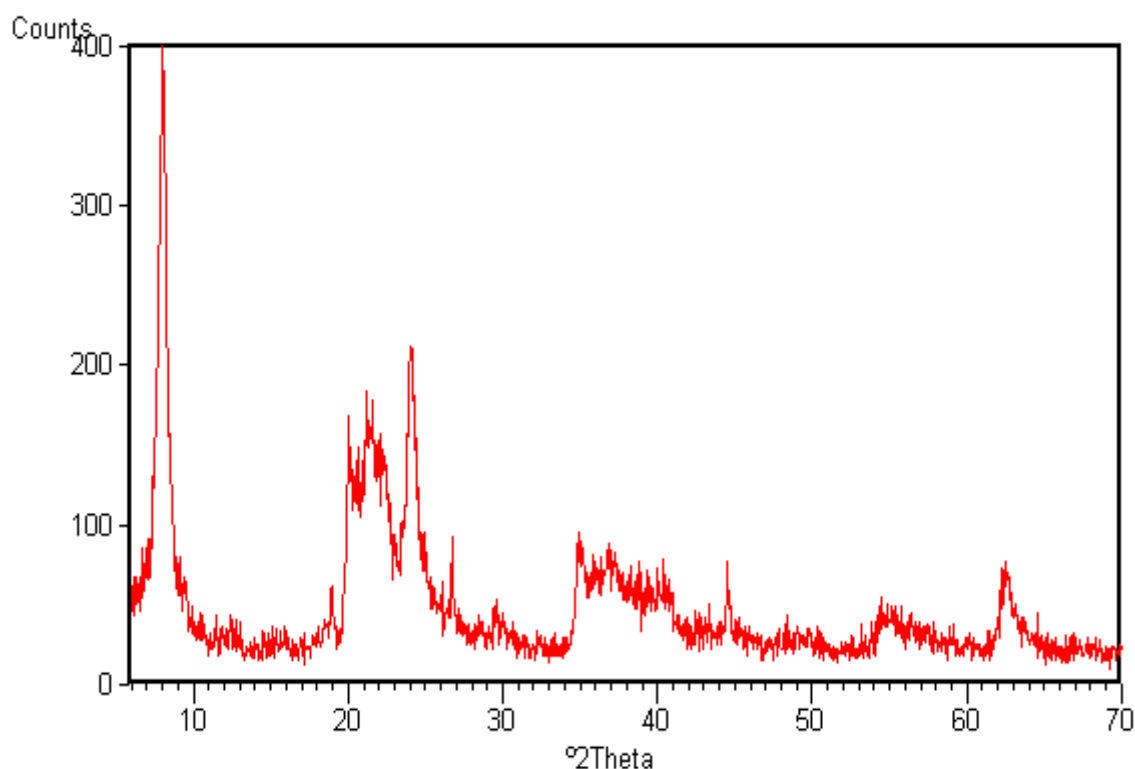
Programme d'affinement de structure LHPM1 (version 1988, Hill) [17, 18]. Ce dernier a succédé au programme DBW 3.2 (Wiles et Young) [19]. Le logiciel X'Pert Plus procède au traitement des données selon l'organigramme suivant (figure II.5) :



**Figure II.5** : Les étapes d'utilisation du logiciel X'Pert plus

### II.8.3 Enregistrement et exploitation du diagramme

L'analyse radiocristallographique a été réalisée à la température ambiante. Le mode d'enregistrement le plus utilisé consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement, pas à pas, du détecteur. Le diagramme exploité est représenté sur la figure II.6.



**Figure II.6 :** Diagramme brut de H-DMSO(4)

### II.8.4. Traitement du diagramme

#### II.8.4.1. Recherche des pics

Les positions des pics sont obtenues avec une bonne précision, à l'aide d'un programme de recherche des pics. La méthode disponible pour effectuer cette opération est : Le minimum de la deuxième dérivée.

X'pert plus utilise la fonction de Lorentz (équation II.6) pour retracer le contour des pics. Cette fonction est affinée à chaque minimum de la fonction de la deuxième dérivée, afin de localiser le pic. Lorsque le signe de la seconde dérivée change au point d'inflexion, la largeur à mi-hauteur est calculée.

$$Y = Y_0 / [1+(X-X_0)^2/W^2] \quad (\text{II.6})$$

où 2W: largeur de profil à mi-hauteur.

En introduisant les conditions digitalisées (Tableau II.8), les résultats obtenus par la méthode de minimum de la deuxième dérivée sont rassemblés dans le tableau II.9. Ce tableau regroupe les positions des pics, "2théta obs", la distance interréticulaire, "d-spacing", la largeur à mi-hauteur, "FWHM" et l'intensité intégrée.

- Signification minimale : 0,30
- Largeur minimale du sommet : 0,00° (2θ)
- Largeur maximale du sommet : 1,00° (2θ)
- Largeur de la base du pic : 2,00° (2θ)

**Tableau II.8** : Condition de la recherche des pics de l'halloysite

The image shows a 'Peak Search' dialog box with the following settings:

- Minimum significance: 0.30
- Minimum tip width: [\*2Th.]: 0.00
- Maximum tip width: [\*2Th.]: 1.00
- Peak base width: [\*2Th.]: 2.00
- Method: Minimum 2nd derivative

Buttons: Search Peaks, Accept, Close

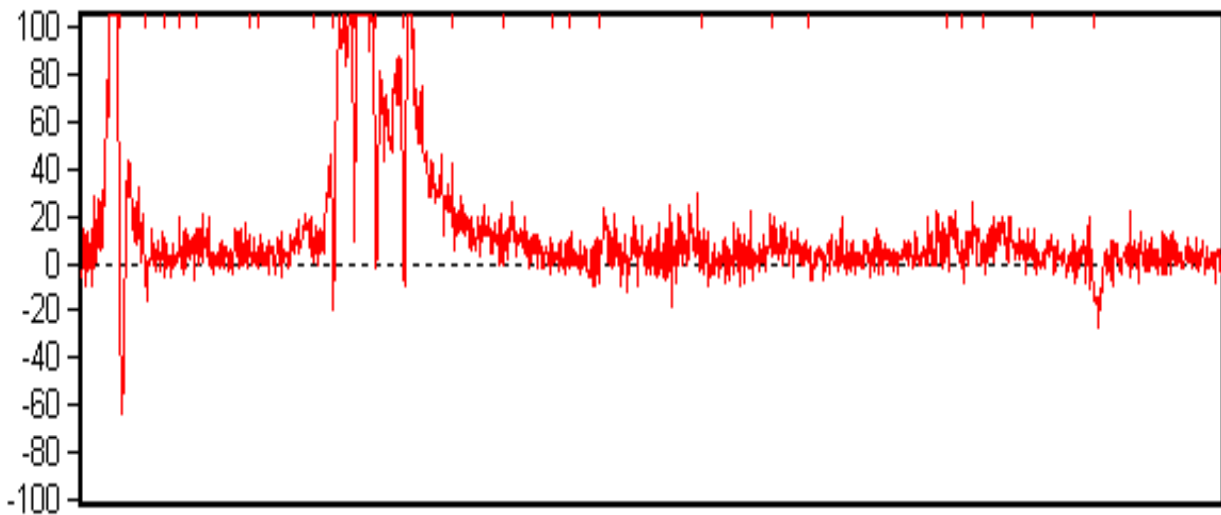
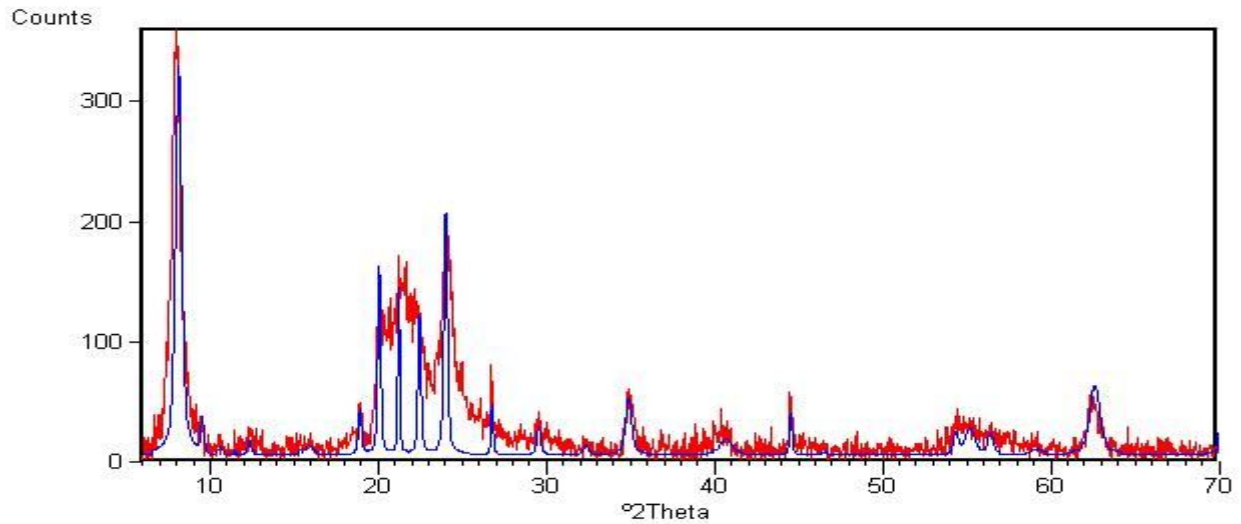
**Tableau II.9** : Résultats de la recherche des pics de H-DMSO(4)

No.	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts·°2Th]
1	8.141	0.00504	10.8514	0.433	123.49
2	9.519	0.00688	9.2840	0.197	4.72
3	10.595	0.00852	8.3433	0.315	1.47
4	11.487	0.01001	7.6974	0.118	0.27
5	12.336	0.01154	7.1695	0.236	2.40
6	15.327	0.01778	5.7761	0.118	0.47
7	15.852	0.01901	5.5862	0.472	2.96
8	18.919	0.02701	4.6868	0.197	6.93
9	20.029	0.03024	4.4296	0.197	28.29
10	21.200	0.03384	4.1875	0.118	16.98
11	22.436	0.03785	3.9595	0.197	21.52
12	24.005	0.04325	3.7042	0.236	44.25
13	26.748	0.05350	3.3302	0.118	5.25
14	29.538	0.06499	3.0217	0.236	5.09
15	32.329	0.07750	2.7669	0.315	2.18
16	33.260	0.08190	2.6916	0.315	0.22
17	34.873	0.08979	2.5707	0.394	16.87
18	40.657	0.12069	2.2173	0.787	8.79
19	44.505	0.14340	2.0341	0.118	5.19
20	46.548	0.15613	1.9495	0.315	0.50
21	54.308	0.20829	1.6878	0.236	4.85
22	55.151	0.21429	1.6640	0.630	12.83
23	56.389	0.22323	1.6304	0.315	5.78
24	59.085	0.24311	1.5623	0.630	2.54
25	62.579	0.26974	1.4832	0.672	35.93

#### II.8.4.2. Correction du fond continu

En utilisant la même méthode que celle utilisée lors de la recherche des pics et sous les mêmes conditions, nous avons corrigé le fond continu (tableau II.10 et figure II.7).

**Tableau II.10**: Conditions de la correction du fond continu.



**Figure II.7 :** Diagrammes obtenu après correction du fond continu

#### II.8.4.3. Modélisation du diagramme

Il est difficile d'évaluer avec précision la position et l'intensité des réflexions individuelles, dans un diffractogramme d'une structure, dans lequel il peut y avoir superposition de réflexions non équivalentes. La modélisation de profil permet toutefois de décomposer le diagramme de poudre, afin de trouver les positions les plus précises.

Trois fonctions analytiques de profil sont proposées par X'Pert Plus pour réaliser un ajustement de profil individuel :

a) Fonction de pseudo-Voigt :

$$G_{ik} = \gamma C_0^{1/2} [1 + C_0 X_{ik}^2] / H_k \pi + (1 + \gamma) C_1^{1/2} \cdot \exp[-C_1 X_{ik}^2] / H_k \pi^{1/2} \quad (II.7)$$

où  $C_0=4, C_1=4\ln 2,$

$H_k$  : largeur à mi hauteur du  $k^{ieme}$  pic de bragg,

$X_{ik} = (2\theta_i - 2\theta_k) H_k,$

$\gamma$  : paramètre à affiner.

b) Fonction de Voigt :

$$G_{ik} = \frac{C_1^{1/2}}{HGK\pi^{1/2}} \operatorname{Re} \left[ \omega \left( C_1^{1/2} X_{ik} + i C_3 H_{ik} / H_{GK} \right) \right] \quad (II.8)$$

Où  $C_1 = 2\ln 3, C_3 = (\ln 2)^{1/2}$

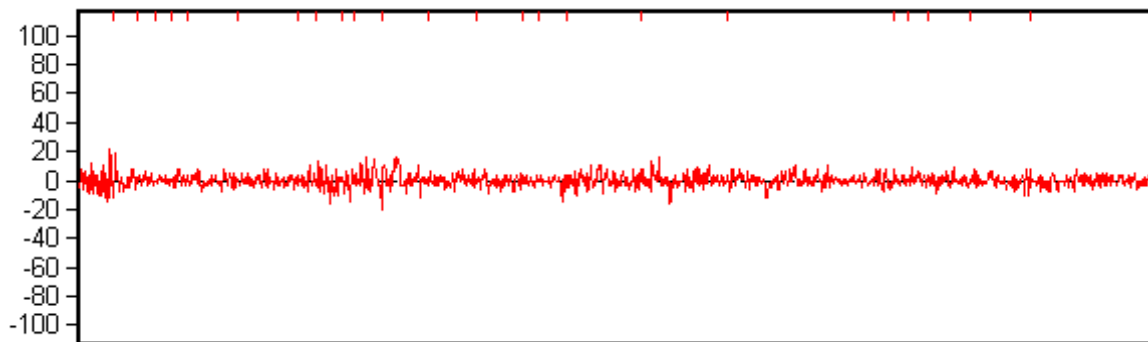
$H_{GK}$  et  $H_{ik}$  sont les largeurs à mi hauteur de la contribution Gaussienne et Lorentzienne, respectivement,  $\omega(Z) = \exp(Z^2) \operatorname{erf} C(Z).$

c) Fonction de Pearson VII :

$$G_{ik} = \frac{\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\gamma - 1/2)} \frac{C_2^{1/2}}{H_k \pi^{1/2}} [1 + 4C_2 X_{ik}^2]^{-\gamma} \quad (II.9)$$

Où  $C_2 = 2/\gamma - 1, \gamma$  est le paramètre de forme

La modélisation de profil par la fonction pseudo-Voigt permet d'obtenir les positions exactes, la largeur à mi-hauteur et l'intensité intégrée, des pics  $K\alpha_1$ , ainsi que l'extraction des raies  $K\alpha_2$  (Figure II.8).



**Figure II.8 :** Diagramme obtenu après modélisation

Les facteurs de reliabilité, R, de la qualité de la décomposition individuelle sont montrés dans le tableau II.11.

**Tableau II.11** : Facteurs de reliabilité de la modélisation

N° du pic	2 $\theta$ observé (°)	R <sub>p</sub> (%)	R <sub>wp</sub> (%)	R <sub>exp</sub> (%)
1	7,977	3,01	3,52	4,26
2	9,42	5,28	6,40	10,13
3	10,482	5,62	6,40	15,14
4	11,447	5,02	6,51	14,18
5	12,441	7,36	8,23	13,33
6	15,338	7,57	10,09	14,86
7	18,914	4,14	4,69	11,47
8	20,041	2,63	3,29	7,16
9	21,588	1,63	2,35	6,19
10	22,314	1,31	1,75	6,62
11	23,982	3,61	4,47	5,88
12	26,708	3,97	4,74	10,65
13	29,543	6,47	8,71	12,09
14	32,290	7,87	9,53	15,15
15	33,252	8,13	10,79	16,81
16	34,904	3,88	4,30	8,80
17	39,322	6,56	7,68	9,88
18	44,499	3,08	4,00	11,61
19	54,367	4,74	6,23	12,95
20	55,153	4,74	6,23	12,95
21	56,381	6,99	8,84	12,99
22	58,859	8,62	10,22	16,46
23	62,477	3,64	5,76	9,82
Valeur moyenne		5,04	6,29	11,28

Le tableau II.12 regroupe les positions 2  $\theta$  obs, les distances interréticulaires, d-spacing, les largeurs à mi-hauteur, FWHM, ainsi que les intensités observées, I<sub>obs</sub>, des pics modélisés, obtenus après décomposition individuelle du diagramme.

**Tableau II.12** : Résultats obtenus après la modélisation du diagramme de H-DMSO(4)

No	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts.°2Th]
1	7,977	0,00484	11,0741	0,323	50,10
2	9,442	0,00677	9,3588	0,543	25,02
3	10,482	0,00834	8,4327	0,354	3,22
4	11,447	0,00995	7,7241	0,110	0,90
5	12,441	0,01174	7,1089	0,461	6,62
6	15,338	0,01781	5,7722	0,097	0,59
7	18,914	0,02700	4,6882	0,248	7,76
8	20,041	0,03028	4,4269	0,293	31,38
9	21,588	0,03507	4,1132	0,064	1,27
10	22,314	0,03744	3,9810	0,463	23,49
11	23,982	0,04316	3,7077	1,486	474,86
12	26,708	0,05335	3,3351	0,096	3,36
13	29,543	0,06501	3,0212	0,359	8,76
14	32,290	0,07732	2,7702	0,305	1,64
15	33,252	0,08187	2,6922	0,059	0,09
16	34,904	0,08994	2,5685	0,520	10,56
17	39,322	0,11320	2,2894	2,404	136,30
18	44,499	0,14337	2,0344	0,140	6,82
19	54,367	0,20870	1,6861	1,095	29,55
20	55,153	0,21431	1,6640	0,545	8,79
21	56,381	0,22316	1,6306	0,153	1,45
22	58,859	0,24142	1,5677	0,065	0,65
23	62,477	0,26895	1,4853	1,004	67,76

## II.8.5. Analyse du diagramme

### II.8.5.1. Recherche des paramètres de la maille [14-19]

La recherche des paramètres de la maille élémentaire est réalisée à l'aide des trois programmes TREOR, ITO et DICVOL. La question de savoir lequel de ces programmes est le plus efficace est en fait superflue, car la réponse dépend, en partie, du système cristallin. L'approche pragmatique, pour un jeu de données particulier, consiste à essayer plusieurs programmes, jusqu'à obtention d'une solution. La meilleure peut être sélectionnée sur la base d'un facteur de qualité.

La détermination des paramètres de maille d'une poudre signifie la reconstruction du réseau cristallin, à partir des distances interréticulaires,  $d$ , sans connaître à priori les dimensions de la maille. Les distances entre les plans sont déduites de la position des pics, en utilisant la loi de Bragg. La détermination des paramètres de maille nécessite la résolution de l'équation de la forme générale suivante :

$$Q=d^{*2}=1/d^2=h^2 a^{*2}+k^2 b^{*2}+ l^2 c^{*2}+2hka^*b^* \cos\gamma^*+2klb^*c^* \cos\alpha^* +2lha^*c^* \cos\beta^* \quad (\text{II.10})$$

Où:

$h,k,l$ : indices de Miller des pics de diffraction

$a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$ : paramètres du réseau réciproque.

Plusieurs solutions sont souvent proposées et peuvent être classées sur la base d'un facteur de qualité **FOM**.

$$\text{FOM} = Q_n / 2 N_n \langle \epsilon \rangle \quad (\text{II.11})$$

où

$Q_n = 1/d_{hkl}^2$  pour le  $n^{\text{ième}}$  pic observé et indexé.

$N_n$  : nombre de pics distincts et observables.

$\langle \epsilon \rangle$  : l'erreur moyenne en unité de  $Q$  entre les positions observées et calculées des pics.

Pour effectuer la détermination des paramètres de maille, on a introduit les conditions données dans le tableau II.13.

**Tableau II.13:** Conditions de la recherche des paramètres de maille

Search Unit Cell

Include crystal system  
 Monoclinic  
 Triclinic

Test monoc. superaxis

Reflection parameters  
Minimum intensity [%]:  
1.5

Use the first:  
7 Reflections

Reflections from  
 Phase 1  
 Phase 2  
 Phase 3  
 Phase 4  
 Phase 5  
 Phase 6  
 Phase 7

Parameters  
Maximum beta [°]:  
120

Maximum axis [Å]:  
15

Maximum volume [Å<sup>3</sup>):  
1000

FOM better than:  
905

Search cell

IREOR ITO DICVOL Accept

Show detailed Output Existing Results... Close

- Intensité minimale (%) :1.5
- 1<sup>eres</sup> réflexions utilisées : 7
- Axe maximum (Å) :15
- Volume maximum (Å<sup>3</sup>) :1000

Les trois programmes d'indexation ont abouti aux résultats donnés dans le tableau II.14, soit les paramètres de maille a, b, c et  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , le volume de la maille, le nombre des pics non indexés et la valeur de la figure de mérite.

**Tableau II.14** : Paramètres de la maille élémentaire de H-DMSO(4)

No.	a [Å]	b [Å]	c [Å]	alpha [°]	beta [°]	gamma [°]	Volume [Å <sup>3</sup> ]	Program	Not indexed	FOM
1	4.437(4)	4.437(4)	11.12(1)	90	90	90	218.92	TREOR	2	74.00
2	6.275(5)	6.275(5)	11.12(1)	90	90	90	437.86	TREOR	2	47.00
3	7.36(2)	7.36(2)	11.12(1)	90	90	90	602.37	TREOR	2	34.00
4	8.852(5)	8.852(5)	9.35(1)	90	90	90	732.65	TREOR	3	111.00
5	8.874(7)	8.874(7)	11.12(1)	90	90	90	875.68	TREOR	2	29.00
6	8.534(2)	8.534(2)	11.058(5)	90	90	120	697.45	TREOR	3	384.00
7	11.33(2)	9.404(3)	5.596(8)	90	90	90	596.24	TREOR	2	133.00
8	10.05(2)	9.38(1)	7.56(1)	90	90	90	712.67	TREOR	1	35.00
9	11.09(1)	9.391(5)	7.205(4)	90	90	90	750.37	TREOR	1	124.00
10	11.09(1)	9.391(5)	7.205(4)	90	90	90	750.37	TREOR	1	124.00
11	10.269(9)	9.41(5)	8.78(1)	90	90	90	848.42	TREOR	1	22.00
12	11.125(8)	3.981(1)	9.396(6)	90	93.91(5)	90	415.17	TREOR	0	193.00
13	11.808(3)	5.0220(3)	11.0863(7)	90	110.335(7)	90	616.44	TREOR	0	665.00
14	11.17(2)	9.387(8)	6.105(9)	90	97.97(6)	90	633.94	TREOR	0	57.00
15	11.808(3)	5.0220(3)	11.0863(7)	90	110.335(7)	90	616.44	TREOR	0	665.00
16	11.125(8)	3.981(1)	9.396(6)	90	93.91(5)	90	415.17	TREOR	0	193.00
17	12.11(1)	4.784(4)	11.51(3)	90	105.1(2)	90	643.80	TREOR	0	31.00
18	13.27(2)	5.026(5)	11.31(2)	90	100.7(2)	90	741.21	TREOR	0	52.00
19	11.125(8)	7.962(2)	9.396(6)	90	93.91(5)	90	830.33	TREOR	0	118.00
20	4.437(4)	4.437(4)	11.12(1)	90	90	90	218.98	TREOR	2	74.00

Le programme TREOR a conduit à une maille monoclinique de volume 616.44 Å<sup>3</sup> dont les paramètres sont : a = 11.808 Å, b = 5.0220 Å, c = 11.0863 Å avec  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 110.335^\circ$  et une figure de mérite FOM=665.00.

### II.8.5.2. Affinement de la maille élémentaire

L'affinement de la maille élémentaire est utilisé, afin d'obtenir des paramètres précis, en se basant sur ceux trouvés dans l'étape précédente. Une fois la maille élémentaire affinée, une liste de réflexions indexées est obtenue. L'examen des extinctions systématiques permet la détermination des groupes d'espace possibles. Les paramètres de maille affinés sont : a = 11.808 Å, b = 5.022 Å, c = 11.0863 Å avec  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 110.33^\circ$  et le V = 616.44 Å<sup>3</sup>.

Une fois la maille élémentaire identifiée, on accède au groupe d'espace, soit Cc. Les pics indexés sont listés dans le tableau II.15.

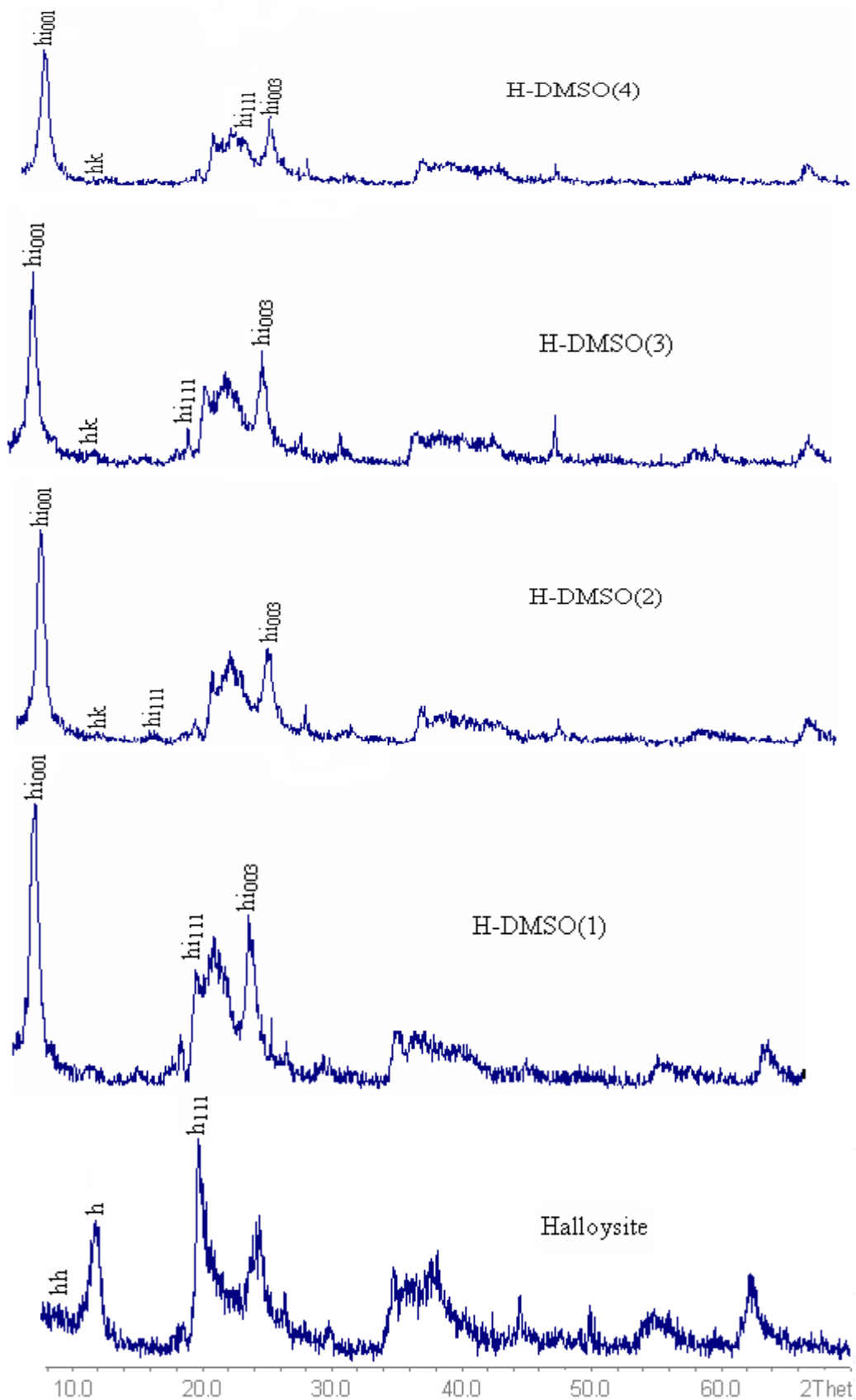
**Tableau II.15:** Indices de Miller des pics indexés pour H-DMSO(4).

H	k	l	2Thobs[°]	d- [Å]	Iobs[cts·°2Th]
1	0	0	7.977	11.0741	50.10
1	0	-1	9.442	9.3588	25.02
2	0	-2	18.914	4.6882	7.76
1	1	-1	20.041	4.4269	31.38
1	1	1	22.314	3.9810	23.49
1	1	-2	23.982	3.7077	474.86
1	0	3	29.543	3.0212	8.76
4	0	0	32.290	2.7702	1.64
2	2	0	39.322	2.2894	136.30
0	2	-3	44.499	2.0344	6.82
7	0	-2	54.367	1.6861	29.55
2	2	-5	55.153	1.6640	8.79
4	0	4	56.381	1.6306	1.45
7	1	-1	58.859	1.5677	0.65
0	0	7	62.477	1.4853	67.76

## II.9. DIFFRACTOGRAMMES DES H-DMSO(x)

Les diffractogrammes obtenus sont regroupés dans la figure II.9. Le spectre du matériau non modifié (Halloysite) montre une réflexion basale, h, à 7,7 Å et une autre, hh, avec un pic de très faible intensité, à 10 Å, indiquant que l'halloysite est partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée aux environs de 20°, correspondante à une distance de 4,4 Å ( $h_{111}$ ), est une caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire.

Les solides H-DMSO(x) mettent en évidence un déplacement du premier pic vers les faibles valeurs de 2 thêta, synonyme d'intercalation. L'insertion de DMSO dans l'espace interfoliaire de l'halloysite accroît l'espacement basal jusqu'à  $11,6 \pm 0,2$  Å. La forte intensité de cette première réflexion basale de la phase intercalée,  $hi_{001}$ , s'est produite aux dépens de celle à 7,7 Å (hk).  $hi_{001}$  varie toutefois d'un échantillon à un autre, indiquant que la fraction d'halloysite intercalée diffère selon le solide considéré.



**Figure II.9** : Diffractogrammes des produits d'intercalation de l'halloysite avec DMSO. h: halloysite; hh: halloysite hydratée;  $h_{111}$ : réflexion non basale de l'halloysite;  $h_{1001}$ : réflexions basales de l'halloysite intercalée;  $hi_{111}$ : réflexion non basale de l'halloysite intercalée; hk: réflexion (001) de la fraction d'halloysite non modifiée restante après intercalation.

Les réflexions basales d'ordre 2 ( $hi_{002}$ ) et d'ordre 4 ( $hi_{004}$ ) de l'halloysite intercalée (non montrées sur la figure II.9) présentent une faible intensité, ce qui n'est pas le cas de la réflexion  $hi_{003}$ . Un résultat identique a été trouvée par Costanzo et Giese [20], dans le cas de l'insertion de DMSO dans une halloysite provenant d'un gisement situé en Caroline du nord (U.S.A.).

Grâce au logiciel X'Pert plus, nous avons indexé les pics. Cette indexation nous a permis de déterminer le taux d'intercalation (IR). Ce dernier est calculé d'après la formule suivante:

$$IR = \frac{I_{i_{001}}(phase - nouvelle) + I_{i_{111}}(phase - nouvelle)}{I_{i_{001}}(phase - nouvelle) + I_{i_{111}}(phase - nouvelle) + I_{001}(phase - ancienne) + I_{111}(phase - ancienne)} \quad (II.12)$$

Le taux d'intercalation représente la fraction d'halloysite modifiée par rapport à celle inchangée. IR varie de 0 pour l'halloysite non traitée par le DMSO à 1 pour celle complètement intercalée. Le calcul de IR fait intervenir la réflexion non basale (111). La localisation de cette dernière nécessite le recours aux paramètres cristallographiques du plan (111).

### Déterminations des paramètres cristallographiques du plan (111)

Exemple pour l'échantillon H-DMSO (4) :

Les paramètres cristallographiques de l'échantillon H-DMSO (4) étant :  
 $a = 11,808$ ;  $b = 5,0220$ ;  $c = 11,0863$ ;  $\alpha = 90^\circ$  ;  $\beta = 110,335^\circ$  ;  $\gamma = 90^\circ$  ;  
 et sachant qu'il s'agit d'une structure qui cristallise dans le système monoclinique, la distance interréticulaire,  $d_{hkl}$ , est calculée d'après la formule suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2.h.l.a^* .c^* .\cos \beta^*}} \quad (II.13)$$

avec  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $c^*$ ,  $\alpha^*$ ,  $\beta^*$  et  $\gamma^*$  les paramètres du réseau réciproque.

- Calcul de la distance interréticulaire pour la réflexion (1 1 1):

$$a^* = \frac{1}{a \sin \gamma \sin \beta^*} = \frac{1}{11,808 \cdot 1 \cdot 0,94} = \frac{1}{11,1} \Rightarrow a^* = 0,09$$

$$\cos \beta^* = \frac{\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta}{\sin \alpha \sin \gamma} = \frac{\cos 90 \cdot \cos 90 - \cos 110,335}{\sin 90 \cdot \sin 90}$$

$$\cos \beta^* = \frac{0 + 0,35}{1} \Rightarrow \cos \beta^* = 0,35 \Rightarrow \beta^* = 69,51^\circ$$

$$b^* = \frac{1}{b \sin \alpha \sin \gamma^*} = \frac{1}{5,022 \cdot \sin 90 \cdot \sin 90} = \frac{1}{5,022 \cdot 1 \cdot 1} \quad b^* = 0,2$$

$$\cos \gamma^* = \frac{\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma}{\sin \alpha \sin \beta} = \frac{\cos 90 \cdot \cos 110,335 - \cos 90}{\sin 90 \cdot \sin 110,335}$$

$$\cos \gamma^* = \frac{0 - 0}{1 \cdot 0,94} \Rightarrow \cos \gamma^* = 0 \Rightarrow \gamma^* = 90^\circ$$

$$\cos \alpha^* = \frac{\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha}{\sin \beta \sin \gamma} = \frac{\cos 110,335 \cdot \cos 90 - \cos 90}{\sin 110,335 \sin 90}$$

$$\cos \alpha^* = \frac{(-0,35)(0) - 0}{0,94 \cdot 1} = 0 \Rightarrow \alpha^* = 90^\circ$$

$$c^* = \frac{1}{c \sin \beta \sin \alpha^*} = \frac{1}{11,0863 \cdot \sin 110,335 \cdot \sin 90} = \frac{1}{10,42} \quad c^* = 0,095$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{1 \cdot (0,09)^2 + 1 \cdot (0,2)^2 + 1 \cdot (0,095)^2 + 2 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 0,09 \cdot 0,095 \cdot 0,35}}$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{0,0081 + 0,04 + 0,009 + 0,006}} = \frac{1}{\sqrt{0,0631}} \Rightarrow d_{111} = 3,98 \text{ \AA}$$

Ce calcul a été fait pour tous nos échantillons. Nous avons regroupé dans le tableau II.16, les distances interréticulaires pour les réflexions non basales (111).

**Tableau II.16:** Distance interréticulaire,  $d_{111}$ , pour les différentes halloysites

Echantillon	Halloysite	H-DMSO(1)	H-DMSO(2)	H-DMSO(3)	H-DMSO(4)
$d_{111}$ (Å)	4,54	4,42	5,88	4,76	3,98

Une fois les  $d_{111}$  identifiées, nous avons pu accéder aux intensités correspondantes et ainsi calculer le taux d'intercalation, d'après la formule (II.12). Les résultats sont regroupés dans le tableau II.17.

**Tableau II.17:** Taux d'intercalation en fonction des conditions opératoires

Echantillon	Masse Halloysite (g)	Agent intercalant	Volume de la solution (mL)	Temps de contact (heures)	Taux d'intercalation (%)
H	-	-	-	-	0
H-DMSO(1)	5,4	DMSO	54	80	95
H-DMSO(2)	5,4	DMSO-H <sub>2</sub> O	86,4-3,6	80	72
H-DMSO(3)	5,4	DMSO	90	40	81
H-DMSO(4)	5,4	DMSO	180	40	66

D'après le tableau II.17, le taux d'intercalation varie en fonction des conditions opératoires. La disponibilité d'un grand volume de DMSO a produit l'effet inverse, puisque H-DMSO(4) présente le taux le plus faible. H-DMSO(1) manifeste la plus grande fraction intercalée (95%), en dépit de la faible quantité utilisée (54 mL). Il semblerait ainsi que le facteur IR soit d'autant plus élevé que le volume de DMSO mis à la disposition de l'halloysite est faible. Il existerait toutefois un volume critique en deçà duquel on ne peut descendre.

L'association de H<sub>2</sub>O au DMSO entrave quelque peu l'insertion de DMSO, étant donné que H-DMSO(2) a un taux plus faible que H-DMSO(3), bien que le temps de contact pour ce dernier soit plus faible. Pour l'ensemble des solides modifiés, le temps de 40 h semble être suffisant. Nous avons considéré 80 h à titre préventif.

Les résultats relatifs au degré d'expansion (paramètre linéaire  $c$ ), au volume de la maille élémentaire ainsi qu'à la fraction intercalée, sont reportés dans le tableau II.18.

**Tableau II.18:** Paramètres cristallographiques relatifs à l'intercalation

Echantillon	Paramètre $c$ (Å)	Volume de maille élémentaire (Å <sup>3</sup> )	Fraction intercalée (%)
H	10,2	589,4	0
H-DMSO(1)	11,6	635,8	95
H-DMSO(2)	11,4	671,7	72
H-DMSO(3)	11,6	760,2	80
H-DMSO(4)	11,8	616,5	65

Les résultats montrent que l'insertion de DMSO n'influe pas beaucoup sur le degré d'expansion, puisque la valeur du paramètre  $c$  reste plus ou moins constante, soit  $11,6 \pm 0,2$  Å. Cette expansion a également provoqué l'augmentation du volume de la maille élémentaire, passant de  $589,4$  Å<sup>3</sup> pour l'argile non modifiée à  $760,2$  Å<sup>3</sup> pour H-DMSO(3). L'évolution du volume n'est pas linéaire avec le paramètre  $c$  et/ou la fraction intercalée. Elle est la conséquence de la conjugaison de plusieurs facteurs, tels que les paramètres cristallographiques, linéaire et angulaire, le degré d'expansion ainsi que la fraction intercalée.

## II.10. 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. L'adsorption d'azote à 77 K a abouti à des capacités de fixation assez proches pour l'argile brute ainsi que celle purifiée. La valeur de la surface spécifique, calculée d'après la méthode de BET, est égale à 64  $\text{m}^2/\text{g}$ . Ce résultat est conforme à ceux obtenus par un certain nombre d'auteurs pour des halloysites provenant de gisements situés dans différents endroits du monde.

Le traitement par les ultrasons a diminué d'une façon drastique les teneurs de quartz et de calcite contenues dans l'halloysite. Il s'agit d'une méthode de séparation mécanique conduisant à l'élimination des impuretés et des ciments existant entre les particules. La dispersion des particules argileuses par ultrasons a également eu pour conséquence l'augmentation du nombre de réflexions.

L'intercalation de l'halloysite de Djebel Debbagh par le DMSO est assez rapide, puisque 40 h suffisent pour obtenir un taux élevé. Ce dernier est toutefois fonction des conditions opératoires. Il est d'autant plus élevé que le volume de DMSO mis à la disposition de l'halloysite est faible. La présence de  $\text{H}_2\text{O}$  entrave quelque peu l'insertion de DMSO. Le degré d'expansion demeure pratiquement constant, soit  $11,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Cette expansion a également provoqué l'augmentation du volume de la maille élémentaire, passant de 589,4  $\text{\AA}^3$  pour l'argile non modifiée à 760,2  $\text{\AA}^3$  pour H-DMSO(3).

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. M. Carty, American Ceramic Society Bulletin 77 (8) (1999) 72.
- [2] A. Sachan, D. Penumadu, Geotechnology Geology Engineering 25 (2007) 603.
- [3] S. R. Levis, P. B. Deasy, International journal of Pharmaceutic 243 (2002) 125.
- [4] S. Y. Lee, S. J. Kim, Applied Clay Science 22 (2002) 55.
- [5] M. Plötze, G. Kahr, R. Hermanns Stengele, Applied Clay Science 23 (2003) 195.
- [6] A. Singer, M. Zareui, F. M. Lange, Stah, Geoderma 123 (2004) 279.
- [7] G. J. Churchman, T. J. Davy, L. A. G. Aylmore, R. J. Gilkes, P.G. Self, Clay Mineralogy 30 (1995) 89.
- [8] F. Del Rey-Bueno, J. Romero-Carballo, E. Villafranca-Sanchez, A. Garcia-Rodriguez, E. M. Sebastian-Pardo, Materials Chemistry and physics 21 (1989) 67.
- [9] R. L. Frost, J. Kristof, G.N. Paroz, J. T. Klopogge, J. Colloid Interface Science 208 (1998) 478.
- [10] Y. Komori, Y. Sugahara, K. Kuroda, Applied Clay Science 15 (1999) 241.
- [11] M. R. Wame, N.L. Allan, T. Cosgrove, Journal. Phys. Chem., 2 (2000) 3663.
- [12] A. Michalkova, D. Tunega, L.T. Nagy, Journal of . Molecular Structure 581 (2002) 37.
- [13] A. Le Bail, L. M. D. Cranswick, Newsletter 25 (2001) 7.
- [14] A. Boultif, D. Louer, Journal of Applied Crystallography 24 (1991) 987.
- [15] J. M. Visser, Journal of Applied Crystallography 2 (1969) 89.
- [16] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, Journal of Applied Crystallography 18 (1985) 367.
- [17] R. J. Hill, C. J. Howard, Journal of Applied Crystallography 20 (1987) 467.
- [18] R. J. Hill, C. J. Homard, A computer program for Rietveld analysis of fixed wavelength X-ray and neutron diffraction patterns, Australian Atomic Energy Commission Research, Report M112 (1986).
- [19] D. B. Wils, D. B. Wiles, R. A. Young, Journal of Applied Crystallography 14 (1981) 149.
- [20] P.M. Costanzo, R.F. Giese, Clays and Clay Minerals 34 (1986) 105-107.

## CHAPITRE III

### RECUPERATION DU VIOLET CRISTAL PAR LES

### HALLOYSITES INTERCALEES

#### *III.1 INTRODUCTION*

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les halloysites intercalées par le DMSO, en vue de récupérer le 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.

#### **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 = 6 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 d'ions cuivriques adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, à 590 nm.

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

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

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

Où  $C_i$ : Concentration initiale des ions cuivriques (mg/L)

$C_e$ : Concentration des ions cuivriques à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

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

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

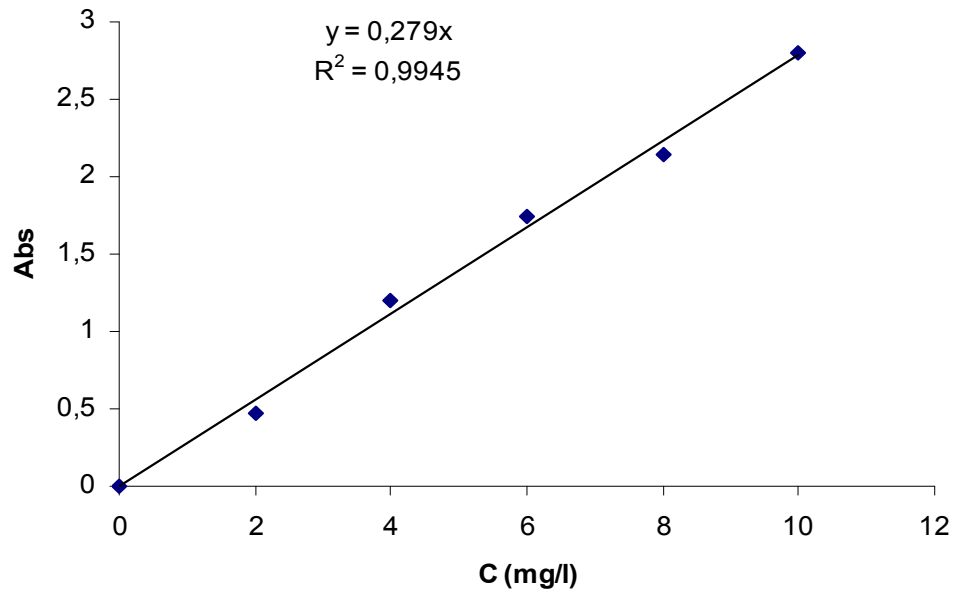
$C_t$ : Concentration à l'instant t (mg/L)

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

<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	40	1 2 3 5 10	6	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	40	1	2,2 4 6 8	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	40	1	6	25
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	20 40 60 100 150 200	1	6	25 40 55
Les adsorbants sont : Halloysite non intercalée, H H-DMSO(1), H-DMSO(2), H-DMSO(3), H-DMSO(4)				

### III.2.2 Obtention de la courbe d'étalonnage

Le violet cristal a été dosé à 590 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.1. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 10 mg/L, avec un coefficient de détermination,  $R^2$ , égal à 0,9945.



**Figure III. 1** : 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 la figure III.2.

Nous constatons que la quantité adsorbée diminue au fur et à mesure que le ratio augmente. Ce résultat est en accord avec la bibliographie [1]. Le maximum est obtenu pour un ratio de 1 g/L. Ce dernier sera pris en considération pour la suite des travaux.

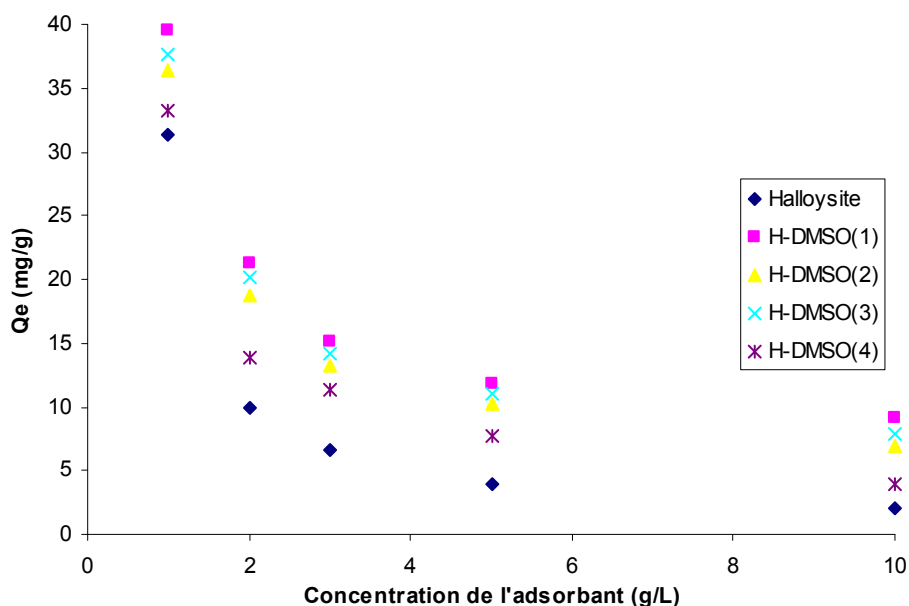


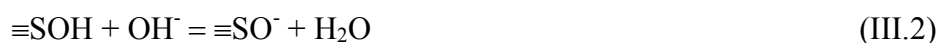
Figure III.2: Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption de violet cristal

### III.3.2 Effet du pH

La figure III.3 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. Pour H-DMSO(1), elle croît de 7,1 à 39,5 mg/g, entre 2,2 et 6. Au-delà de 6, la quantité adsorbée demeure pratiquement constante. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 6.

Anirudhan et al. [2] 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 un travail précédent [3], le point isoélectrique, IEP, de l'halloysite de Djebel Debagh 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 crystal, un colorant basique, cationique, étant dorénavant réalisée à  $\text{pH}=6$ , la surface du matériau se charge négativement selon la réaction [4]:



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

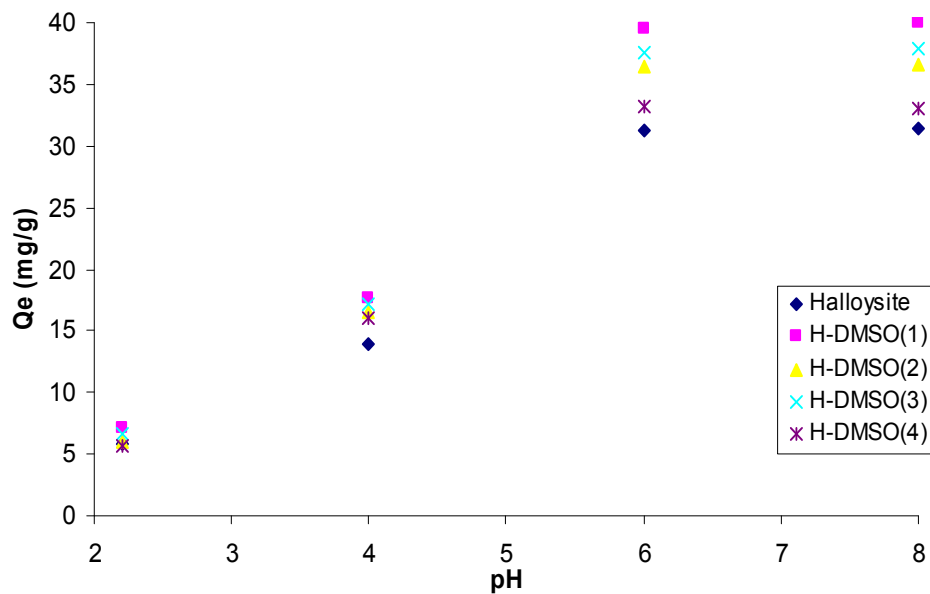
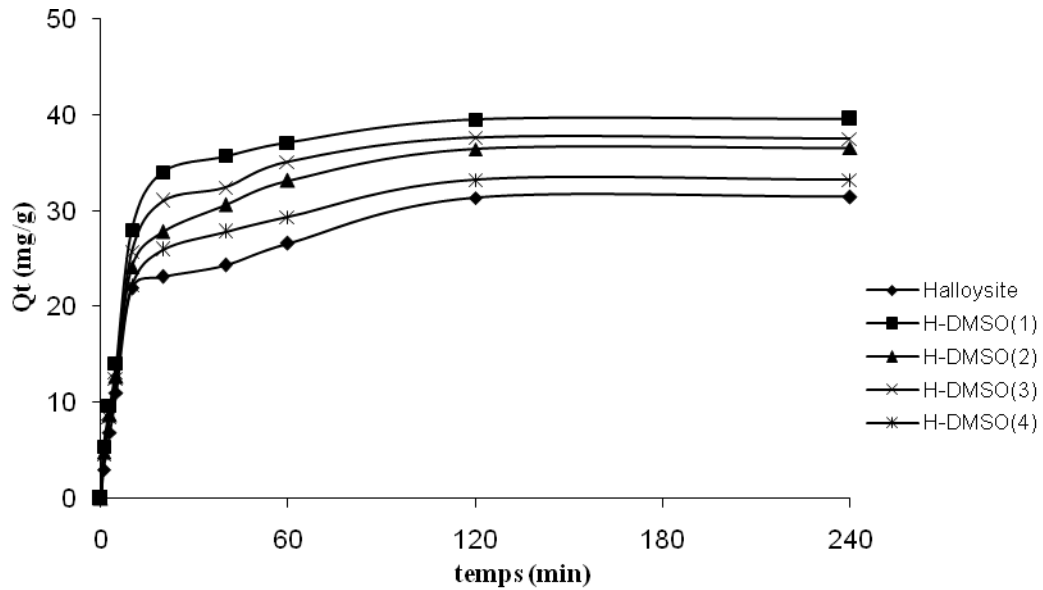


Figure III.3: Effet du pH sur l'adsorption de violet cristal

#### III.4 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en terme de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [5]. 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 [6].

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.4. 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 [7, 8].



**Figure III.4:** Cinétique d'adsorption de violet cristal par les halloysites modifiées par le DMSO

Nous remarquons que le DMSO s'adsorbe selon l'ordre :

H-DMSO(1) > H-DMSO(3) > H-DMSO(2) > H-DMSO(4) > halloysite non intercalée

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

#### III.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [9] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

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

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

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

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

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

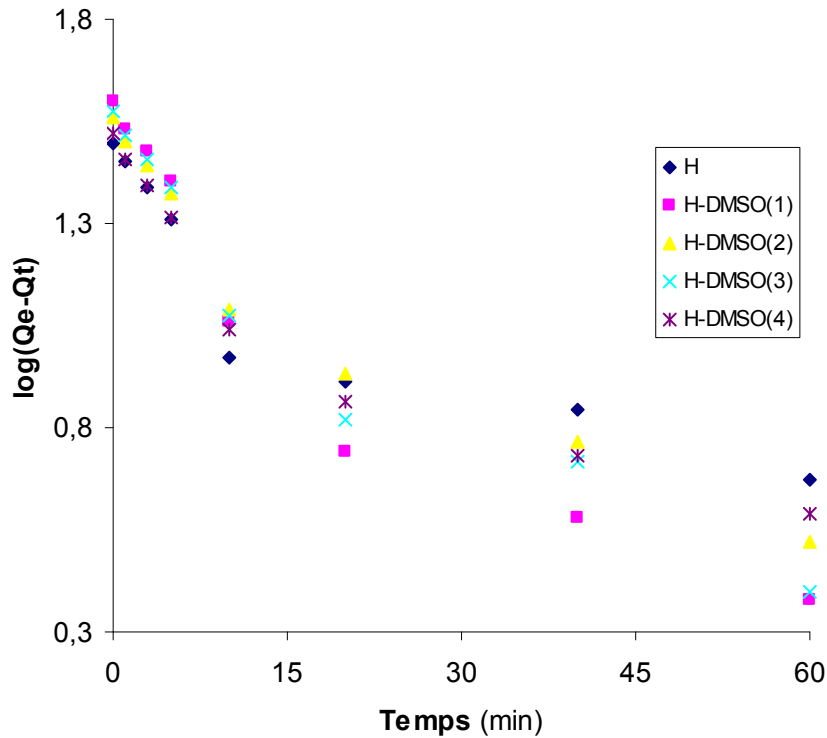
$k_1$ : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

$t$ : 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.5 ; les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau III.2.

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	$Q_{\text{exp}}$ (mg/g)	$Q_{\text{ecal}}$ (mg/g)	$K_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
H	<b>31,3</b>	22,66	0,0297	0,7949
H-DMSO (1)	<b>39,5</b>	28,3	0,0472	0,8773
H-DMSO (2)	<b>36,4</b>	27,49	0,0386	0,9093
H-DMSO (3)	<b>37,6</b>	28,03	0,0437	0,8996
H-DMSO (4)	<b>33,2</b>	23,83	0,0347	0,8553



**Figure III.5:** Application du modèle de pseudo premier ordre à l'adsorption de violet cristal par les halloysites intercalées par le DMSO

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (figure III.5), car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{eexp}$ , et calculées,  $Q_{ecal}$  (Tableau III.2). L'évolution du coefficient de détermination confirme également la non validité de ce modèle.

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

Ho et McKay [10] 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)

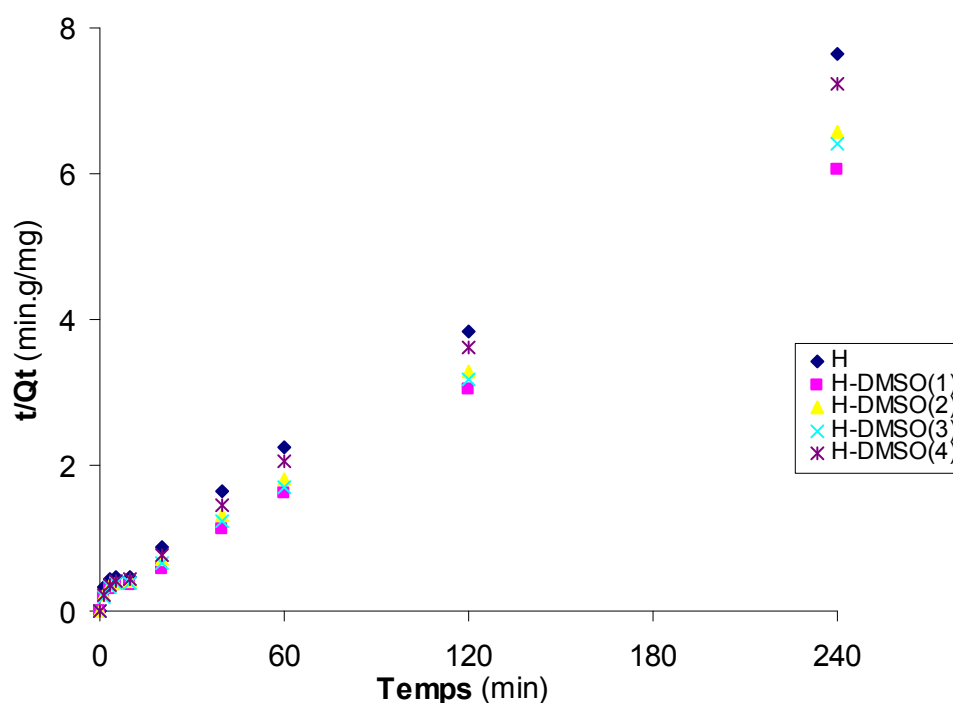
La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

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

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

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre				
	$Q_{eexp}$ (mg/g)	$Q_{ecal}$ (mg/g)	$h$ (mg/g.min)	$K_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$
H	<b>31,3</b>	32,46	3,91	0,0037	0,997
H-DMSO (1)	<b>39,5</b>	40,65	7,37	0,0044	0,9986
H-DMSO (2)	<b>36,4</b>	38,61	6,34	0,0042	0,9985
H-DMSO (3)	<b>37,6</b>	37,59	5,52	0,0039	0,9984
H-DMSO (4)	<b>33,2</b>	34,13	5,24	0,0045	0,9984



**Figure III.6:** Application du modèle de pseudo second-ordre à l'adsorption de violet cristal par les halloysites intercalées par le DMSO

Les résultats montrent que l'adsorption de violet cristal suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , sont  $> 0,99$ . Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter [10]. Ce modèle a été appliqué avec succès dans beaucoup de systèmes violet cristal-matériau [7,8,11].

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

### III.4.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

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

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

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [12] 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 [13] 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.7 et dans le tableau III.4. 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	Diffusion intra-particulaire			
	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	k <sub>id</sub> (mg/g min <sup>1/2</sup> )	l (mg/g)	R <sup>2</sup>
H	<b>31,3</b>	1,0483	18,187	0,9362
H-DMSO (1)	<b>39,5</b>	0,9455	29,756	0,9996
H-DMSO (2)	<b>36,4</b>	1,6136	20,527	0,9981
H-DMSO (3)	<b>37,6</b>	1,2278	25,244	0,9354
H-DMSO (4)	<b>33,2</b>	1,0379	21,251	0,9999

L'épaisseur de la couche limite,  $l$ , croît avec le temps d'intercalation. Elle est ainsi 1,6 fois plus grande pour H-DMSO(1) que pour l'halloysite non intercalée. 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 [14].

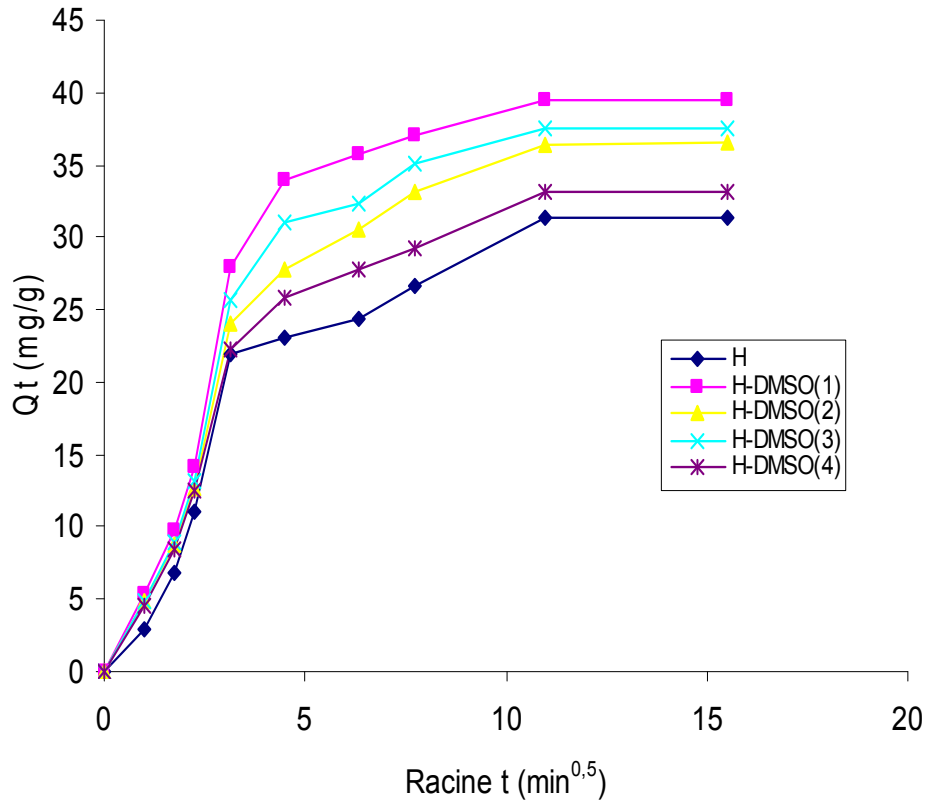


Figure III.7: Application du modèle de intra-particulaire à l'adsorption de violet cristal par les halloysites intercalées par le DMSO

### III.5 ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption du violet cristal à 25°C, 40°C et 55°C, par les halloysites brute et intercalées, sont représentées sur les figures III.8,9, 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. [2] 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 [15] a trouvé que 25 min 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, H-DMSO(1) adsorbe 94 mg/g et 70 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. [16] 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.

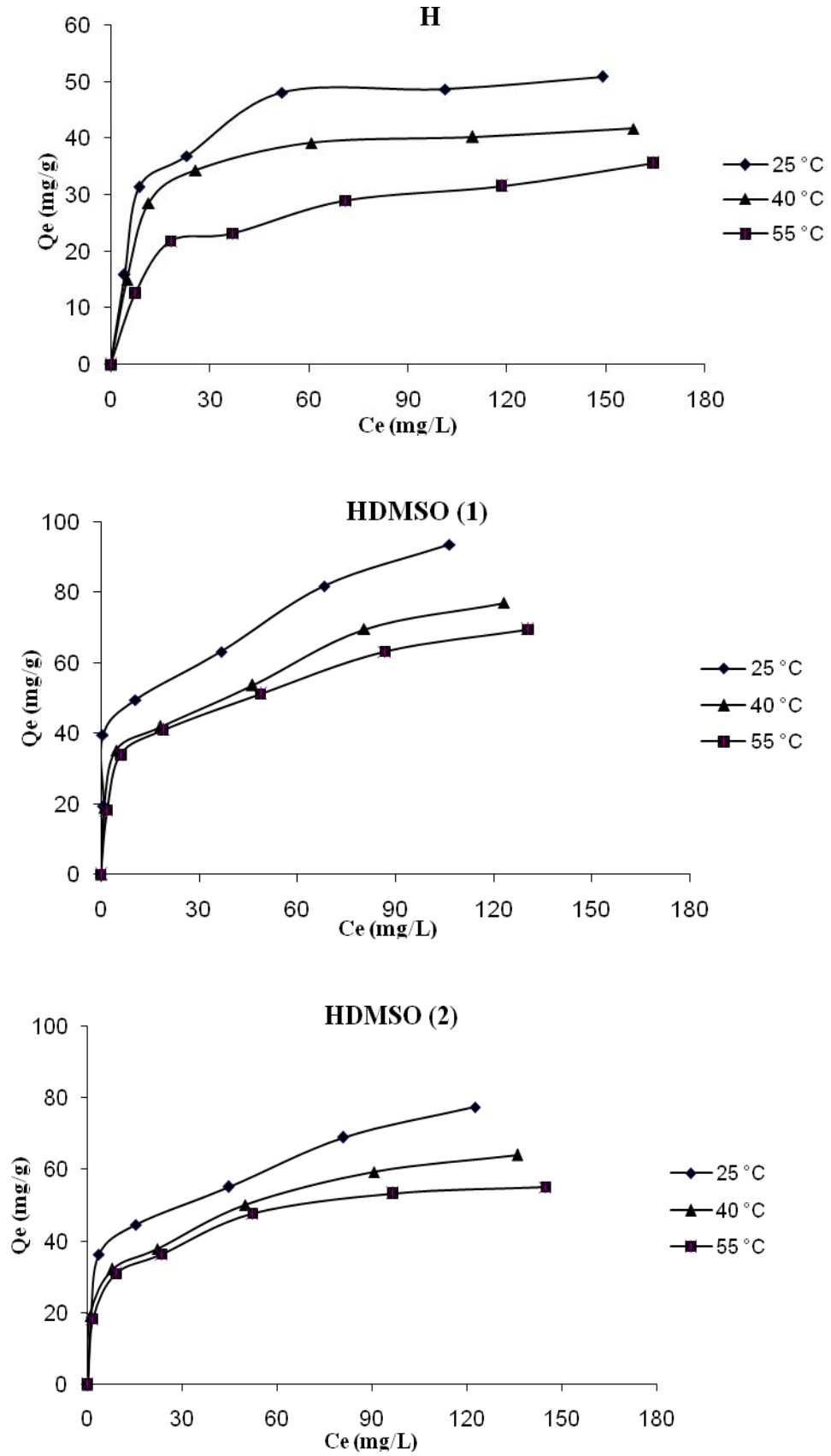
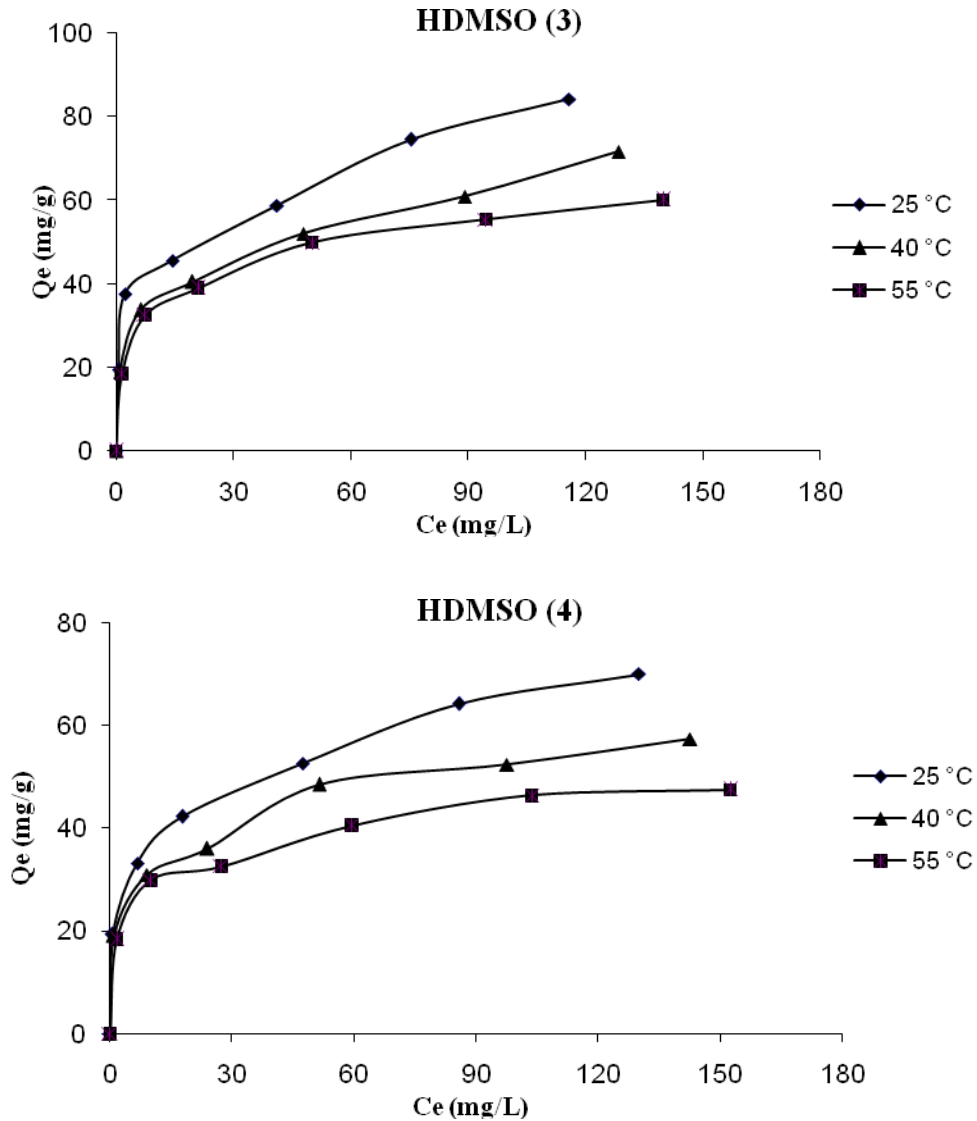


Figure III. 8 : Isothermes d'adsorption de l'Halloysite brute et intercalée par le DMSO



**Figure III. 9 :** Isothermes d'adsorption de l'Halloysite intercalée par le DMSO

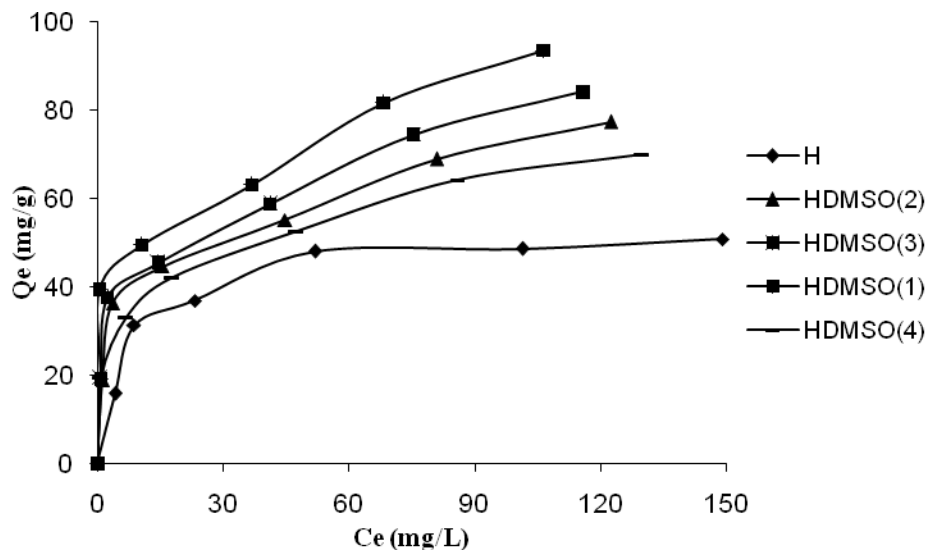
### III.6 AFFINITE D'ADSORPTION

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.10. Nous remarquons que H-DMSO(1) présente la plus grande affinité, tandis que halloysite non modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

**H-DMSO(1) > H-DMSO(3) > H-DMSO(2) > H-DMSO(4) > halloysite non intercalée**

Une comparaison entre l'halloysite non intercalée et H-DMSO(1) montre que ce dernier a une capacité de récupération environ 2 fois plus élevée. La modification chimique entraîne de ce fait un changement considérable dans les propriétés interfaciales des adsorbants halloysitiques.

La séquence ci-dessus est en accord avec la fraction de DMSO intercalée, laquelle augmente progressivement de 0% pour l'halloysite brute à 95% pour H-DMSO(1). Un comportement similaire a été observé lors de l'adsorption à 40 °C et 55 °C.



**Figure III.10** : Affinité d'adsorption de violet cristal par les H-DMSO(x)

## 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:

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

Avec:

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

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

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

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

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

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les principaux résultats figurent dans le tableau III.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 (%)
<b>H</b>	25	53,48	0,118	0,9987	6,3
	40	43,29	0,137	0,9995	4,8
	55	38,17	0,053	0,9912	8,4
<b>H-DMSO (1)</b>	25	94,34	0,138	0,9748	22,8
	40	80,64	0,088	0,9754	23,3
	55	72,99	0,089	0,9863	17,0
<b>H-DMSO (2)</b>	25	79,36	0,109	0,9820	21,7
	40	67,11	0,095	0,9874	19,9
	55	57,80	0,114	0,9961	12,4
<b>H-DMSO (3)</b>	25	86,21	0,116	0,9777	27,5
	40	72,99	0,091	0,9784	21,6
	55	62,11	0,118	0,9945	14,7
<b>H-DMSO (4)</b>	25	72,46	0,105	0,9871	19,2
	40	59,17	0,108	0,9917	17,2
	55	49,50	0,118	0,9945	15,1

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:

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

avec  $Q_{\text{exp}}$  : quantité adsorbée expérimentale,

$Q_{\text{cal}}$  : quantité adsorbée calculée,

$N_{\text{exp}}$  : nombre de données expérimentales.

On remarque que le modèle de Langmuir décrit convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, est > 0,97, quoique l'erreur Erm soit quelque peu élevée. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation de violet cristal sur un certain

nombre de matériaux modifiés [7, 8, 17-19]. 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.

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

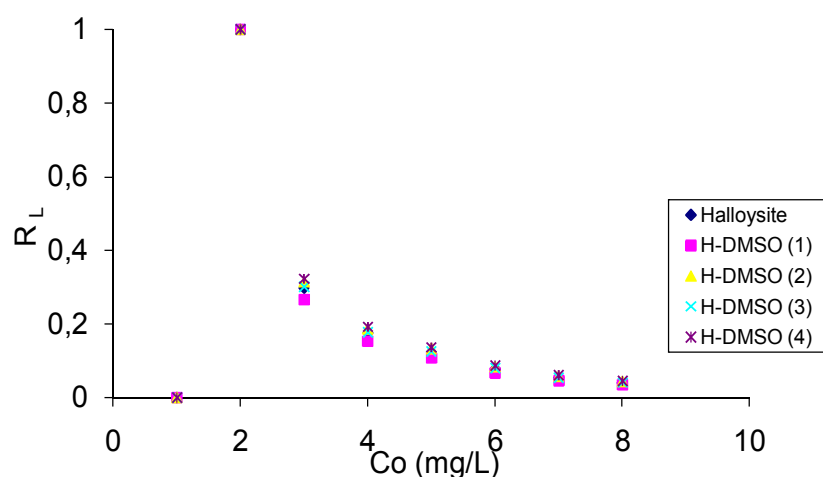
$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad (\text{III.12})$$

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

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

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

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25 °C et à un pH de 6, est représentée sur la figure III.11. 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 par le DMSO est un processus favorable.



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

### III.7.3 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a 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:

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

Avec:

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

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

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

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

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

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $C_e$  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

<b>Echantillon</b>	<b>T (°C)</b>	<b>K<sub>F</sub></b>	<b>n</b>	<b>R<sup>2</sup></b>	<b>E<sub>rm</sub></b>
<b>H</b>	25	13,43	3,43	0,8435	14,7
	40	12,57	3,84	0,8131	14,0
	55	7,69	3,28	0,9410	6,0
<b>H-DMSO (1)</b>	25	24,20	3,45	0,9468	13,6
	40	19,68	3,57	0,9737	6,4
	55	17,04	3,41	0,9670	5,7
<b>H-DMSO (2)</b>	25	20,96	3,68	0,9513	7,0
	40	19,40	4,15	0,9922	2,7
	55	16,65	3,96	0,9856	4,1
<b>H-DMSO (3)</b>	25	24,09	3,87	0,9478	8,4
	40	19,22	3,80	0,9900	3,9
	55	18,08	3,99	0,9847	4,1
<b>H-DMSO (4)</b>	25	20,84	4,05	0,9984	1,5
	40	18,78	4,44	0,9907	2,4
	55	16,97	4,74	0,9829	3,7

D'après le tableau III.6, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas  $< 0,97$ . Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre  $K_F$ , diminue à 25 °C selon la séquence:

$$\text{H-DMSO(1)} > \text{H-DMSO(3)} > \text{H-DMSO(2)} > \text{H-DMSO(4)} > \text{halloysite non intercalée}$$

La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température. A titre d'illustration, pour H-DMSO(1),  $K_F$  chute de 24,2 à 17,0, 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.8 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau III.7 compare la quantité maximale adsorbée par H-DMSO(1) avec d'autres adsorbants.

**Tableau III.7:** Capacités de fixation de violet cristal par différents adsorbants, reportées dans la bibliographie

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	[20]
Charbon de noix de coco activé par H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	60,42	[20]
Carbone de fibre de jute	27,99	[1]
Cendres de bagasse	26,25	[21]
Sepiolite	2,69	[22]
Kaolin	47,27	[7]
Zeotype MCM-22	48,96	[23]
Palygorskite	57,8	[24]
Charbon actif à base de résidu d'abricot	57,80	[25]
Polymère	12,9	[26]
<b>H-DMSO(1)</b>	<b>94</b>	<b>Cette étude</b>

Les résultats montrent que H-DMSO(1) 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.9 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 [27,28] 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:

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

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:

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

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\text{Ln } K_d$  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,  $\Delta G$ :

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

Le tableau III.8 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas des halloysites modifiées par le DMSO.

**Tableau III.8: Grandeurs thermodynamiques**

Echantillon	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$			
			25°C	40°C	55°C	R <sup>2</sup>
<b>H</b>	-29,69	-0,088	-3,35	-2,02	-0,69	0,9536
<b>H-DMSO (1)</b>	-28,38	-0,073	-6,69	-5,60	-4,51	0,9469
<b>H-DMSO (2)</b>	-29,43	-0,080	-5,47	-4,27	-3,06	0,8929
<b>H-DMSO (3)</b>	-35,00	-0,096	-6,54	-5,11	-3,68	0,8859
<b>H-DMSO (4)</b>	-13,65	-0,033	-3,85	-3,35	-2,86	0,9488

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [29]. Les valeurs négatives de l'énergie libre,  $\Delta G$ , impliquent la spontanéité du procédé de physisorption. L'énergie libre diminue avec la température, ce qui a pour conséquence de diminuer le caractère spontané du processus de fixation de violet cristal et de réduire la quantité adsorbée. A une température donnée, l'énergie libre diminue selon la séquence :

H-DMSO(1) > H-DMSO(3) > H-DMSO(2) > H-DMSO(4) > halloysite non intercalée soit dans l'ordre décroissant de la fraction de DMSO intercalée (§II.9. Tableau II.17).

Les valeurs  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  et  $\Delta S$  sont négatives, ce qui est en accord avec les travaux de Rytwo et Ruiz-Hitzky [30], 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 par le DMSO aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ( $\Delta S < 0$ ).

### III.10 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération de violet cristal par des halloysites modifiées par le DMSO. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 590 nm. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 1 g/L, pH de la solution: 6, temps de contact à l'équilibre: 2 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. L'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion du violet cristal, dans les pores des solides modifiés, est favorisée par la fraction de DMSO intercalée. La diffusion de l'adsorbat dans les pores n'est, toutefois, pas la seule étape déterminante, la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également.

De type L d'après la classification de Giles et al., 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.

Pour les halloysites intercalées, le violet cristal s'adsorbe selon la séquence:

$H\text{-DMSO}(1) > H\text{-DMSO}(3) > H\text{-DMSO}(2) > H\text{-DMSO}(4) >$  halloysite non intercalée  
soit dans l'ordre décroissant de la fraction de DMSO intercalée.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est révélé le plus efficace. Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, exothermique et spontanée du processus de fixation de 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] K. Porkodi, K. Vasanth Kumar, *Journal of Hazardous Materials* 143 (2007) 311–327.
- [2] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, P.G. Radhakrishnan, *Applied Clay Science* 43 (2009) 336–342.
- [3] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, *Applied Clay Science* 44 (2009) 230–236.
- [4] M. Alkan, B. Kalay, M. Dogan, O. Demirbas, *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 867-876.
- [5] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [6] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [7] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K Purkait, *Applied Clay Science* 42 (2009) 583–590.
- [8] G. Bayramoglu, B. Altintas, M. Yakup Arica, *Chemical Engineering Journal* 152 (2009) 339–346.
- [9] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*. 24 (1898) 1-39.
- [10] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [11] P. Janoš, V. Šmídová, *Journal of Colloid and Interface Science* 291 (2005) 19–27.
- [12] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 28-32.
- [13] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [14] G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, *Water, Air, Soil Pollut.* 36 (1987) 381-390.
- [15] E. Eren, *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 1355–1363.
- [16] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [17] E. Eren, B. Afsin, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 220-225.
- [18] E. Eren, O. Cubuk, H. Ciftci, B. Eren, B. Caglar, *Desalination* 252 (2010) 88–96.

- [19] S. Jain, R.V. Jayaram, *Desalination* 250 (2010) 921–927.
- [20] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, C.V. Subburaam, *J. Hazard. Mater. B* 136 (2006) 800–806.
- [21] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, *Dyes Pigm.* 69 (2006) 210–223.
- [22] Y. Ozdemir, M. Dogan, M. Alkan, *Microporous Mesoporous Mater.* 96 (2006) 419–427.
- [23] S. Wang, H. Li, L. Xu, *J. Colloid Interface Sci.* 295 (2006) 71–78.
- [24] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, R. Al-Hanai, *Desalination* 214 (2007) 327–342.
- [25] C.A. Basar, *J. Hazard. Mater.* 135 (2006) 232–241.
- [26] S. Chakraborty, S. De, S. Das Gupta, J.K. Basu, *Chemosphere* 58 (2005) 1079–1086.
- [27] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [28] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 588.
- [29] M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood Ltd., 1981.
- [30] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751-759.

# **CHAPITRE IV**

## **ELIMINATION DU ROUGE CONGO PAR L'HALLOYSITE INTERCALEE PAR DMSO ET MODIFIEE PAR HDTMA**

### **IV. 1. INTRODUCTION**

L'halloysite modifiée par le DMSO adsorbe les colorants cationiques. Afin de renforcer sa capacité d'adsorption, des échantillons d'halloysite ont été modifiés par intercalation du HDTMA (Hexadecyltrimethylammonium bromide, de formule chimique  $C_{19}H_{42}BrN$ , et de masse molaire  $M=364.45 \text{ g/mol}$ ), un agent tensio-actif cationique. Son introduction à l'intérieur du réseau HDMSO favoriserait encore plus l'adsorption de colorants anioniques. Dans le but de vérifier cette hypothèse, l'adsorption du rouge Congo a été expérimentée sur différents échantillons du matériau HDMSO–HDTMA en considérant diverses quantités de HDTMA intercalées dans l'HDMSO.

### **IV. 2. MODE OPERATOIRE**

#### **IV.2.1. Protocole opératoire**

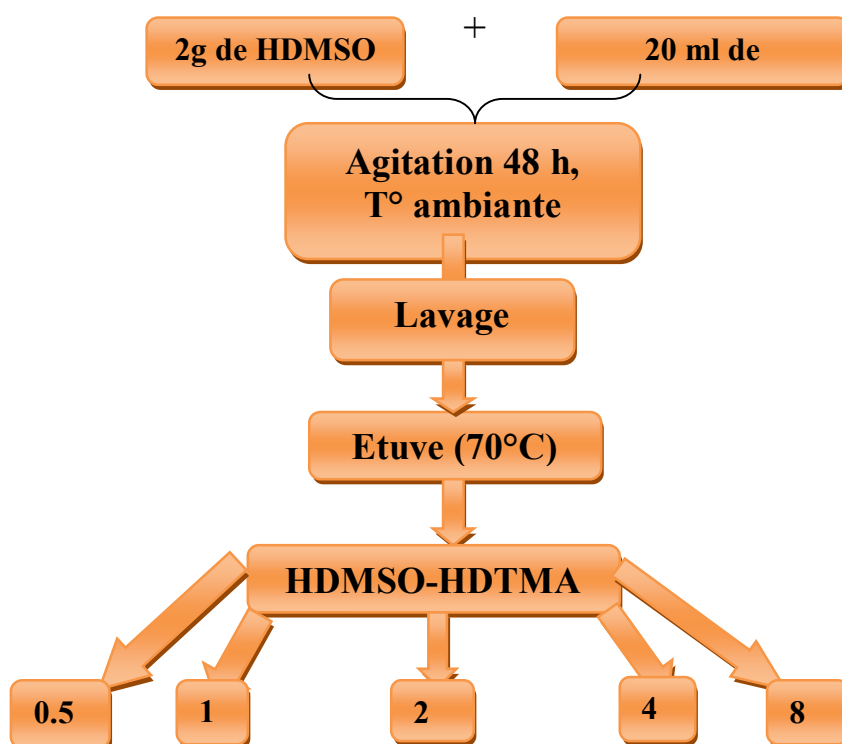
Cinq (05) échantillons HDMSO-HDTMA sont préparés en modifiant à chaque fois la masse du HDTMA utilisée (rapport solide/solution modifié) sous agitation, à une température ambiante et un volume de HDMSO constant.

Pour préparer l'HDTMA, additivement à sa masse modifiée pour chaque échantillon (conditions opératoires résumés dans le tableau IV.2.1) qu'on rajoute à 50 ml d'eau distillée ; la solution est chauffée dans une plaque chauffante pendant 15 min et placée dans une fiole de 100 ml (avec rajout d'eau distillée pour avoir un volume de 100 ml). On obtient une solution HDTMA transparente. 2 g de HDMSO sont ajoutés à 20 ml de la solution HDTMA sous agitation pendant 48 h à Température ambiante.

En Suite l'échantillon subit un lavage, puis le mélange est placé dans l'étuve à une  $T = 70$  °C. L'HDMSO-HDTMA obtenu est broyé finement.

**Tableau IV.1:** Condition opératoire

Echantillons	Masse HDTM A (mg)	Rapport Solide/Solution	Température solution (°C)	Agitation (h)	Volume de HDTMA (ml)	Masse Halloysite (g)
HDMSO-HDTMA 0,5	364,5	0.5	Ambiante	48	20	2
HDMSO-HDTMA 1	728,9	1	Ambiante	48	20	2
HDMSO-HDTMA 2	1 457,8	2	Ambiante	48	20	2
HDMSO-HDTMA 4	2 915,6	4	Ambiante	48	20	2
HDMSO-HDTMA 8	5 831,2	8	Ambiante	48	20	2



**Figure IV.1:** organigramme de Préparation de HDMSO-HDTMA (x)

### IV.3. CARACTERISATION PAR FTIR

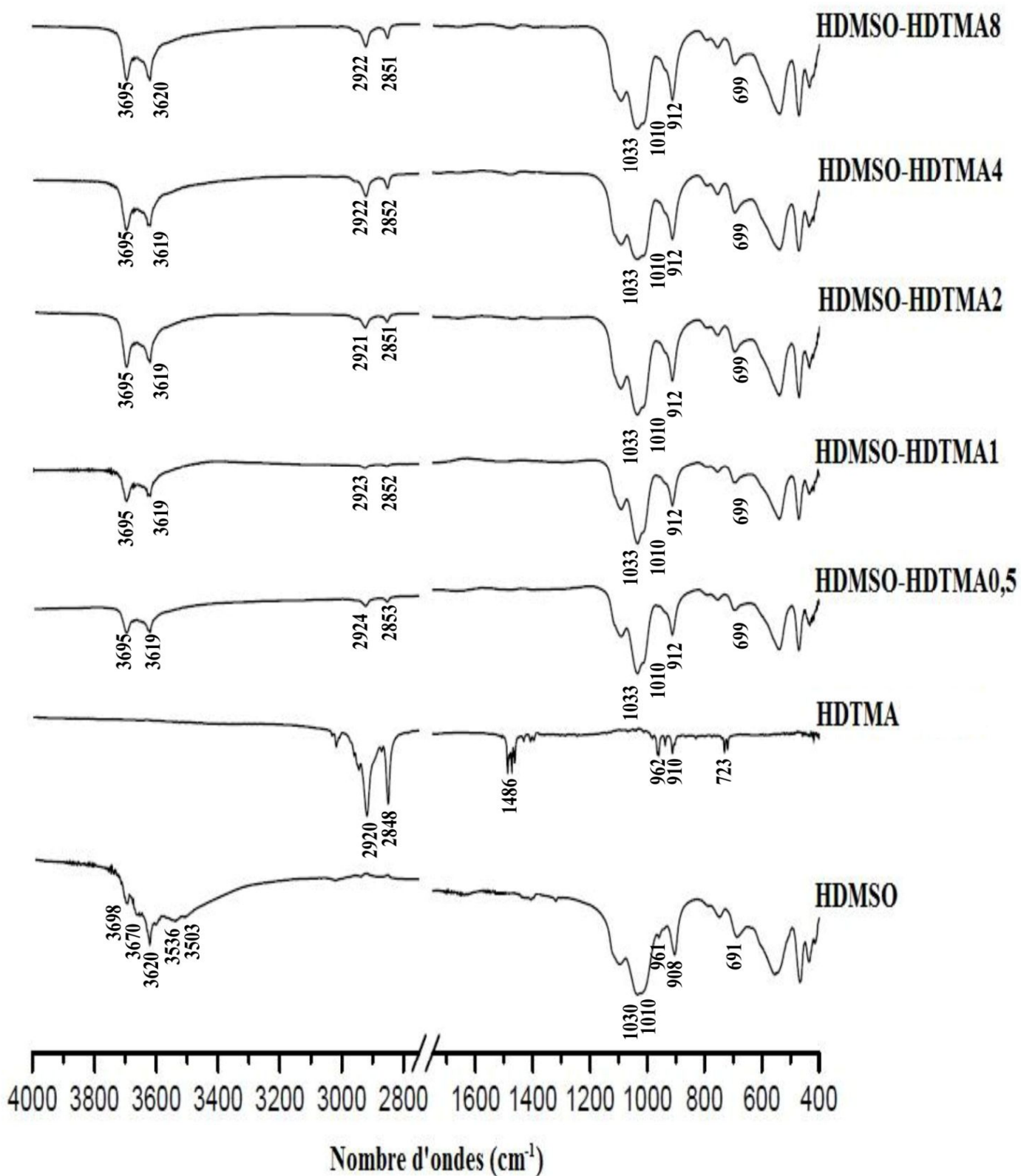


Figure IV.2: Spectres FTIR de HDMSO et HDMSO-HDTM

Le spectre IR présente une bande à  $3698\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation de la fonction O-H de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  [1], celle à  $3670\text{ cm}^{-1}$  apparente seulement dans le spectre IR de l'HDMSO prouve que  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$  interagi avec les fonctions hydroxyles de la surface interne de l'halloysite formant ainsi de nouvelles liaisons hydrogène avec les groupes S=O. Quant à la bande  $3503\text{ cm}^{-1}$ , étant la conséquence de la formation d'une liaison hydrogène entre l'hydrogène de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$  et les électrons libres de l'atome de soufre du DMSO, elle disparaît suite à la formation d'une nouvelle liaison hydrogène [2]. L'intensité des bandes à  $2924$  et  $2853\text{ cm}^{-1}$ , correspondantes aux vibrations de déformation de la fonction  $\text{CH}_2$  asymétrique et symétrique de l'amine (HDTMA) [3], augmente à chaque fois que la concentration de l'amine augmente dans l'argile HDMSO jusqu'à une certaine concentration (HDTMA4) où plus aucun effet accentuant n'est observé sur le spectre IR. La bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de déformation de la fonction Si-O ne présente dans les différents spectres IR aucuns changements significatifs car la liaison Si-O n'a pas été affectée par l'adsorption [4].

Le domaine de longueur inférieur à  $1100\text{ cm}^{-1}$  présentant un très grand nombre de bandes d'adsorption (déformations, valence avec certains éléments), sera utile pour confirmer des résultats mais il sera hors de question d'identifier tous les signaux. C'est pourquoi cette zone porte le nom d'empreinte digitale du spectre.

#### IV.4. ADSORPTION DU ROUGE CONGO

**Tableau IV.2:** Conditions opératoires considérées

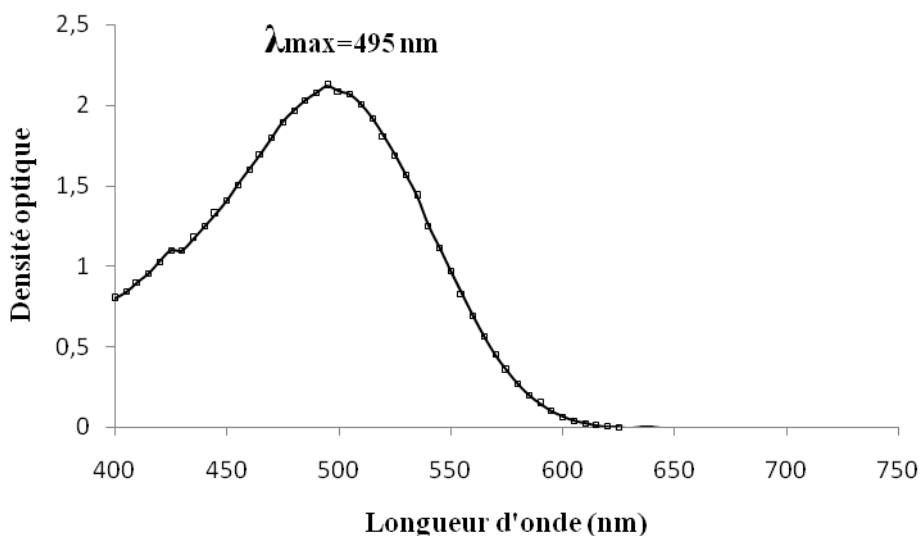
<b>1 / Isotherme d'adsorption</b>				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/l)	Concentration de l'adsorbant (g/l)	pH de la solution	Température (°C)
2	40	1	6	25
	80			
	120			
	160			40
	200			
	250			
	300			55
	400			
	600			

Les adsorbants sont :

HDMSO; HDMSO-HDTMA0,5 ; HDMSO-HDTMA1; HDMSO-HDTMA2; HDMSO-HDTMA4; HDMSO-HDTMA8

#### IV.5. BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE

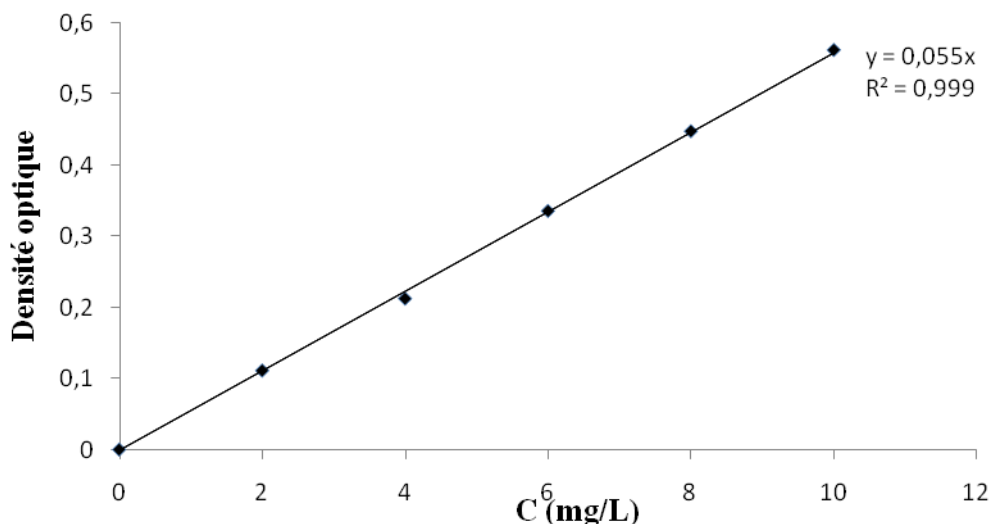
Avant d'obtenir la courbe d'étalonnage du rouge Congo, un balayage entre 400 et 750 nm est nécessaire, afin de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'ondes est présenté sur la figure IV.3.



**Figure IV.3** Evolution du spectre d'absorption du rouge Congo en fonction de la longueur d'onde

Nous remarquons que le spectre présente une série de bandes, d'intensité inégale. La bande la plus intense se situe à 495 nm. Cette  $\lambda_{\max}$  sera utilisée pour établir la courbe d'étalonnage.

Nous avons préparé une solution mère de concentration du rouge Congo donnée. Des dilutions successives ont été effectuées, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Dans tous les cas de figure, l'absorbance (ABS) a été maintenue dans le domaine  $0,2 < \text{ABS} < 0,8$ . Les solutions ont été analysées à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. La figure IV.4 met en évidence la courbe d'étalonnage. Il s'agit d'une droite qui obéit à l'équation  $y = 0,055x$  et dont le coefficient de détermination,  $R^2$ , est égal à 0,999.



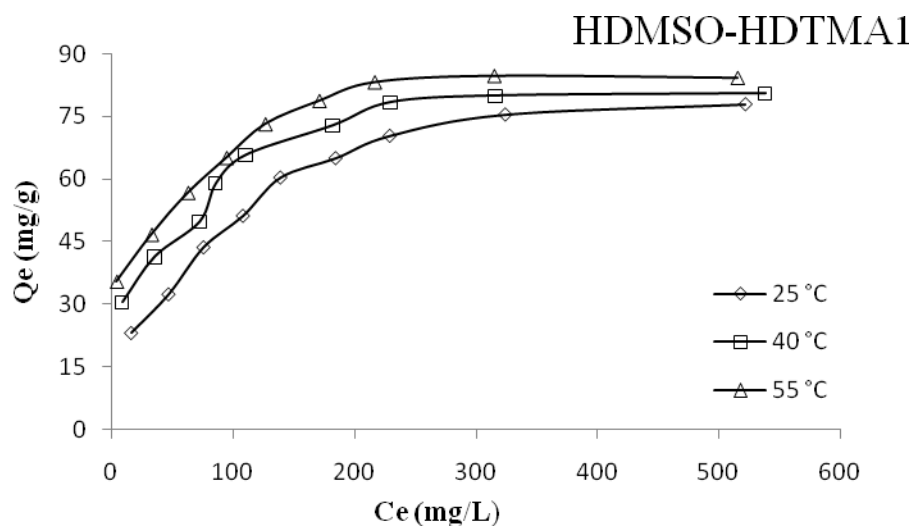
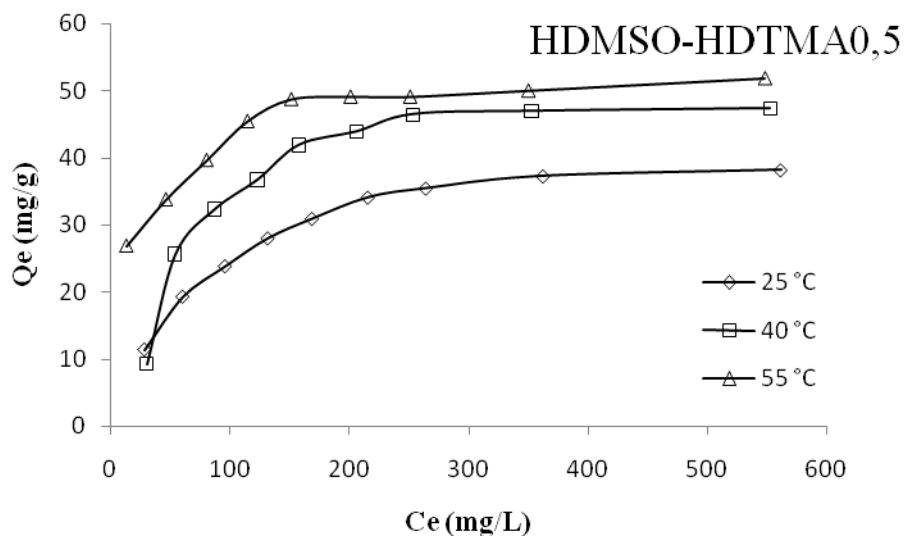
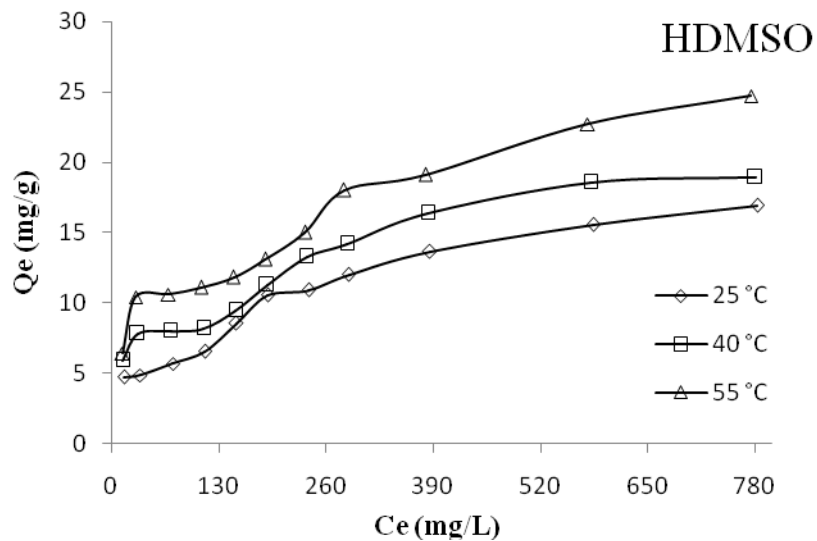
**Figure IV. 4:** Obtention de la courbe d'étalonnage du rouge Congo, à 495 nm

#### IV.6. ISOTHERME D'ADSORPTION

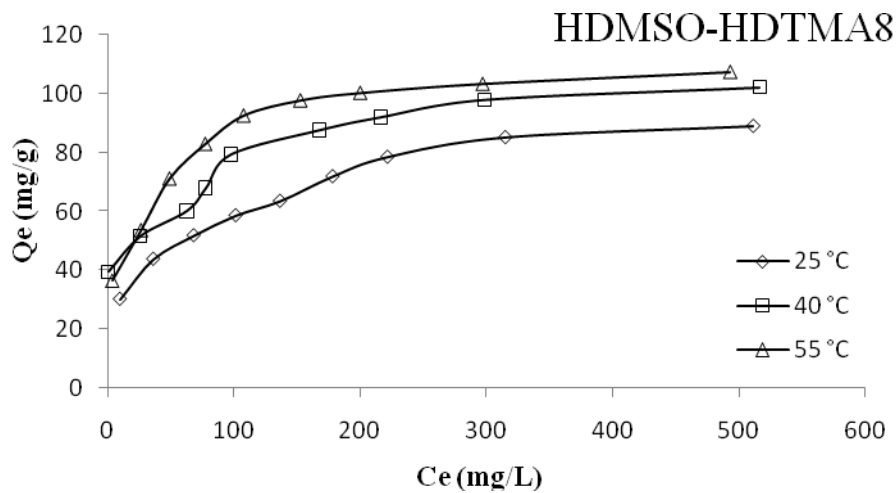
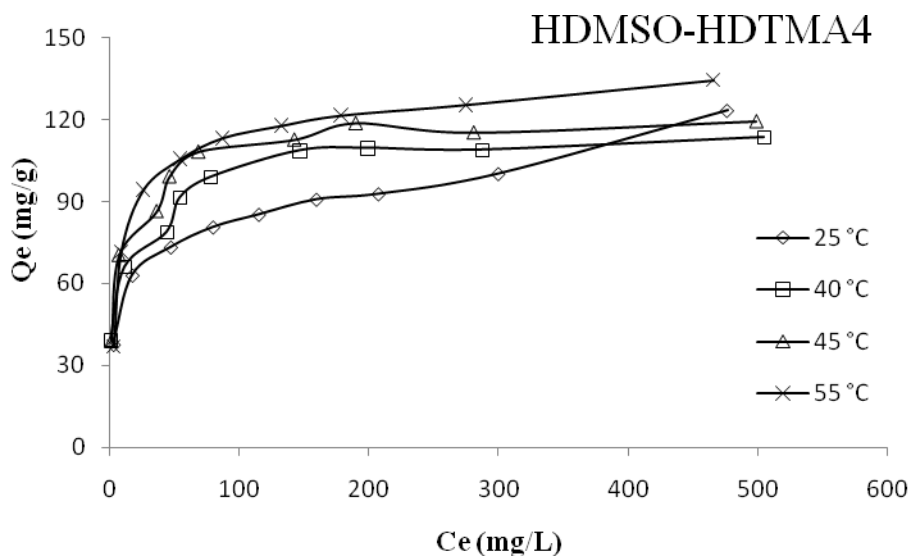
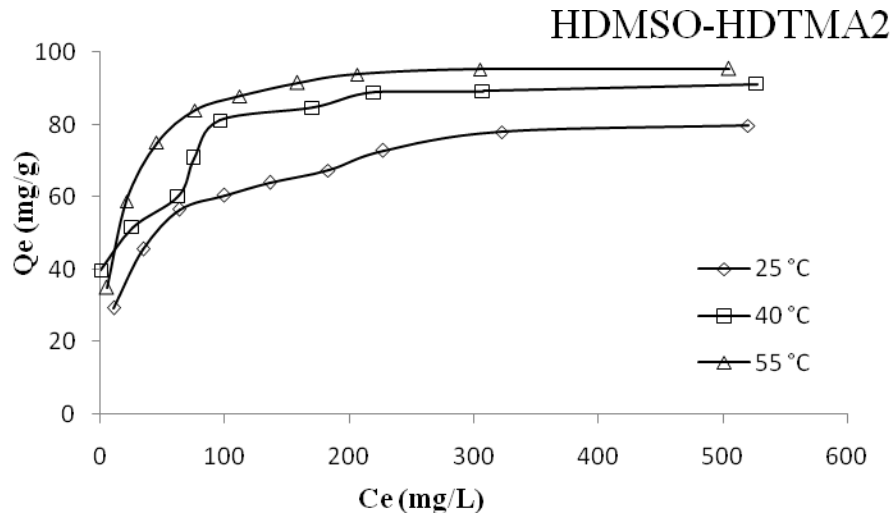
Les isothermes d'adsorption du rouge Congo à 25°C, 40°C et 55°C, par les HDMSO et les HDMSO-HDTMA, sont représentées sur les figures IV.5 et IV.6, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  (mg/g), en fonction de la quantité du rouge Congo restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2 h a été considéré pour la suite des travaux [5]. Vipasiri Vimonses et al ont montré que 150 min est suffisante pour l'élimination du rouge Congo par une argile [6].

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, HDMSO-HDTMA4 adsorbe 113 mg/g et 119 mg/g et 134 mg/g, respectivement à 35°C, 45°C et 55°C. Une température élevée augmente ainsi considérablement l'efficacité de nos adsorbants [7].

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [8] 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 IV.5:** Isothermes d'adsorption de HDMSO et HDMSO intercalée par le HDTMA



**Figure IV.6:** Isothermes d'adsorption de l'Halloysite intercalée par le DMSO, et modifiées par HDTMA

## IV.7. AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité du rouge Congo adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes halloysite, mesurée à 55°C, est représentée sur la figure IV.7. Nous remarquons que HDMSO-HDTMA4 présente la plus grande affinité, tandis que HDMSO manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

HDMSO-HDTMA4 > HDMSO-HDTMA8 > HDMSO-HDTMA2 > HDMSO-HDTMA1 > HDMSO-HDTMA0,5 > HDMSO.

Une comparaison entre HDMSO et HDMSO-HDTMA4 montre que ce dernier a une capacité de récupération environ 5.4 fois plus élevée. La modification chimique entraîne de ce fait un changement considérable dans les propriétés interfaciales des adsorbants halloysitiques.

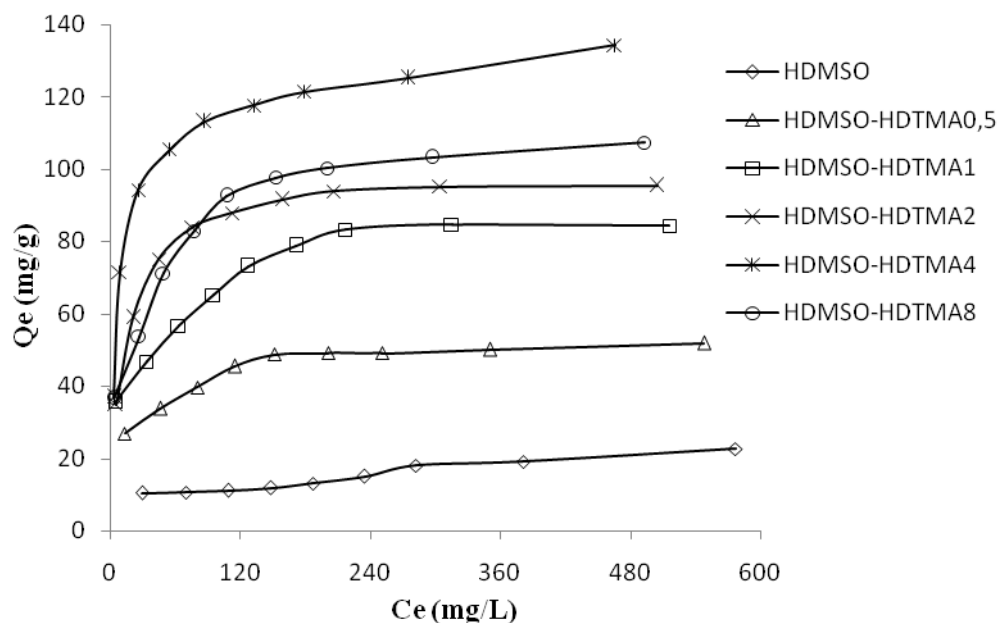


Figure IV.7: Affinité d'adsorption du rouge Congo par les HDMSO-HDTMA(x) à 55 °C

## IV.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

### IV.8.1. Isotherme de Langmuir

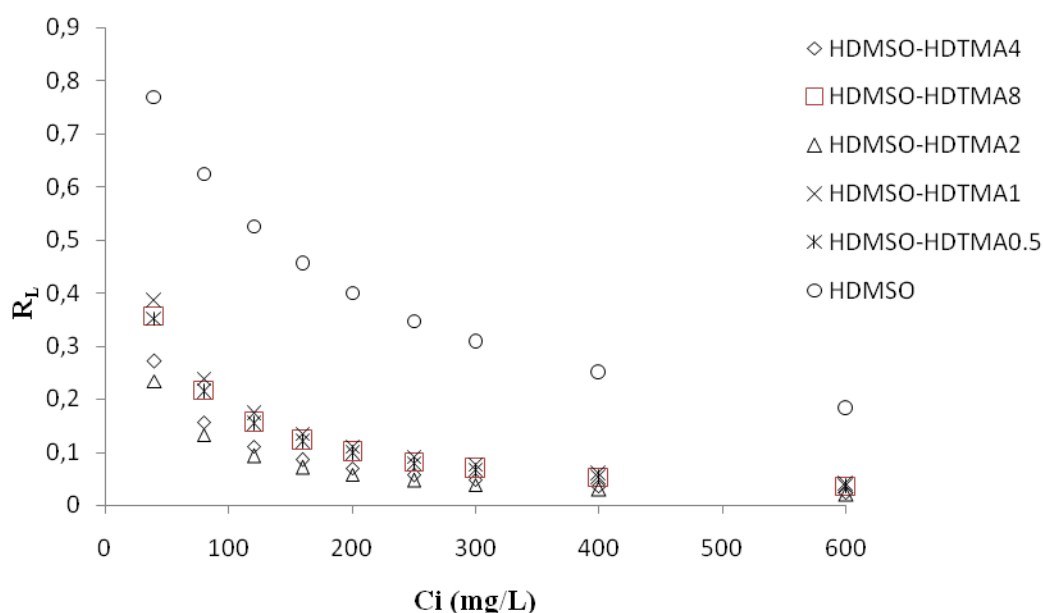
Les paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir (§. III.7.2) sont représentés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3:** 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 (%)
<b>HDMSO</b>	25	20,00	0,006	0,963	10,00
	40	22,73	0,007	0,935	13,15
	55	26,31	0,008	0,929	14,55
<b>HDMSO-HDTMA0.5</b>	25	45,45	0,013	0,997	03,30
	40	58,82	0,012	0,961	13,13
	55	55,55	0,046	0,999	06,80
<b>HDMSO-HDTMA1</b>	25	90,90	0,014	0,994	06,50
	40	90,90	0,027	0,995	10,12
	55	90,90	0,040	0,996	11,93
<b>HDMSO-HDTMA2</b>	25	90,90	0,028	0,997	09,92
	40	100,00	0,050	0,996	25,49
	55	100,00	0,082	0,999	08,80
<b>HDMSO-HDTMA4</b>	25	125,00	0,027	0,972	19,98
	35	125,00	0,083	0,998	19,02
	45	125,00	0,119	0,999	12,77
	55	142,86	0,067	0,998	12,03
<b>HDMSO-HDTMA8</b>	25	100,00	0,019	0,990	11,37
	40	111,11	0,030	0,992	17,36
	55	111,11	0,045	0,998	18,17

On remarque que le modèle de Langmuir décrit convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination,  $R^2$ , est pour la plupart des cas supérieur à 0,96, quoique l'erreur Erm soit quelque peu élevée. A titre d'illustration, elle atteint 25,49 pour HDMSO-HDTMA2. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation du rouge Congo sur un certain nombre de matériaux modifiés [9, 10, 11-12]. A 55 °C, la capacité maximale,  $Q_m$ , est nettement plus grande que celle obtenue à 55 °C, confirmant à nouveau le caractère endothermique de l'adsorption du rouge Congo.

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 55 °C et à un pH de solution, est représentée sur la figure IV.8. Pour tous les échantillons, les valeurs de  $R_L$  sont inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption de rouge Congo par les HDMSO-HDTMA est un processus favorable.



**Figure IV.8** : Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

#### IV.8.2. Isotherme de Freundlich

Les paramètres de linéarisation de modèle de Freundlich (§. III.7.3) sont représentés dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Echantillon	T (°C)	K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	Erm
<b>HDMSO</b>	25	0,86	2,18	0,960	6,30
	40	1,95	2,91	0,866	10,00
	55	3,28	3,51	0,827	10,05
<b>HDMSO-HDTMA0.5</b>	25	03,41	2,43	0,918	9,500
	40	02,81	2,01	0,751	21.94
	55	17,18	5,29	0,924	5,000
<b>HDMSO-HDTMA1</b>	25	07,89	2,56	0,959	6,600
	40	16,83	3,72	0,948	6,280
	55	25,00	4,78	0,948	5,650
<b>HDMSO-HDTMA2</b>	25	17,70	3,89	0,956	4,810
	40	28,64	5,00	0,887	11,17
	55	28,84	4,57	0,887	9,150
<b>HDMSO-HDTMA4</b>	25	32,06	4,81	0,979	3,970
	35	44,77	6,10	0,969	5,045
	45	43,55	5,38	0,908	10,51
	55	37,76	4,38	0,869	11,85
<b>HDMSO-HDTMA8</b>	25	14,70	3,06	0,831	14,00
	40	23,33	4,03	0,942	10,10
	55	31,84	4,60	0,867	8,064

D'après le tableau IV.4, l'ajustement des données expérimentales par le modèle de Freundlich s'avère moins bon, comparativement au modèle de Langmuir. Le coefficient de détermination est en effet dans beaucoup de cas < 0,94. Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K<sub>F</sub>, diminue à 55 °C selon la séquence:

**HDMSO-HDTMA4 > HDMSO-HDTMA8 > HDMSO-HDTMA2 > HDMSO-HDTMA1 > HDMSO-HDTMA0.5 > HDMSO.**

La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température. A titre d'illustration, pour HDMSO-HDTMA4,  $K_F$  de 32,06 à 37,76, 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.

Les valeurs de  $E_{rm}$  étant plus faibles que celles relatives à Langmuir. Cette caractéristique indique que l'adsorption se produit sur des solides hétérogènes énergétiquement. Cependant, les résultats obtenus sont contradictoires: bien que les valeurs de  $E_{rm}$  sont intéressantes.

#### IV.9. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau IV.5 compare la quantité maximale adsorbée par HDMSO-HDTMA4 avec d'autres adsorbants.

**Tableau IV.5:** Capacités de fixation de rouge Congo par différents adsorbants.

Adsorbants	$Q_m$ (mg/g)	Référence
Ca-bentonite	107.4	[13]
biomasse	35.7	[14]
anilinepropylsilica xerogel	22.62	[15]
NaBentonite	35.84	[16]
chitosan hydrobeads	93.71	[17]
cellulose/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /charbon actif	66.09	[18]
kaolinite	7.27	[19]
Core-shell nanoparticles	11.22	[20]
Cashew nut shell	5.18	[21]
<b>HDMSO-HDTMA4</b>	<b>134</b>	<b>Cette étude</b>

Les résultats montrent que HDMSO-HDTMA4 présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à la majorité d'adsorbants. 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.

#### IV.10. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Le tableau IV.6 regroupe les grandeurs thermodynamiques (§. III.9) déterminées dans le cas des HDMSO modifiées par le HDTMA.

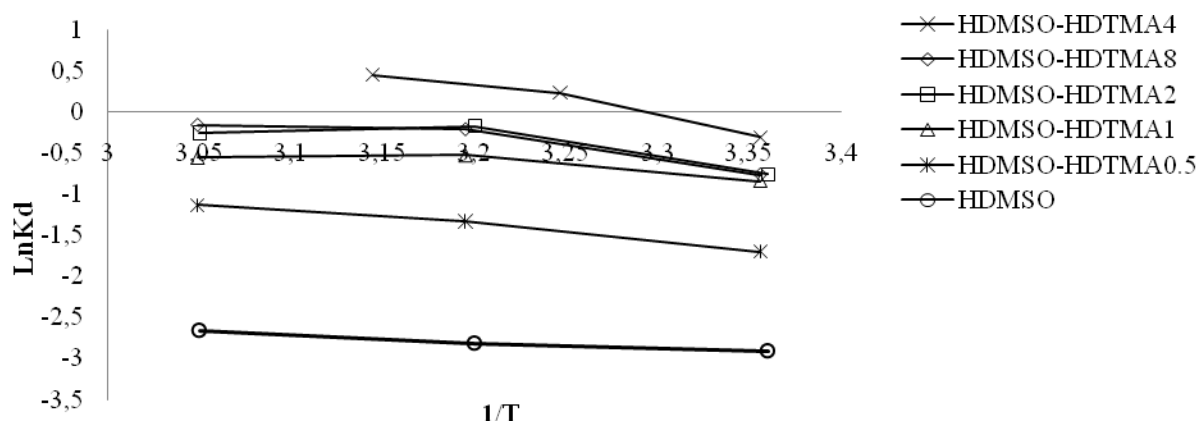


Figure IV.9: Evolution du coefficient de distribution  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température

Tableau IV.6: Grandeurs thermodynamiques

Adsorbant	$\Delta H$ (KJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S$ (KJ mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G$ (KJ mole <sup>-1</sup> )					$R^2$
			25°C	35°C	40°C	45°C	55°C	
<b>HDMSO</b>	6,41	-2,55.10 <sup>-3</sup>	-5,71	-	-5,67	-	-5,63	0,957
<b>HDMSO-HDTMA0,5</b>	15,42	37,81	-11,25	-	11,82	-	-12,39	0,977
<b>HDMSO-HDTMA1</b>	7,97	20,21	-6,01	-	-6,32	-	-6,62	0,705
<b>HDMSO-HDTMA2</b>	14,06	41,76	-12,43	-	13,06	-	-13,68	0,663
<b>HDMSO-HDTMA4</b>	29,95	98,43	-29,30	-30,28	-	-31,27	-32,25	0,663
<b>HDMSO-HDTMA8</b>	16,81	50,70	-15,09	-	15,85	-	-16,61	0,951

Les résultats obtenus ne sont fiables pas, car les coefficients de détermination sont  $< 0,98$ . Les valeurs négatives de  $\Delta G$  montrent qu'il s'agit d'un processus spontané. Ces valeurs diminuent avec la température, ce qui indique qu'on obtient une meilleure adsorption à haute température. La plus faible valeur de  $\Delta G$ , manifestée par HDMSO-HDTMA4 à  $55^{\circ}\text{C}$ , confirme sa capacité d'adsorption maximale. L'adsorption du RC par les solides halloysitiques est endothermique car les  $\Delta H$  sont positives. De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de  $\Delta S$  suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, en parallèle des changements significatifs se produisant dans la structure interne des adsorbants.

#### IV.11. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons traité de la récupération du Rouge Congo par HDMSO modifiée par le HDTMA. Le dosage a été effectué par spectrophotométrie visible, à la longueur d'onde caractéristique de 495 nm.

Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique.

Pour les HDMSO-HDTMA et HDMSO, le rouge Congo s'adsorbe selon la séquence:

HDMSO-HDTMA4 > HDMSO-HDTMA8 > HDMSO-HDTMA2 > HDMSO-HDTMA1 > HDMSO-HDTMA0,5 > HDMSO

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est révélé le plus efficace. Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, endothermique et spontanée du processus de fixation du rouge Congo. La spontanéité de l'interaction augmente toutefois avec la température. Sa rétention sur la surface de HDMSO modifiée aboutit, par ailleurs, à un système adsorbant-adsorbant beaucoup plus désordonné.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] A.G. Płaska, M. Majdan, S. Pikus, D. Sternik, *J. Chemical Engineering Journal* 179 (2012) 140–150.
- [2] Pierre Krausz, Rachida Benhaddou, Robert Granet, *Mini manuel de chimie organique*, Dunod, Paris, 2008.
- [3] Z. Li, L. Gallus, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 264 (2005) 61–67.
- [4] W. Mozgawa, M. Krol, T. Bajda, *J. Molecular Structure* 993 (2011) 109–114.
- [5] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, P.G. Radhakrishnan, *Applied Clay Science* 43 (2009) 336–342.
- [6] V. Vimonses, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Journal of Hazardous Materials* 171 (2009) 941–947.
- [7] L. Wang, A. Wang, *J. Hazardous Materials* 160 (2008) 173–180.
- [8] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [9] H. Chen, J. Zhao, *Adsorption* (2009) 15: 381–389, DOI 10.1007/s10450-009-9155.
- [10] S. Chatterjee, T. Chatterjee, S.R. Lim, S. H. Woo, *J. Bioresource Technology* 102 (2011) 4402–4409.
- [11] L. Wang, J. Li, Y. Wang, L. Zhao, Q. Jiang, *J. Chemical Engineering Journal* 181–182 (2012) 72–79.
- [12] S. Chatterjee, D.S. Lee, M.W. Lee, S.H. Woo, *Bioresource Technology* 100 (2009) 3862–3868.
- [13] L. Lian, L. Guo, C. Guo, Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite, *J. Hazardous Materials* 161 (2009) 126–131.
- [14] G. C. Panda, S. K. Das, A. K. Guha, *J. Hazardous Materials* 164 (2009) 374–379.
- [15] F. A. Pavan, S. L.P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenuti, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 64–69.
- [16] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint, *Chemical Engineering Journal* 148 (2009) 354–364.
- [17] S. Chatterjee, S. Chatterjee, B. P. Chatterjee, A. K. Guha, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 299 (2007) 146–152.

- [18] H.Y. Zhu, Y.Q. Fu, R. Jiang, J.H. Jiang, L. Xiao, G.M. Zeng, S.L. Zhao, Y. Wang, *Chemical Engineering Journal* 173 (2011) 494– 502.
- [19] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W.K. Chow, C. Saint, *Applied Clay Science* 43 (2009) 465–472.
- [20] Z. Zhang, J. Kong, *Journal of Hazardous Materials* 193 (2011) 325– 329.
- [21] P. Senthil Kumar, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan, *Desalination* 261 (2010) 52–60.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de caractériser l'halloysite de Djebel Debbagh, de la traiter par ultrasons et de l'intercaler par le diméthylsulfoxyde (DMSO). L'intercalation a été étudiée en tenant compte de la durée de contact solution de DMSO-halloysite et de la quantité d'argile mélangée avec la solution de l'agent intercalant. Les produits de l'intercalation ont été caractérisés par DRX, via la détermination de leurs propriétés cristallographiques. Ces matériaux modifiés ont servi par la suite à la récupération de violet cristal, à partir de la phase aqueuse.

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires de l'argile de Djebel Debbagh. L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a montré que ce matériau est constitué principalement d'halloysite qui se présente sous forme de tubes, orientés aléatoirement, de 2,5  $\mu\text{m}$  de longueur et de 0,1  $\mu\text{m}$  de diamètre. L'adsorption d'azote à 77 K a abouti à une surface spécifique de 64  $\text{m}^2/\text{g}$ , calculée d'après la méthode de BET. Le traitement par les ultrasons a diminué d'une façon drastique les teneurs de quartz et de calcite contenues dans l'argile. Il s'agit d'une méthode de séparation mécanique conduisant à l'élimination des impuretés et des ciments existant entre les particules.

L'intercalation de l'halloysite par le DMSO est assez rapide, puisque 40 h suffisent pour obtenir un taux élevé. Ce dernier est toutefois fonction des conditions opératoires. Il est d'autant plus élevé que le volume de l'agent intercalant, mis à la disposition du matériau, est faible. La présence de  $\text{H}_2\text{O}$  entrave quelque peu l'insertion de DMSO. Le degré d'expansion demeure pratiquement constant, soit  $11,6 \pm 0,2 \text{ \AA}$ . Cette expansion a également provoqué l'augmentation du volume de la maille élémentaire, passant de 589,4  $\text{\AA}^3$  pour l'argile non modifiée à 760,2  $\text{\AA}^3$ .

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

H-DMSO(1) > H-DMSO(3) > H-DMSO(2) > H-DMSO(4) > halloysite non intercalée  
Soit de la même façon que le taux d'intercalation.

L'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion du violet cristal, dans les pores des solides modifiés, est favorisée par la fraction de DMSO insérée. La diffusion de l'adsorbat dans les pores n'est, toutefois, pas la seule étape déterminante, la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est révélé le plus efficace. Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, exothermique et spontanée du processus de fixation de violet cristal. Sa rétention sur la surface des halloysites modifiées aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

L'échantillon le plus intercalé par HDMSO a été modifié par HDTMA, à différentes concentrations. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par FTIR et utilisés pour la récupération du rouge Congo, un colorant anionique.

Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. Le rouge Congo s'adsorbe selon la séquence:

$$\text{HDMSO-HDTMA4} > \text{HDMSO-HDTMA8} > \text{HDMSO-HDTMA2} > \text{HDMSO-HDTMA1} > \text{HDMSO-HDTMA0,5} > \text{HDMSO}.$$

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Langmuir s'est révélé le plus efficace. Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, endothermique et spontanée du processus de fixation du rouge Congo. La spontanéité de l'interaction augmente toutefois avec la température. Sa rétention sur la surface de HDMSO modifiée aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus désordonné.

Au final, ce travail a permis d'améliorer la connaissance du mécanisme qui régit l'intercalation de molécules organiques dans le réseau halloysitique. Interaction qui s'est traduite par une expansion significative de la distance interfeuille. Comme perspectives, nous comptons accroître cette distance de façon telle que les interactions entre feuillets deviennent négligeables. Les feuillets "exfoliés" se comporteraient alors de manière individuelle et on obtiendrait une suspension colloïdale formée de "macromolécules minérales chargées" qui peuvent servir de précurseur à de nouveaux matériaux, voire à l'origine de matériaux nanocomposites. Il sera également question de développer l'application de ces matériaux modifiés dans le domaine de la récupération de micropolluants.

ANNEXE (A)

Les résultats obtenus après la modélisation du diagramme de l'halloysite intercalée

Halloysite non intercalée

No,	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts·°2Th]	R <sub>p</sub>	R <sub>wp</sub>	R <sub>exp</sub>
1	8,77	0,00585	10,0744	1,324	22,92	6,41	7,48	12,32
2	11,469	0,00998	7,7092	3,916	558,63	6,84	7,89	12,07
3	11,819	0,0106	7,482	0,635	37,85	6,84	7,89	12,07
4	13,661	0,01414	6,4769	0,15	0,88	4,25	5,84	16,44
5	16,132	0,01969	5,4898	0,105	1,05	2,76	4,01	13,58
6	16,443	0,02045	5,3867	0,228	2,16	2,76	4,01	13,58
7	17,542	0,02325	5,0516	0,066	0,44	7,96	9,87	17,602
8	18,51	0,02587	4,7895	0,27	4,11	3,26	4,34	14,41
9	19,658	0,02914	4,5124	1,509	386,05	5,34	6,13	6,47
10	24,107	0,04361	3,6887	0,056	1,28	4,39	5,36	7,92
11	24,361	0,04452	3,6508	1,152	130,53	4,61	5,97	8,32
12	26,346	0,05193	3,3802	0,094	1,87	3	4,09	11,45
13	27,902	0,05813	3,195	0,117	1,42	2,08	2,83	15,31
14	29,533	0,06496	3,0222	2,565	68,3	5,43	7,19	14,14
15	32,119	0,07653	2,7845	0,171	1,55	5,1	5,69	18,9
16	34,687	0,08886	2,5841	0,614	28,86	4,75	5,22	8,14
17	35,008	0,09046	2,5611	0,541	10,07	4,75	5,22	8,14
18	35,707	0,09399	2,5125	1,434	48,48	5,72	6,41	10,78
19	36,66	0,09891	2,4493	0,05	1,01	8,87	11,09	10,59
20	37,134	0,10139	2,4192	0,05	0,12	7,35	8,79	9,64
21	38,086	0,10646	2,3609	0,103	1,38	2,65	3,64	8,79
22	39,477	0,11406	2,2808	0,05	0,08	5,72	6,81	12,39
23	40,187	0,11803	2,2421	0,133	0,9	3,95	4,58	12,39
24	41,606	0,12613	2,1689	0,91	22,5	3,78	4,76	15,51
25	42,316	0,13028	2,1341	0,221	4,21	4,03	5,55	15,33
26	43,108	0,13497	2,0968	0,137	1,23	5,26	6,83	16,22
27	44,443	0,14302	2,0368	0,292	11,79	3,04	4,07	11,54
28	45,277	0,14816	2,0012	1,288	8,18	6,8	8,75	15,97
29	46,619	0,15658	1,9467	0,119	1,13	5,09	7,1	15,95
30	47,601	0,16285	1,9088	0,655	14,58	0,33	1,18	15,15
31	48,97	0,17178	1,8586	1,301	17,92	2,92	3,71	15,98
32	49,838	0,17753	1,8282	0,189	5,36	5,76	6,58	12,53
33	50,276	0,18046	1,8133	0,119	1,66	5,76	6,58	12,53
34	51,041	0,18562	1,7879	0,05	0,01	7,92	9,58	17,08
35	51,859	0,1912	1,7616	0,122	0,72	0,46	1,64	17,88
36	53,87	0,20519	1,7005	0,283	4	2,13	3,24	14,59
37	54,908	0,21256	1,6708	0,05	1,01	7,26	9,42	14,41
38	55,719	0,21837	1,6484	0,05	0,33	5,57	6,8	15,61
39	56,672	0,22528	1,6229	0,101	0,74	6,03	7,72	15,76
40	59,505	0,24627	1,5522	0,175	2,18	4,49	5,96	16,19
41	62,19	0,26673	1,4915	2,699	219,18	5,76	8	10,18
42	65,65	0,29384	1,421	0,05	0,05	9,67	11,75	22,54
43	67,73	0,31052	1,3823	0,157	1,42	3,43	4,83	17,33
44	69,745	0,3269	1,3473	0,138	0,92	7,77	8,49	18,43
					Moyenne	4,95	6,2	14,3

### Halloysite intercalée H-DMSO (1)

No,	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts·°2Th]	Rp	Rwp	Rexp
1	7,885	0,00473	11,2037	1,036	752,29	2,96	3,64	4,09
2	9,132	0,00634	9,6761	1,099	25,52	3,35	4,12	9,92
3	15,579	0,01837	5,6834	1,277	32,19	5,89	7,19	16,23
4	18,819	0,02673	4,7116	0,29	12,6	4,13	4,91	10,49
5	19,923	0,02992	4,453	0,457	38,87	2,04	2,26	6,81
6	21,084	0,03347	4,2103	3,811	311,06	3,96	5,23	6,07
7	21,117	0,03358	4,2038	3,697	349,58	3,96	5,23	6,07
8	23,911	0,04291	3,7186	0,561	71,62	4,94	5,85	6,45
9	25,505	0,04873	3,4896	0,075	1,85	3,25	3,87	9,74
10	26,63	0,05304	3,3447	0,131	3,9	3,85	4,09	10,39
11	29,339	0,06413	3,0417	0,313	3,21	4,07	5,09	11,94
12	29,805	0,06614	2,9953	0,111	1,43	3,02	3,94	12,7
13	31,742	0,07479	2,8168	0,184	1,51	1,91	2,94	13,83
14	33,226	0,08174	2,6942	0,121	1,48	10,57	12,28	16,25
15	34,771	0,08928	2,578	1,104	49,8	3,73	4,65	9,89
16	36,235	0,0967	2,4771	4,04	202,33	4,89	6,17	9,95
17	37,943	0,10569	2,3694	0,347	4,76	6,53	7,94	10,62
18	40,261	0,11845	2,2382	1,106	46,56	2,66	2,9	9,91
19	43,649	0,13821	2,072	0,145	1,85	1,79	2,73	13,36
20	44,346	0,14243	2,0411	0,198	3,89	2,45	2,91	11,95
21	50,941	0,18494	1,7912	0,126	2,1	6,14	7,41	15,46
22	51,485	0,18864	1,7735	0,157	1,79	5,96	7,7	17,26
23	52,692	0,19695	1,7357	0,16	1,94	5,43	6,45	16,47
24	54,277	0,20807	1,6887	1,212	35,15	4,78	6,22	11,98
25	56,66	0,2252	1,6232	0,24	3,48	2,8	3,34	12,79
26	58,964	0,24221	1,5652	1,241	45,61	2,25	3,3	14,99
27	59,951	0,24963	1,5417	1,369	19,04	9,76	12,48	15,62
28	62,161	0,26651	1,4921	0,62	36,12	2,89	3,9	7,08
29	62,438	0,26865	1,4862	1,11	74,31	4,62	5,94	9,35
30	66,948	0,30422	1,3966	0,143	1,07	3,79	4,79	15,54
31	68,445	0,3163	1,3697	0,138	1,93	5,99	7,3	16,19
					Moyenne	4,334	5,391	11,58

### Halloysite intercalée H-DMSO (2)

No,	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts·°2Th]	Rp	Rwp	Rexp
1	7,861	0,0047	11,2369	0,582	277,34	1,6	1,85	3,61
2	11,169	0,00947	7,9157	0,116	0,63	2,27	3,5	10,04
3	11,566	0,01015	7,6446	0,096	0,45	2,27	3,5	10,04
4	12,373	0,01161	7,148	0,16	1,27	3,8	4,53	13,31
5	15,767	0,01881	5,616	0,853	14,81	7,83	8,27	12,7
6	16,416	0,02038	5,3956	0,072	0,27	5,47	6,85	16,04
7	18,73	0,02648	4,7337	0,846	65,24	4,22	5,76	10,09
8	19,915	0,0299	4,4547	0,595	112,25	3,31	4,26	4,66
9	20,225	0,03083	4,3872	0,134	6,94	3,31	4,26	4,66
10	20,78	0,03253	4,2712	0,07	2,41	2,58	3,58	6,13
11	21,262	0,03404	4,1754	0,431	22,03	2,18	3,34	5,42
12	21,499	0,03479	4,1299	0,286	11,7	2,67	3,7	5,9
13	22,05	0,03657	4,028	0,125	4,27	2,36	3,42	5,81
14	22,265	0,03728	3,9896	0,079	2,33	2,68	3,62	6,39
15	23,024	0,03983	3,8597	0,069	0,88	1,87	2,82	7,54
16	23,916	0,04293	3,7177	0,857	188,38	1,5	2,34	4,84
17	24,269	0,04419	3,6644	1,145	20,56	1,5	2,34	4,84
18	24,716	0,0458	3,5992	0,231	9,63	2,38	2,99	8,51
19	25,882	0,05015	3,4396	0,56	12,95	3,47	5,05	8,12
20	26,221	0,05145	3,396	0,064	1,84	3,47	5,05	8,12
21	26,618	0,05299	3,3461	0,108	6	4,02	4,7	9,38
22	29,363	0,06424	3,0393	0,255	5,45	4,84	5,71	11,64
23	29,857	0,06637	2,9901	0,282	4,49	2,91	4,2	12,41
24	30,914	0,07103	2,8903	0,18	2,09	6,25	8,6	14,79
25	32,426	0,07796	2,7588	0,132	0,95	7,54	10,27	14,24
26	34,851	0,08968	2,5722	0,843	97,68	3,62	4,19	9,94
27	36,554	0,09835	2,4562	0,114	2,02	2,44	3,27	8,44
28	37,811	0,10498	2,3774	0,251	5,72	3,23	4,64	8,99
29	38,239	0,10728	2,3518	0,103	1,14	4,52	5,5	9,25
30	38,704	0,10981	2,3246	0,212	4,29	3,23	4,33	9,71
31	39,483	0,11409	2,2805	0,403	6,47	4,81	5,75	9,41
32	40,37	0,11906	2,2324	0,145	1,58	2,82	3,44	9,7
33	41,486	0,12544	2,1749	1,493	57,28	5,5	6,18	12,17
34	42,424	0,13091	2,129	0,129	0,81	7,57	8,92	13,35
35	43,36	0,13647	2,0851	1,041	23,46	5,04	6,27	12,96
36	44,501	0,14338	2,0343	0,229	9,18	1,97	2,83	10,73

37	45,45	0,14923	1,994	0,432	5,68	4,1	5,92	12,99
38	6,302	0,15457	1,9593	0,635	21,45	6,27	8,25	14,12
39	48,501	0,1687	1,8754	0,095	1,04	1,9	2,89	11,92
40	48,67	0,1698	1,8693	0,245	1,57	8,31	10,3	14,16
41	49,447	0,17493	1,8418	0,081	0,49	3,41	4,57	14,1
42	51,573	0,18924	1,7707	0,075	0,44	7,82	9,64	16,97
43	52,38	0,19479	1,7453	0,476	6,27	2,08	3,49	15,59
44	52,646	0,19663	1,7371	0,165	3,17	3,64	4,84	12,06
45	52,941	0,19868	1,7281	0,144	3,2	4,84	4,84	12,06
46	54,489	0,20957	1,6827	1,739	75,41	5,88	7,3	11,34
47	58,376	0,23783	1,5795	0,362	3,53	2,74	3,95	14,61
48	60,648	0,25491	1,5257	0,124	1,68	2,78	3,51	15,59
49	61,698	0,26294	1,5022	0,06	0,92	7,08	8,37	14,08
50	62,178	0,26664	1,4918	0,05	0,52	5,58	6,9	9,32
51	63,224	0,27475	1,4696	0,159	3,91	4,63	6,04	10,54
52	63,688	0,27837	1,46	0,135	2,43	5,56	8,02	13,61
53	64,918	0,28804	1,4353	0,23	3,58	5,52	8,03	15,67
54	66,501	0,30064	1,4049	0,07	0,49	5,59	8,32	18,31
					Moyenne	4,011	5,28	10,76

### Halloysite intercalée H-DMSO (3)

No,	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts·°2Th]	Rp	Rwp	Rexp
1	7,794	0,00462	11,3338	0,597	223,36	4,24	4,95	4,22
2	9,257	0,00651	9,5457	0,159	3,71	3,7	4,09	9,98
3	10,101	0,00775	8,7497	0,105	1,24	1,2	2,01	11,81
4	10,572	0,00849	8,3611	1,517	50,93	4	5,2	12,14
5	12,289	0,01146	7,1966	0,524	2,18	6,26	7,26	13,6
6	14,308	0,01551	6,1853	0,143	1,25	3,87	5,32	11,36
7	14,575	0,01609	6,0727	0,099	1,47	3,87	5,32	11,36
8	15,473	0,01812	5,7222	0,336	4,51	4,11	4,87	13,85
9	16,549	0,02071	5,3524	0,125	0,9	3	4,3	15,28
10	17,853	0,02408	4,9643	0,139	1,36	2,09	2,8	12,09
11	18,689	0,02636	4,7441	0,284	13,45	0,94	1,25	9,7
12	19,845	0,02969	4,4703	0,404	54,18	2,82	2,98	8,36
13	21,142	0,03366	4,1989	0,851	36,57	3,49	4,52	5,94
14	21,447	0,03462	4,1398	0,289	9,66	2,03	2,55	5,75
15	21,575	0,03503	4,1156	0,828	38,54	6,58	7,85	7,41
16	23,765	0,0424	3,7411	1,098	288,02	2,49	3,11	5,92
17	26,502	0,05254	3,3605	0,126	3,37	5,22	6,26	10,37
18	27,582	0,05682	3,2314	0,065	0,94	3,46	4,51	13,15
19	28,072	0,05882	3,1761	0,113	1,06	3,24	4,06	12,73
20	29,178	0,06345	3,0582	0,137	4,4	2,97	4,39	10,75
21	29,733	0,06583	3,0023	0,154	2,17	1,72	2,43	12,28
22	31,803	0,07507	2,8114	0,973	12,3	4,29	5,47	15,53
23	34,688	0,08887	2,5839	0,388	11,95	3,04	3,59	8,57
24	36,267	0,09686	2,475	0,102	1,69	3,75	5,1	8,79
25	37,458	0,1031	2,399	0,152	1,24	2,63	3,38	9,14
26	37,994	0,10596	2,3664	0,529	10,34	3,66	4,2	9,24
27	40,112	0,1176	2,2462	1,475	72,3	3,59	4,12	10,27
28	44,371	0,14258	2,04	0,207	15,53	2,03	3,04	11,68
29	45,358	0,14866	1,9978	0,144	0,72	1,07	1,93	13,7
30	46,028	0,15285	1,9703	0,166	1,76	4,22	6,27	14,52
31	47,527	0,16238	1,9116	0,129	1,1	6,84	7,99	13,57
32	48,051	0,16577	1,892	0,265	2,21	5,51	6,32	13,55
33	48,569	0,16914	1,873	0,472	1,13	10,17	13,67	18,41
34	51,21	0,18677	1,7824	0,05	0,25	11,75	14,15	20,79
35	51,872	0,19129	1,7612	0,106	0,92	7,39	9,82	15,7
36	54,324	0,2084	1,6874	1,839	19,7	7,57	9,07	13,75
37	54,118	0,20694	1,6933	0,204	3,98	7,57	9,07	13,75
38	54,908	0,21255	1,6708	0,179	3,17	6,71	8,39	12,75
39	55,709	0,2183	1,6487	0,133	2,7	2,75	3,43	11,72
40	56,641	0,22505	1,6237	0,468	4,62	2,41	3,2	13,7
41	62,192	0,26675	1,4915	1,086	100,47	5,24	7,15	9,83
42	64,807	0,28716	1,4375	0,126	1,03	1,87	2,53	2,53
43	65,321	0,29123	1,4274	0,05	0,28	12,76	14,82	14,82
44	68,484	0,31662	1,369	4,04	13,3	7,73	10,23	10,23
					Moyenne	4,4	5,532	11,75

### Halloysite intercalée H-DMSO (4)

No,	2Thobs[°]	Sin2(Th)	d-spacing[Å]	FWHM[°2Th]	lobs[cts·°2Th]	Rp	Rwp	Rexp
1	7,977	0,00484	11,0741	0,323	50,1	3,01	3,52	4,26
2	9,442	0,00677	9,3588	0,543	25,02	5,28	6,4	10,13
3	10,482	0,00834	8,4327	0,354	3,22	5,62	6,4	15,14
4	11,447	0,00995	7,7241	0,11	0,9	5,02	6,51	14,18
5	12,441	0,01174	7,1089	0,461	6,62	7,36	8,23	13,33
6	15,338	0,01781	5,7722	0,097	0,59	7,57	10,09	14,86
7	18,914	0,027	4,6882	0,248	7,76	4,14	4,69	11,47
8	20,041	0,03028	4,4269	0,293	31,38	2,63	3,29	7,16
9	21,588	0,03507	4,1132	0,064	1,27	1,63	2,35	6,19
10	22,314	0,03744	3,981	0,463	23,49	1,31	1,75	6,62
11	23,982	0,04316	3,7077	1,486	474,86	3,61	4,47	5,88
12	26,708	0,05335	3,3351	0,096	3,36	3,97	4,74	10,65
13	29,543	0,06501	3,0212	0,359	8,76	6,47	8,71	12,09
14	32,29	0,07732	2,7702	0,305	1,64	7,87	9,53	15,15
15	33,252	0,08187	2,6922	0,059	0,09	8,13	10,79	16,81
16	34,904	0,08994	2,5685	0,52	10,56	3,88	4,3	8,8
17	39,322	0,1132	2,2894	2,404	136,3	6,56	7,68	9,88
18	44,499	0,14337	2,0344	0,14	6,82	3,08	4	11,61
19	54,367	0,2087	1,6861	1,095	29,55	4,74	6,23	12,95
20	55,153	0,21431	1,664	0,545	8,79	4,74	6,23	12,95
21	56,381	0,22316	1,6306	0,153	1,45	6,99	8,84	12,99
22	58,859	0,24142	1,5677	0,065	0,65	8,62	10,22	16,46
23	62,477	0,26895	1,4853	1,004	67,76	3,64	5,76	9,82
					Moyenne	5,04	6,29	11,28

## ANNEXE (B)

Les indices de Miller, les positions, les distances interréticulaires et les intensités observées des pics indexés

### Halloysite non intercalée

h	k	l	2Theta	d-spacing	Iobs,
1	0	0	8,770	10,0744	22,92
0	1	0	11,469	7,7092	558,63
0	0	1	11,819	7,4820	37,85
0	1	-1	16,443	5,3867	2,16
1	1	1	19,658	4,5124	386,05
2	1	-2	29,533	3,0222	68,30
2	0	2	32,119	2,7845	1,55
3	1	-2	34,687	2,5841	28,86
4	0	0	35,707	2,5125	48,48
4	0	-2	39,477	2,2808	0,08
2	0	3	43,108	2,0968	1,23
3	3	0	44,443	2,0368	11,79
5	1	0	46,619	1,9467	1,13

### Halloysite intercalée H-DMSO (1)

h	k	l	2Theta	d-spacing	Iobs,
1	0	0	7,885	11,2037	752,29
0	0	1	9,132	9,6761	25,52
0	1	0	15,579	5,6834	32,19
1	1	-1	18,819	4,7116	12,60
2	0	-2	21,117	4,2038	349,58
1	2	-1	33,226	2,6942	1,48
5	0	0	40,261	2,2382	46,56
5	0	1	43,649	2,0720	1,85
3	1	3	44,346	2,0411	3,89
5	2	-1	50,941	1,7912	2,10
6	1	0	51,485	1,7735	1,79
3	3	0	54,277	1,6887	35,15
2	2	-5	56,660	1,6232	3,48
3	0	5	58,964	1,5652	45,61
3	3	2	59,951	1,5417	19,04
4	3	-3	62,161	1,4921	36,12
1	1	6	62,438	1,4862	74,31
8	1	-2	66,948	1,3966	1,07
7	1	-5	68,445	1,3697	1,93

### Halloysite intercalée H-DMSO (2)

h	k	l	2Theta	d-spacing	Iobs,
1	0	0	7,861	11,2369	277,34
2	0	0	15,767	5,6160	14,81
1	1	-1	18,730	4,7337	65,24
1	1	1	19,915	4,4547	112,25
1	0	2	20,225	4,3872	6,94
2	0	-2	21,499	4,1299	11,70
2	1	0	22,050	4,0280	4,27
3	0	-1	23,916	3,7177	188,38
2	1	1	24,716	3,5992	9,63
0	0	3	26,221	3,3960	1,84
3	0	1	26,618	3,3461	6,00
2	1	2	29,857	2,9901	4,49
0	2	0	30,914	2,8903	2,09
2	1	-3	32,426	2,7588	0,95
2	2	0	34,851	2,5722	97,68
2	1	3	36,554	2,4562	2,02
3	2	-1	39,483	2,2805	6,47
3	1	-4	42,424	2,1290	0,81
5	0	-3	44,501	2,0343	9,18
5	1	1	45,450	1,9940	5,68
1	3	-1	48,501	1,8754	1,04
5	1	2	49,447	1,8418	0,49
6	1	-2	51,573	1,7707	0,44
2	3	-2	52,380	1,7453	6,27
1	2	-5	54,489	1,6827	75,41
1	1	6	58,376	1,5795	3,53
4	2	-5	60,648	1,5257	1,68
1	3	4	61,698	1,5022	0,92
2	2	-6	63,224	1,4696	3,91
6	1	-5	63,688	1,4600	2,43
3	2	-6	64,918	1,4353	3,58
8	0	0	66,501	1,4049	0,49
4	0	6	69,054	1,3591	0,04

### Halloysite intercalée H-DMSO (3)

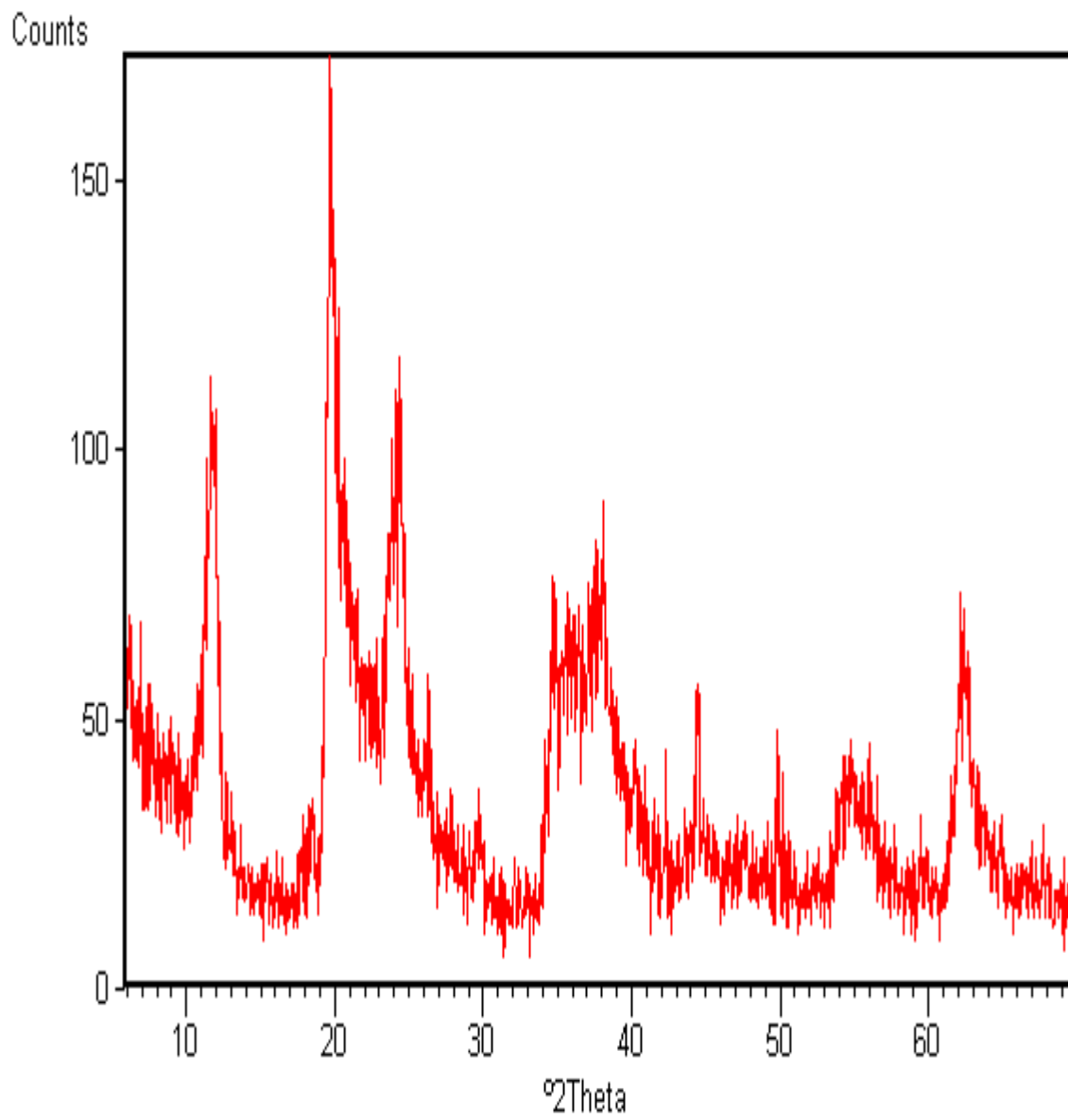
h	k	l	2Theta	d-spacing	Iobs,
1	0	0	7,794	11,3338	223,36
1	0	-1	10,572	8,3611	50,93
1	1	0	15,473	5,7222	4,51
1	1	1	18,689	4,7441	13,45
2	1	-1	21,142	4,1989	36,57
2	1	1	23,765	3,7411	288,02
1	0	-3	26,502	3,3605	3,37
1	2	0	28,072	3,1761	1,06
1	0	3	29,733	3,0023	2,17
0	0	4	36,267	2,4750	1,69
5	0	-2	40,112	2,2462	72,30
4	2	1	44,371	2,0400	15,53

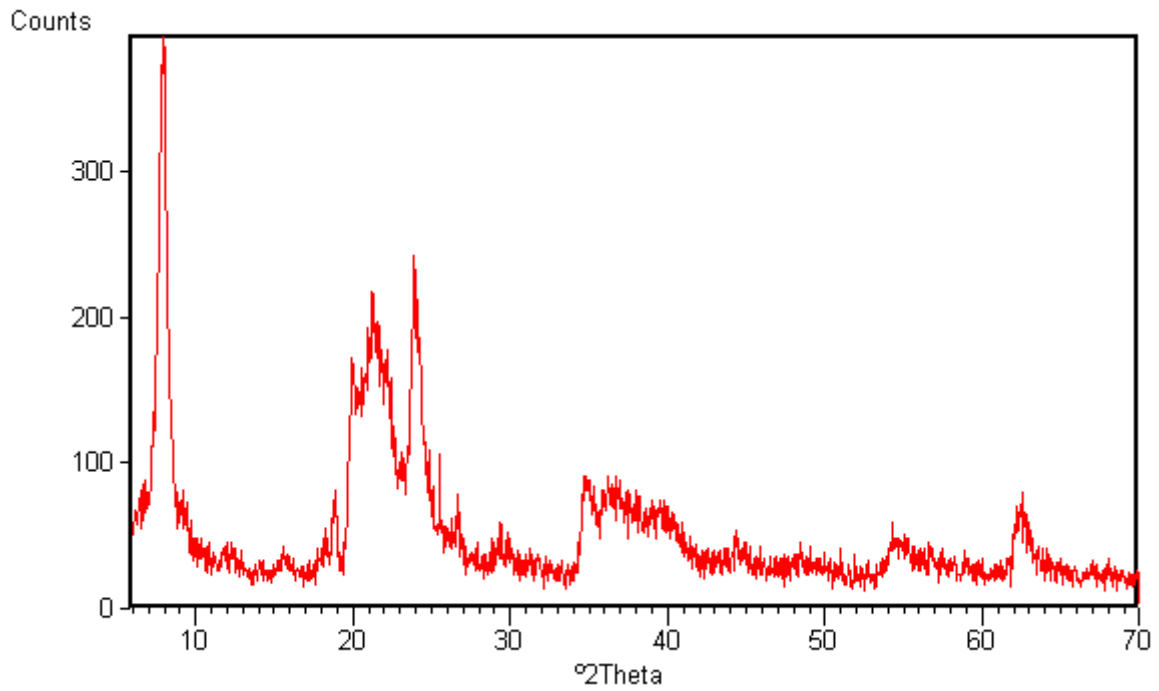
### Halloysite intercalée H-DMSO (4)

h	k	l	2Theta	d-spacing	Iobs,
1	0	0	7,977	11,0741	50,10
1	0	-1	9,442	9,3588	25,02
2	0	-2	18,914	4,6882	7,76
1	1	-1	20,041	4,4269	31,38
1	1	1	22,314	3,9810	23,49
1	1	-2	23,982	3,7077	474,86
1	0	3	29,543	3,0212	8,76
4	0	0	32,290	2,7702	1,64
2	2	0	39,322	2,2894	136,30

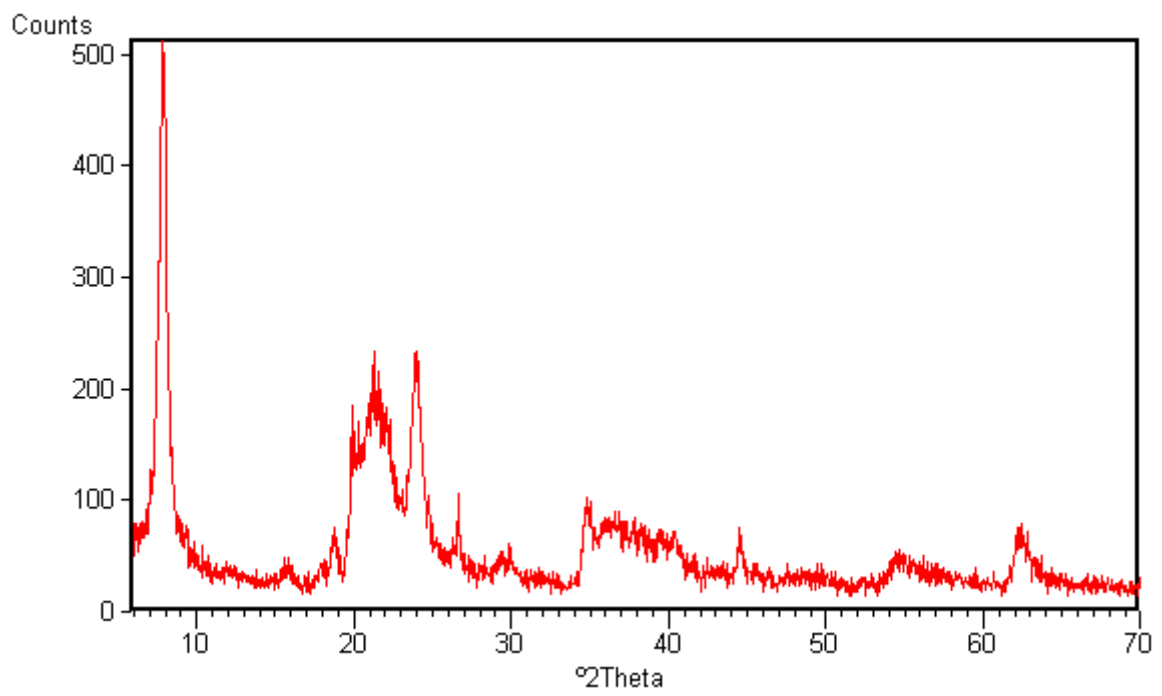
ANNEXE (c)

Diffractogrammes de l'halloysite avant intercalation

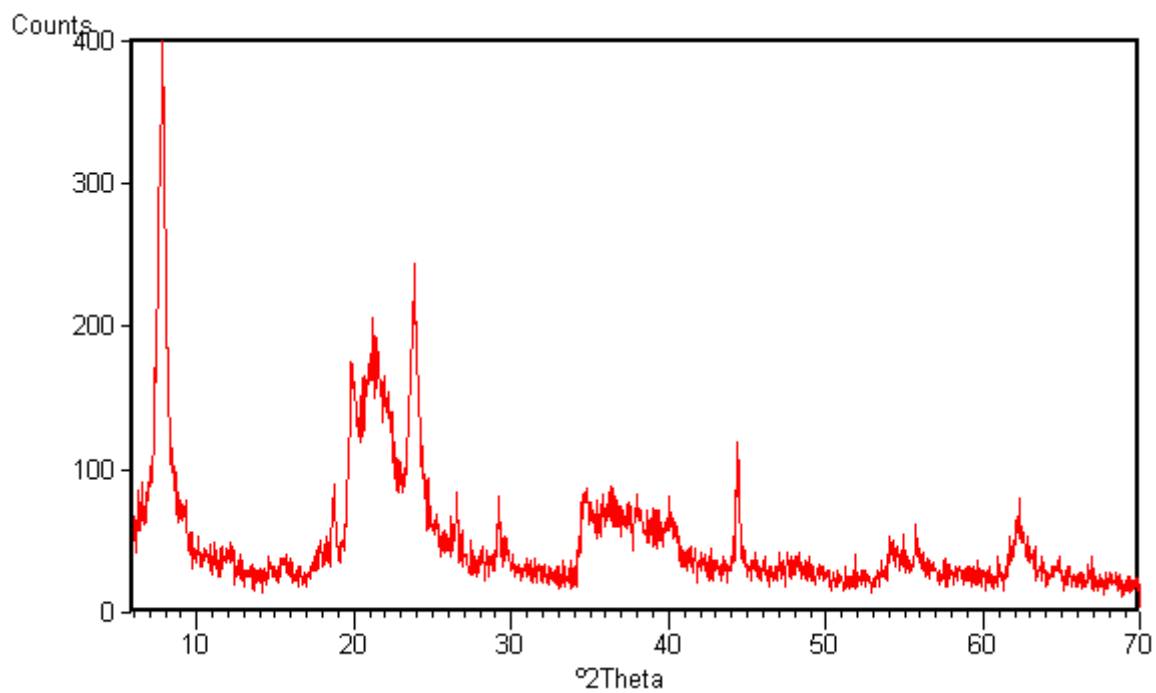




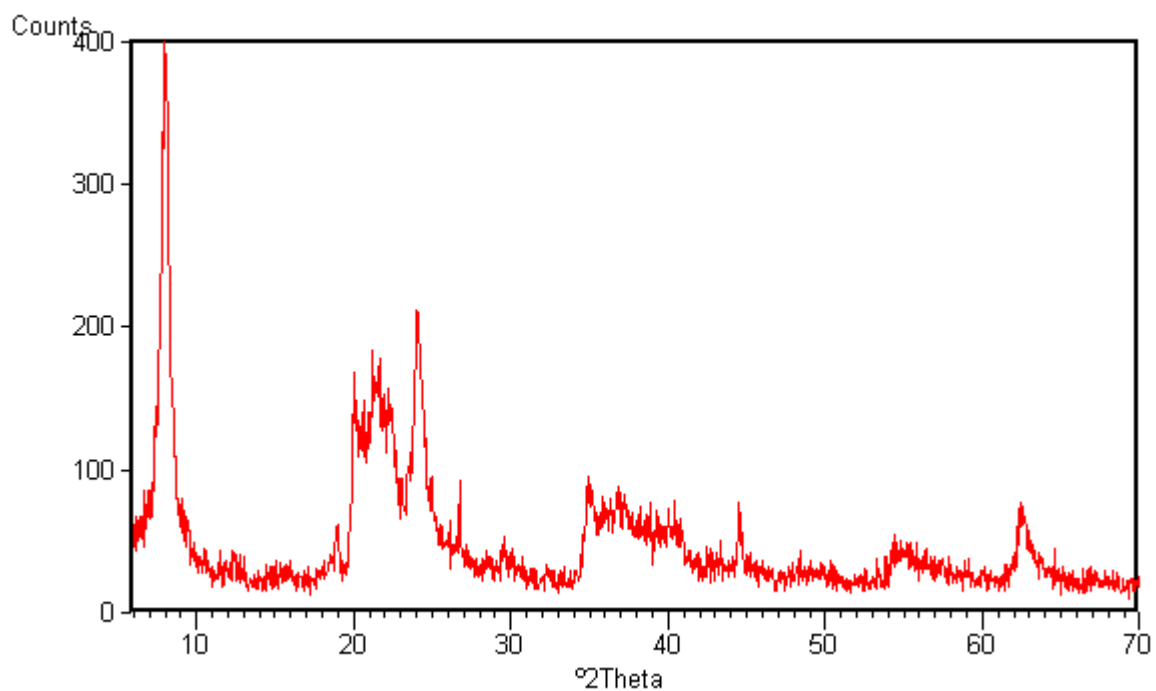
Diffractionogrammes de l'halloysite intercalée H-DMSO (1)



Diffractionogrammes de l'halloysite intercalée H-DMSO (2)



Diffractogrammes de l'halloysite intercalée H-DMSO (3)



Diffractogrammes de l'halloysite intercalée H-DMSO (4)