



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Science et génie des matériaux*

Présentée et soutenue par **Lahcen BOUNA**

Le 02 novembre 2012

***FONCTIONNALISATION DES MINÉRAUX ARGILEUX D'ORIGINE MAROCAINE PAR TiO₂
EN VUE DE L'ÉLIMINATION PAR PHOTOCATALYSE DE MICROPOLLUANTS
ORGANIQUES DES MILIEUX AQUEUX***

JURY

- Amane JADA	Chargé de Recherche	CNRS, I S2M, Mulhouse, France	Président
- Ahmed LEGROURI	Professeur	Université Alakhawayn, Ifrane, Maroc	Rapporteur
- Jocelyne BRENDELÉ	Professeur	Université Haute Alsace, Mulhouse, France	Rapporteur
- Khalid DRAOUI	Professeur	Université Abdelmalek Saadi, Tétouan, Maroc	Rapporteur
- Lahcen DAOUDI	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	Examineur
- Francis MAURY	Directeur de recherche	Institut National Polytechnique, Toulouse, France	Directeur de thèse
- Benaissa RHOUTA	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	Directeur de thèse
- M'Barek AMJOURD	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	Invité

Ecole doctorale : *Science de la matière*
Unité de recherche : *CIRIMAT*

THESE

Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques – Marrakech
pour obtenir grade de :

Docteur

UFR : Matériaux fonctionnels

Spécialité : Physico-chimie des matériaux

***FONCTIONNALISATION DES MINERAUX ARGILEUX D'ORIGINE MAROCAINE PAR TiO₂
EN VUE DE L'ELIMINATION PAR PHOTOCATALYSE DE MICROPOLLUANTS
ORGANIQUES DES MILIEUX AQUEUX***

Par :

Lahcen BOUNA

(DESA : Bio-organique et macromoléculaire)

Soutenue le 02 novembre 2012

devant la commission d'examen :

- Amane JADA	Chargé de Recherche	CNRS, I S2M, Mulhouse, France	Président
- Ahmed LEGROURI	Professeur	Université Alakhawayn, Ifrane, Maroc	Rapporteur
- Jocelyne BRENDLÉ	Professeur	Université Haute Alsace, Mulhouse, France	Rapporteur
- Khalid DRAOUI	Professeur	Université Abdelmalek Saadi, Tétouan, Maroc	Rapporteur
- Lahcen DAOUDI	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	Examineur
- Francis MAURY	Directeur de recherche	Institut National Polytechnique, Toulouse, France	Directeur de thèse
- Benaissa RHOUTA	Professeur	Université Cadi Ayyad, Marrakech, Maroc	Directeur de thèse

Dédicaces

A l'âme de ma grand-mère

A l'âme de mon grand-père

A ma mère et à mon père que Dieu les préserve
En témoignage d'affection et de reconnaissance

A mes sœurs et frères

A mes amis

A tous ceux qui me sont chers

A tous ceux qui m'ont sorti des ténèbres de l'analphabétisme et de l'ignorance

A tous ceux qui m'ont appris un mot, une idée ou une leçon dans ma vie

A tous mes enseignants

En témoignage de véritable reconnaissance et de sincère gratitude

Remerciements

Les travaux ayant fait l'objet de cette thèse en cotutelle, entre l'Université Cadi Ayyad de Marrakech et l'Institut National Polytechnique de Toulouse, ont été réalisés aux laboratoires de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN) de la Faculté des Sciences et Techniques Guéliz (FSTG) de Marrakech, au Centre Inter-universitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux de Toulouse (CIRIMAT) et à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). J'exprime ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux Directeurs de ces trois entités de recherches pour m'avoir accueilli au sein de leurs équipes et à leurs personnels de m'avoir facilité la tâche de mener à bien mes travaux de thèse.

Cette thèse est le fruit d'une collaboration scientifique entre le LMCN, le CIRIMAT et l'IS2M subventionnée par les trois programmes suivants:

- Programme d'Action Intégrée Volubilis (Projet: MA/185/08)
- Programme de Coopération Scientifique Interuniversitaire PCSI de l'Agence Universitaire de Francophonie (AUF) (Projet PCSI N° 63 13PS826).
- Convention de Coopération Franco-Marocaine CNRST-Maroc/CNRS-France (Projet d'Action Concertée chimie 04 / 08).

Je tiens à remercier vivement les responsables de ces trois programmes de coopération scientifique d'avoir accepté à financer le projet de recherche ayant fait l'objet des travaux de cette thèse.

Mr Benaissa RHOUTA, Professeur à la FSTG de Marrakech, a dirigé avec dynamisme, abnégation et dévouement les travaux de ma thèse. Je le remercie vivement pour le choix du sujet de ma thèse, pour sa disponibilité tout au long de la période de la réalisation des mes travaux de thèse, du temps et de l'intérêt qu'il leur a accordés, des efforts qu'il a déployés dans la supervision du déroulement des manipulations, de sa contribution substantielle dans l'analyse et l'interprétation des résultats, des corrections du manuscrit, des encouragements et des conseils qu'il n'a cessés de me prodiguer.

Mes travaux de thèse ont été co-encadrés par Mr Francis MAURY, Directeur de Recherche au CIRIMAT. Je voudrais lui exprimer mes vifs et sincères remerciements de m'avoir accueilli dans le laboratoire CIRIMAT et de m'avoir inscrit en cotutelle à l'Institut

National Polytechnique de Toulouse (INPT). De plus, je voudrais le remercier infiniment pour la confiance qu'il a placée en moi et d'avoir facilité mon intégration au sein de son équipe de recherche. Je ne manquerais pas de lui exprimer mes remerciements vis-à-vis de tous les efforts qu'il a déployés au cours de la co-direction de ce travail et également des moyens qu'il a mis à ma disposition tout au long de mon séjour à Toulouse.

Je voudrais exprimer ma gratitude et mes remerciements à Mr Amane JADA, Chargé de recherche, de m'avoir accueilli dans son laboratoire: l'IS2M de Mulhouse, pour sa disponibilité à animer avec moi des discussions particulièrement autour de mon sujet, qui ont fait enrichir mes connaissances scientifiques et linguistiques ainsi que pour les différents moyens d'analyse et de caractérisations disponibles au sein de l'IS2M qu'il a mis à ma disposition lors de mes multiples séjours dans son laboratoire. De même, je voudrais le remercier pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Mme Jocelyne BRENDLÉ, Professeur à l'Université Haute Alsace de Mulhouse, Mr Ahmed LEGROURI, Professeur et Vice-Président de l'Université Al-Akhwayn d'Ifrane et Mr Khalid DRAOUI, Professeur à l'Université Abdelmalek Saadi de Tétouan, ont accepté à rapporter mon manuscrit de thèse et à siéger au jury, et ce malgré leurs nombreuses occupations. Je tiens à leur exprimer mes sincères et vifs remerciements pour leurs efforts, leurs remarques pertinentes et les discussions fructueuses au sujet des différents volets de la thèse qu'ils ont animées lors de la soutenance.

Je voudrais également remercier Mr M'barek AMJOURD, Professeur à la FSTG de Marrakech pour son aide continue, pour l'intérêt qu'il a manifesté envers mes travaux de thèse et pour ses remarques et suggestions pertinentes. Je voudrais également remercier Mr Lahcen DAOUDI Professeur à la FSTG de Marrakech, pour son aide et pour les connaissances qu'il m'a inculquées dans la partie géologique de ce travail. Aussi, je voudrais le remercier d'avoir accepté à examiner le manuscrit de ma thèse et de prendre part au jury.

Mes remerciements s'adressent aussi au personnel du CIRIMAT et aux membres de l'équipe SURF en particulier. Je voudrais exprimer mes remerciements à Mr François SENOCQ, Chargé de recherche, pour son aide à la réalisation des différentes analyses et caractérisations de mes échantillons, pour sa disponibilité et pour son aide dans le domaine

d'informatique et des logiciels. Mes vifs remerciements vont également à Mme Marie-Christine LAFONT, Ingénieur de recherche, pour sa gentillesse et pour les observations au MET qu'elle a réalisées avec une grande compétence et un grand savoir faire, à Mr Christophe DROUET, Chargé de recherche, pour les analyses thermiques et pour sa sympathie, à Yannick THEBAULT pour les observations au MEB, à Mr Constantin VAHLAS, Mme Diane SAMELOR, Mr Daniel SADOWSKI et Mme Claire TENDERO pour leurs aides constantes et précieuses qu'ils n'ont cessées de m'apporter lors de mes multiples séjours au CIRIMAT. Mes remerciements s'adressent également à Mr Cédric CHARVILLAT et à Mr Olivier MARSAN, techniciens d'appareils au CIRIMAT, ainsi qu'à Mme Aline PERIES et Mme Jeanny ALCARAZ secrétaires au CIRIMAT, pour leur gentillesse et sympathie. Je voudrais remercier de même Mme Marie-Paule HIRN, Assistante Ingénieure au laboratoire de l'IS2M de Mulhouse, pour sa gentillesse et pour les mesures des surfaces spécifiques BET.

Enfin, je voudrais remercier profondément mes parents, mes frères et sœurs, mes proches, mes collègues et tous mes amis pour leurs soutiens durant la préparation de ma thèse et pour leur assistance le jour de ma soutenance.

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques:.....	6
Chapitre I: Revue bibliographique.....	8
Partie A: Matériaux semiconducteurs et photocatalyse	9
I.A.1. Matériaux semi-conducteurs	9
I.A.2 Le semiconducteur TiO ₂	11
I.A.3. Généralités et principe de la photocatalyse hétérogène	12
I.A.4. Mode d'action de TiO ₂	15
I.A.5. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique	16
I.A.5.1 Paramètres physiques	16
a) Masse du catalyseur	17
b) Longueur d'onde	18
c) Concentration initiale du polluant	18
d) Température	18
e) Flux lumineux.....	19
f) Rendement quantique	20
g) pH	20
h) Photolyse directe	22
i) Accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ , ...)	22
j) Ions dans la solution	23
I.A.5.2 Paramètres structuraux du photocatalyseur.....	24
a) Variété allotropique du catalyseur	24
b) Cristallinité du catalyseur	24
I.A.5.3 TiO ₂ en suspension ou supporté	25
Références bibliographiques:.....	27
Partie B: Argiles et minéraux argileux.....	32
I.B.1 Les argiles	32
I.B.2 Les minéraux argileux: de la nanostructure à la macrostructure	32
I.B.2.1 Structures cristallines.....	32
I.B.2.2. Organisation texturale des phyllosilicates	36

I.B.2.2.1. Organisation multi-échelle de la phase solide.....	36
I.B.2.2.2. Surface spécifique	36
I.B.2.2.3. Organisation des espaces poreux	39
I.B.2.3 Classification des minéraux argileux.....	40
I.B.2.3.1 Epaisseur du feuillet.....	40
I.B.2.3.2 Charge globale du feuillet	41
a) Charge structurale permanente	41
b) Charge de bords	43
I.B.2.3.3 Composition de la couche octaédrique	44
I.B.3. Les argiles fibreuses.....	45
I.B.4. Les smectites	48
I.B.4.1 Structures	48
I.B.4.2 Hydratation des smectites et gonflement cristallin.....	50
I.B.4.3. Théorie de la double couche.....	51
I.B.4.4 Théorie DLVO.....	54
I.B.4.5 Potentiel Zêta ζ :.....	56
I.B.5 Fonctionnalisation des minéraux argileux	56
I.B.5.1. Modification par réaction d'échange cationique.....	56
a) Les argiles organophiles	57
b) Les argiles pontées ou à piliers.....	58
I.B.5.2. Modification par réaction de greffage	58
Références bibliographiques:.....	60
Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales	65
II-1- Matériaux.....	66
II-1-1- Argile Ghassoul (ou Rassoul).....	66
II-1-2- Argile TAG	67
II-1-3- Argile PK7	68
II-2- Méthodes de purification des argiles	68
II-2-1 Broyage et tamisage	69
II-2-2 Décarbonatation	69
II-2-3- Homoionisation.....	70
II-2-4- Microhomogénéisation et Sédimentation	71
II-3- Modification, fonctionnalisation des argiles	72

II-3-1- Préparation des argiles à piliers de TiO ₂	72
II-3-2- Méthode solvothermale.....	73
II-3-4- Méthode colloïdale	74
II-3-4-1- Préparation des argiles organophiles xCTA ⁺ -argile.....	74
II-3-4-2- Préparation des nanocomposites argiles-TiO ₂	75
II-4- Méthodes de caractérisations.....	77
II-4-1- Mesure du taux des carbonates dans les argiles brutes.....	77
II-4-2- Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC).....	77
II-4-3- Analyse chimique par ICP/AES	78
II-4-4- Diffraction des Rayons X (DRX)	79
II-4-5- Analyse thermique	81
II-4-5-1- Analyse thermique différentielle (ATD).....	81
II-4-5-2- Analyse thermogravimétrique (ATG).....	81
II-4-6- Spectroscopie infrarouge	82
II-4-6-1- Dans le moyen infrarouge (MIR).....	82
II-4-6-2- Dans le proche infrarouge (PIR)	83
II-4-7- Spectroscopie RMN de solide ²⁷ Al et ²⁹ Si.....	83
II-4-7-1- Le silicium.....	85
II-4-7-2- L'aluminium.....	86
II-4-8- Zétamétrie	87
II-4-9- Mesure du potentiel d'écoulement.....	88
II-4-10- Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	89
II-4-11- Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	90
II-4-12- Mesure de la surface spécifique.....	90
II-4-13- Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS).....	91
II-5- Essais d'adsorption	92
II-6- Essais de photocatalyse	93
II-6-1- Cellule de photocatalyse	93
II-6-2- Conditions des essais	94
Références bibliographiques:.....	96
Chapitre III: Caractérisation des argiles et de leurs fractions argileuses.....	101
III-1 L'argile Rhassoul, sa fraction argileuse Na ⁺ -Rhassoul et étude de ses interactions avec des colorants organiques	102

III-1-1	Le Rhassoul et sa fraction argileuse Na ⁺ -Rhassoul	102
III-1-2-	Etude des interactions de Na ⁺ -stévensite avec des colorants organiques.....	103
III-1-3-	Propriétés électriques des dispersions aqueuses de particules de Na ⁺ -stévensite	105
III-1-3-1-	Aire de surface spécifique et charges de surface des particules de Na ⁺ -stévensite par titration au bleu de méthylène.....	105
III-1-3-2-	Mobilité électrophorétique.....	107
III-1-4-	Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur Na ⁺ -stévensite.....	108
III-1-4-1-	Effet de la concentration initiale	108
III-1-4-2-	Modèle d'adsorption	110
III-1-4-3-	Effet du pH.....	111
III-1-4-4-	Effet de la température.....	112
III-2-	Caractérisations de l'argile TAG et de sa fraction argileuse Na ⁺ -TAG.....	114
III-2-1	Analyse radiocristallographique.....	114
III-2-2	Caractérisations microstructurales	118
III-2-2-1	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	118
III-2-2-2	Microscopie électronique à transmission (MET).....	120
III-2-3	Analyse thermique	120
III-2-4	Spectroscopie infrarouge	122
III-2-4-1	Moyen Infrarouge.....	122
III-2-4-2	Proche Infrarouge.....	124
III-2-5	RMN du solide ²⁷ Al et ²⁹ Si	125
III-2-6	Analyse chimique	128
III-2-7	Capacité d'échange cationique (CEC).....	130
III-2-8	Aire de surface spécifique et volumes poreux	132
III-3-	Caractérisation de l'argile PK7 et de sa fraction fine (< 2 μm) purifiée	135
III-3-1	Caractérisations microstructurales.....	135
III-3-1-1	Microscope électronique à balayage (MEB).....	135
III-3-1-2	Microscope électronique à transmission (MET).....	136
III-3-2	Diffraction des rayons X.....	139
III-3-3	Analyse thermique ATD/ATG.....	143
III-3-4	RMN du solide des éléments ²⁷ Al et ²⁹ Si.....	146
III-3-5	Analyse chimique par ICP	146

III-3-6 Mesure de la capacité d'échange cationique.....	152
III-3-7 Spectroscopie infrarouge	153
III-3-7-1 Moyen infrarouge.....	153
III-3-7-2 Proche infrarouge	160
III-3-8 Mesure de la surface spécifique.....	162
III-3-9 Analyse chimique XPS	164
III-4- Conclusion.....	166
Références bibliographiques:.....	168
Chapitre IV : Matériaux photocatalyseurs supportés à base de nanocomposites TiO ₂ - minéraux argileux.....	176
IV-1 Matériaux photocatalyseurs supportés préparés par pontage	177
IV-1-1 Diffraction des rayons X.....	177
IV-1-2 Analyse thermique ATD/ATG	179
IV-1-3 Spectroscopie Infrarouge IR.....	179
IV-1-4 Mesure de la surface spécifique BET	180
IV-1-5 Microscope électronique à transmission MET	182
IV-2 Matériaux photocatalyseurs supportés préparés par la méthode solvothermale	186
IV-2-1 Diffraction des rayons X.....	186
IV-2-2 Analyse thermique ATD/ATG	187
IV-2-3 Spectroscopie Infrarouge	188
IV-2-4 Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂	190
IV-2-5 Mesure du potentiel d'écoulement	191
IV-2-6 Caractérisations microstructurales.....	193
IV-2-6-1 Microscopie électronique à balayage MEB	193
IV-2-6-2 Microscopie électronique à transmission MET	194
IV-3 Matériaux photocatalyseurs supportés préparés par la méthode colloïdale	195
IV-3-1 Caractérisations des échantillons d'argile fonctionnalisés à base de smectites	196
IV-3-1-1 Beidellite organo-modifiée (xCTA ⁺ -Bdt).....	196
IV-3-1-1-1 Effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du surfactant.....	196
IV-3-1-1-2 Effet de la quantité du surfactant à C ₁₆	201
a) Diffraction des rayons X	201
b) Microscope électronique à transmission MET.....	204

c) Spectroscopie Infrarouge.....	205
d) Analyse thermique ATD/ATG.....	206
IV-3-1-2 Nanocomposite TiO ₂ -beidellite (xCTA ⁺ -Bdt-Ti-T).....	207
IV-3-1-2-1 Analyse thermique ATD/TG.....	208
IV-3-1-2-2 Spectroscopie Infrarouge.....	208
IV-3-1-2-3 Diffraction des rayons X à température programmable.....	210
IV-3-1-2-4 Détermination de la taille des cristallites.....	213
IV-3-1-2-5 Microscope électronique à transmission MET.....	215
IV-3-1-2-6 Mesure de la surface spécifique BET.....	218
IV-3-1-2-7 Mesure du potentiel d'écoulement.....	221
IV-3-2 Caractérisations des échantillons d'argile fonctionnalisés à base d'argile fibreuse: la palygorskite.....	222
IV-3-2-1 Palygorskite organomodifiée (3CTA ⁺ -Pal).....	222
a) Analyse thermique (ATD-ATG).....	222
b) Spectroscopie Infra rouge.....	223
c) Spectroscopie XPS (ESCA).....	225
IV-3-2-2 Echantillon organomodifié fonctionnalisé par Ti (3CTA ⁺ -Pal-Ti)....	225
a) Analyse chimique (ICP) et spectroscopie XPS.....	225
b) Analyse thermique (ATD-ATG).....	226
IV-3-2-3 Nanocomposites TiO ₂ -palygorskite.....	227
a) Spectroscopie ESCA.....	227
b) Spectroscopie IR.....	229
c) Diffraction des rayons X in situ en fonction de la température.....	230
d) Détermination de la taille des cristallites.....	233
e) Microscopie électronique à balayage.....	235
f) Microscopie électronique en transmission (MET).....	236
g) Isothermes d'adsorption-désorption de N ₂	240
h) Mesure du potentiel d'écoulement.....	242
IV-4 Conclusion.....	243
Références bibliographiques.....	246
Chapitre V : Etude d'activités photocatalytiques des différents photocatalyseurs supportés: TiO ₂ -minéraux argileux.....	250
V-1 Photocatalyseurs supportés TiO ₂ -minéraux argileux préparés par pontage.....	251

V-2 Photocatalyseurs supportés TiO ₂ -minéraux argileux préparés par la méthode solvothermale	252
V-3 Photocatalyseurs supportés TiO ₂ -minéraux argileux préparés par la méthode colloïdale	253
V-3-1 Photocatalyseurs supportés à base de beidellite.....	253
V-3-1-1- Effet de la quantité de CTAB.....	254
V-3-1-2- Effet de la température de recuit.....	256
V-3-1-3- Effet de la présence des impuretés.....	259
V-3-2- Photocatalyseurs supportés à base de stévensite	260
V-3-3- Photocatalyseurs à base de palygorskite.....	261
V-3-3-1- Effet de la température de recuit.....	261
V-3-3-2- Effet de la quantité de CTAB.....	265
V-3-3-3- Effet de la présence des impuretés.....	266
V-3-3-4- Effet de la masse du photocatalyseur.....	268
V-3-3-5- Effet de la concentration initiale de l'orange G	270
V-3-3-6- Effet du pH.....	271
V-3-3-7- Ordre et constante de vitesse apparente de la réaction de photodégradation de l'OG	273
V-4- Etude comparative des activités photocatalytiques des différents matériaux développés entre eux et vis-à-vis de la poudre commerciale Degussa P25.	273
Références bibliographiques.....	277
Conclusion générale et perspectives	279

Introduction générale

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle suscite actuellement un intérêt majeur partout dans le monde de la part de divers opérateurs (fournisseurs, scientifiques, législateurs, associations,...). Elle est due :

- * au rejet de certains composés chimiques dangereux peu ou non biodégradables (hydrocarbures, composés phénoliques, solvants chlorés, chlorophénols, insecticides divers,...) par des industries chimiques, agroalimentaires, parachimiques, pharmaceutiques, pétrochimiques,...

- * au rejet des colorants, détergents,... par des industries textiles et de tanneries. Ces produits sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture et de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants;

- * à l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides, insecticides, fongicides, herbicides,... qui posent un problème majeur et complexe car, en plus de leur rémanence dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxiques.

Ces polluants organiques présentent une toxicité certaine. En plus des maladies hydriques qu'ils peuvent causer, certains d'entre eux sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. De plus, leur déversement dans la nature induit la pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines.

Pour préserver la qualité de l'eau et protéger l'environnement, il a été nécessaire de mettre en place une réglementation antipollution. Des normes de rejets de plus en plus sévères ont été imposées. Pour respecter ces normes, il importe de mettre en place des procédés efficaces de traitement des eaux avant leur rejet dans le milieu récepteur.

Les prétraitements physico-chimiques (tamisage, homogénéisation – neutralisation, coagulation, floculation, aéroflottation) des eaux résiduaires industrielles, suivis d'un traitement biologique par boues activées en aération prolongée, ont montré leurs limites. En

effet, ils ne permettent pas un abattement suffisant de la pollution organique (DCO) colloïdale, dissoute et non biodégradable [1-3]. De même, l'oxydation chimique en phase homogène n'est économiquement favorable que dans le cas où les concentrations des polluants sont élevées. Actuellement, le procédé le plus utilisé demeure l'intégration dans la chaîne de traitement, en aval (pour l'industrie textile par exemple) ou en amont (pour l'industrie pharmaceutique par exemple) de l'épuration biologique, d'un traitement par adsorption sur du charbon actif (CA) en poudre ou en grains. Si cette méthode permet d'aboutir à des performances épuratoires satisfaisantes, il n'en demeure pas moins qu'elle présente des inconvénients majeurs résumés ci-dessous [4]:

- * le procédé d'adsorption en tant que tel ne fait que transférer les polluants organiques à une autre phase : l'adsorbant;
- * le CA présente une pré-oxydation chimique par le chlore ;
- * le CA ne présente pas d'interactions spécifiques avec les micropolluants, et de ce fait, il épuise une bonne part de sa capacité d'adsorption dans l'élimination des substances humiques (matière organique d'origine naturelle) non nocives ;
- * un coût élevé à cause de la régénération thermique périodique du CA.

Très récemment, les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [5]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , ou O_3 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Parmi ces procédés, l'oxydation photocatalytique hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dans la production des radicaux hydroxyles très réactifs OH^\bullet et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [6-12]. En effet, Par rapport à l'adsorption, cette technologie présente des avantages résidant dans le fait qu'elle :

- ne nécessite pas l'ajout de produits ;
- convient pour le traitement des eaux avec de faibles teneurs en polluants organiques ;
- permet la minéralisation complète des polluants organiques en dioxyde de carbone, eau et ions minéraux;
- la possibilité d'utiliser la lumière du soleil comme source d'excitation du matériau photocatalyseur.

Le principe de cette technique consiste à activer par irradiation UV un matériau catalyseur en engendrant, selon le modèle bande-gap (création de la paire (e, trou)), des

radicaux hydroxyles qui permettent l'oxydation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photocatalyseur. Ainsi, par une sélection appropriée du photocatalyseur semiconducteur, une large gamme de polluants organiques est susceptible de se dégrader à l'aide de ce procédé [6-11]. Parmi les oxydes semi-conducteurs utilisés, TiO_2 (anatase) est unanimement reconnu comme le plus prometteur en raison de son activité, stabilité et faible coût [6-11]. Pratiquement, parmi les procédés utilisés, celui dont le catalyseur est introduit sous forme d'une suspension de poudre de particules nanométriques de TiO_2 dans la solution à traiter. La poudre de TiO_2 , connue sous le nom commercial Degussa P25, constituée de phases allotropiques anatase (80%) et rutile (20%), s'avère la plus efficace à présent dans le traitement des eaux résiduaires [5, 7, 12]. Seulement, l'utilisation de TiO_2 sous forme de poudres pose des problèmes:

- d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules en engendrant une diminution de l'activité photocatalytique [13];
- de difficulté de sa séparation des eaux traitées qui nécessite une microfiltration coûteuse en énergie et en temps [7, 11, 13, 14].

Pour s'affranchir de tels problèmes, des efforts ont été déployés pour synthétiser TiO_2 immobilisé par dépôt chimique en phase vapeur, à titre d'exemple, sur un support inerte tel que : les tubes ou les fibres de verres, les plaques de verres ou d'acier inoxydable. Néanmoins, il s'est avéré que l'immobilisation de TiO_2 sur de tels supports réduit l'efficacité de tout le processus du fait que l'aire de surface spécifique du photocatalyseur irradiée est plus faible [15]. A présent, des études se mènent quant à la recherche de nouveaux supports. C'est ainsi que des matériaux poreux tels que le gel de silice [16], les zéolites [17], carbone activé [18] et les argiles [12- 14, 18- 20] ont été envisagés.

Les minéraux argileux, en l'occurrence la famille des smectites, sont les matériaux les plus considérés en raison de leurs propriétés réputées d'adsorption et de rétention des polluants [21- 23] ainsi que de la possibilité de leur modification et/ou leur fonctionnalisation [13, 18, 20, 24]. Les méthodes de fonctionnalisation des argiles sont des techniques assez récentes qui font actuellement l'objet d'efforts soutenus pour une transposition industrielle. La montmorillonite du Wyoming commerciale demeure le minéral le plus étudié et utilisé. Le Maroc, en dépit de son potentiel énorme en argiles, accuse un certain retard dans l'utilisation de ces procédés pour produire de nouveaux matériaux argileux à haute valeur ajoutée susceptibles de conduire à des applications innovantes.

L'objectif de cette étude s'inscrit dans le cadre des efforts que nous entreprenons en collaboration avec nos partenaires: le CRIMAT de Toulouse et l'IS2M de Mulhouse pour la

valorisation des argiles naturelles d'origine marocaine en explorant les possibilités de leur fonctionnalisation par TiO_2 , et ce en vue de l'élaboration de matériaux photocatalyseurs supportés capables de dégrader efficacement des micropolluants organiques en milieux aqueux. A cet égard, nos travaux ont permis d'identifier trois types de dépôts d'argiles riches en minéraux argileux de types smectites et fibreux dans des régions distinctes du Maroc: le rhassoul à Missour (200 km de Fès), l'argile désignée TAG dans le village de Taghazout (30 km d'Agadir) et l'argile référencée PK7 dans la localité de Moulay Brahim (60 km de Marrakech). Ces argiles ont fait l'objet de purification, modification organophile et fonctionnalisation par l'oxyde photocatalyseur TiO_2 . L'ensemble des matériaux argileux ont été minutieusement caractérisés avant et après modification organophile et/ou fonctionnalisation par TiO_2 avant que leurs activités photocatalytiques soient évaluées vis-à-vis de l'élimination du colorant modèle Orange G (OG) très utilisé dans le domaine d'industrie textile.

En plus de l'introduction et la conclusion générales, le présent mémoire s'articule autour de cinq chapitres explicités ci-dessous:

- le chapitre I, composé des parties A et B, est dédié à une revue bibliographique la plus exhaustive possible sur la photocatalyse hétérogène et sur les minéraux argileux ainsi que leur modification et/ou leur fonctionnalisation respectivement;

- le chapitre II présente les trois types d'argiles mis en jeu dans cette étude, décrit les procédures de leur purification, leur modification organophile et leur fonctionnalisation par TiO_2 avant de clore avec l'exposé des différentes techniques utilisées pour leur caractérisation, notamment du bâti ayant servi à réaliser les tests de photocatalyse;

- le chapitre III est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus des différentes caractérisations structurales, physicochimiques, texturales et microstructurales effectuées sur les trois types d'argiles brutes: le rhassoul, les argiles TAG et PK7 et sur leurs fractions pures isolées de minéraux argileux: la stévensite, la beidellite et la palygorskite respectivement;

- le chapitre IV s'attèle à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations structurales, physicochimiques, texturales et microstructurales, obtenus sur les différents matériaux organomodifiés et/ou photocatalyseurs TiO_2 supportés, qui sont développés à partir des trois types de minéraux argileux considérés dans le présent travail;

- Dans le chapitre V, nous exposons d'abord les résultats d'évaluation des activités photocatalytiques des différents matériaux photocatalyseurs TiO_2 supportés sur les trois types de minéraux argileux, élaborés dans le cadre de cette étude, vis-à-vis de l'élimination de l'OG du milieu aqueux. Ensuite, nous établissons une étude comparative des performances d'activités entre les photocatalyseurs supportés sur les trois types de minéraux argileux impliqués dans cette étude et la poudre commercialement disponible sous le nom de Degussa P25.

Références bibliographiques:

- [1] O. Bouras, thèse de doctorat de l'université de Limoges "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation" (2003).
- [2] J-C- BOEGLIN. Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, G1270, 1–20.
- [3] J-C- BOEGLIN. Traitements physico-chimiques de la pollution soluble. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, G1271, 1–18.
- [4] K. Khatib, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine (Nancy-France) (1994) 205 pages.
- [5] D. Robert, S. Malato. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *The science of the Total Environment* (2002), 291, 85–97.
- [6] P. K-J. Robertson. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. *J. Cleaner Prod* (1996), 4, N° 3-4, 203–212.
- [7] J-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* (1999), 53, 115–129.
- [8] A. Fujishima, T-N Rao, D-A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* (2000), 1, 1–21.
- [9] A. Fujishima, X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C. R. Chimie* (2006), 9, 750–760.
- [10] Y. Paz. Preferential phodegradation – why and how?. *C. R. Chimie* (2006), 9, 774–787.
- [11] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* (2004), 32, 33–177.
- [12] M. Nieto-Suárez, G. Palmisano, M. L. Ferrer, M. Concepción Gutiérrez, S. Yurdakal, V. Augugliaro, M. pagliaro and F. del Monte. Self-assembled titania-silica- sepiolite based nanocomposites for water decontamination. *Journal of Materials Chemistry* (2009), 19, 2070–2075.
- [13] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat and H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst. *American Journal of Applied Sciences* (2005), 2(7), 1136–1140.
- [14] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu. Solvothermal preparation of TiO₂ / montmorillonite and photocatalytic activity. *Applied Clay Science* (2009), 43(2), 156–159.

- [15] P. Fernandez-Ibanez, S. Malato and O. Enea. Photochemical reactor for solar decontamination of water. *Catalysis Today* (1999), 54, 329–339.
- [16] J. M. Hermann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today* (1999), 54, 255–265.
- [17] S. Nagaoka, Y. Hamasaki, S.-I. Ishihara, M. Nagata, K. Iio, C. Nagasawa, H. Ihara. Preparation of carbon/TiO₂ microsphere composites from cellulose/TiO₂ microsphere composites and their evaluation. *Journal of Molecular Catalysis A* (2001), 177, 255–263.
- [18] J. Feng, X. Hu, P.-L. Yue, H.-Y. Zhu, G.-Q. Lu. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chemical Engineering Science* (2003), 58, 679–685.
- [19] P. Aranda, R. Kun, M. A. Martin-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány and E. Ruiz-Hitzky. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater* (2008), 20, 84–91.
- [20] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, B. Mai, K.-E. O'Shea. Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts: Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Catalysis Today* (2008), 139, 69–76.
- [21] Z. Boubberka, A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, and Z. Derriche. Removal of 2,4-DCP from wastewater by CTAB/bentonite using one-step and two-step methods: A comparative study. *Chemical Engineering Journal* (2008), 136, 295–305.
- [22] D. Xu, X.L. Tan, C.L. Chen, X.K. Wang. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature. *Applied Clay Science* (2008), 41, 37–46.
- [23] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, A. Jada, F. Maury, L. Daoudi and F. Senocq. Correlation between electrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan Stevensite. *Applied Clay Science* (2010), 48(3), 527–530.
- [24] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras. Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites. *Microporous materials* (1994), 2, 525–535.

Chapitre I: Revue bibliographique

Partie A: Matériaux semiconducteurs et photocatalyse

I.A.1. Matériaux semi-conducteurs

Un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation I.A.1 [1]:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (\text{I.A.1})$$

où σ_0 désigne un facteur pré-exponentiel (S.m^{-1}) et ΔH_c correspond à l'enthalpie de conduction (kJ/mol).

Les propriétés électriques d'un semi-conducteur le situent à la limite entre isolant et conducteur. La valeur de résistivité électrique à température ambiante des matériaux semi-conducteurs est comprise entre 10^{-2} et $10^9 \Omega.\text{cm}$. De ce fait, ils se situent entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega.\text{cm}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.\text{cm}$) [2]. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur se caractérise soit par le chevauchement des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (Figure I.A.1a) soit par la présence des électrons libres en permanence sur sa bande de conduction (Figure I.A.1b), de sorte que les électrons peuvent se déplacer facilement. C'est le cas des métaux qui sont de bons conducteurs électriques.

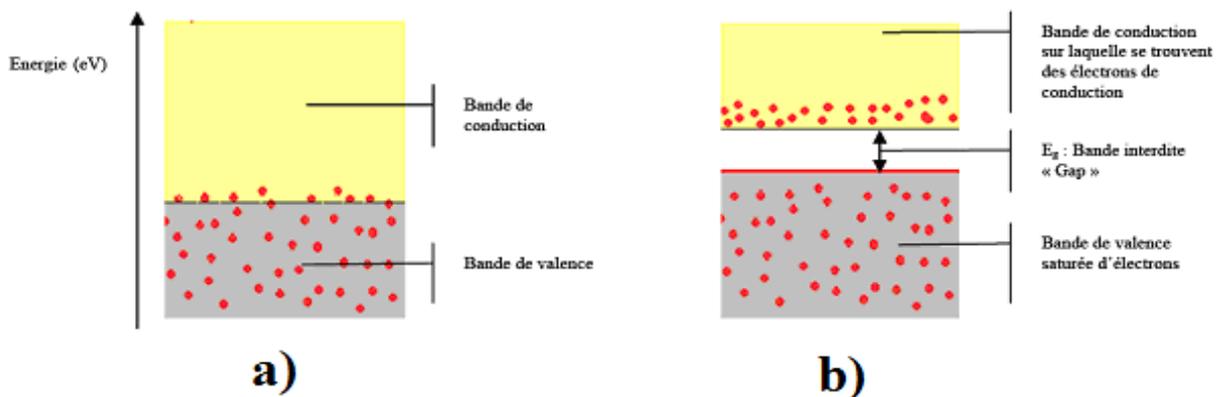


Figure I.A.1: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur: a) chevauchement des bandes de valence et de conduction, b) présence des électrons sur la bande de conduction [3].

En revanche, dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelées «Gap».

Les isolants et les semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure I.A.2). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (de plusieurs eV) entre les deux bandes est tel qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire transiter un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Néanmoins, sous une tension très élevée (dite tension de claquage), les électrons pourront être forcés à se conduire au sein du matériau isolant.

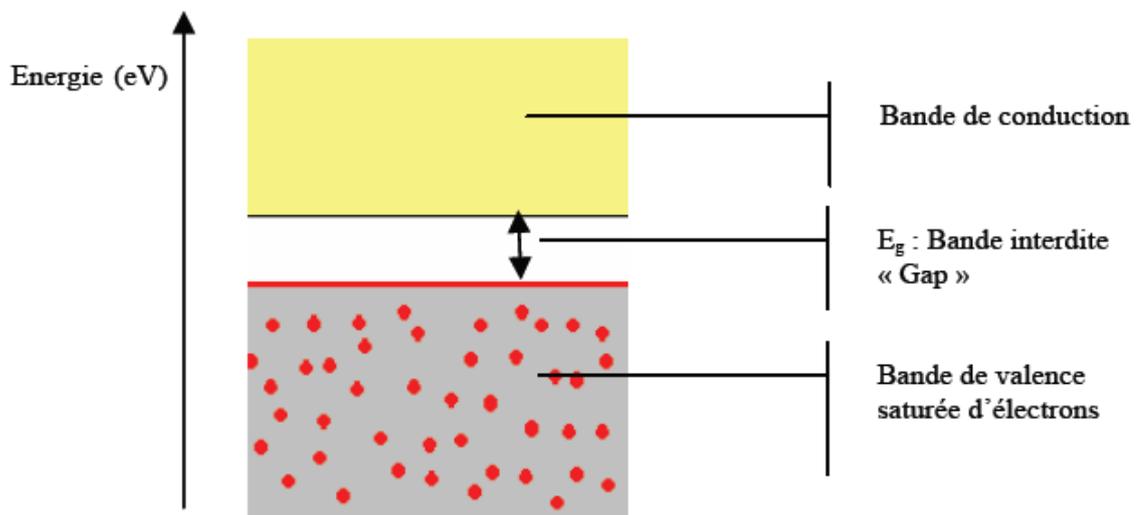


Figure I.A.2: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur [3].

Quant au semi-conducteur, un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite, peut promouvoir certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) dans la bande de conduction et qui deviennent des électrons de conduction. Le site laissé vacant dans la bande de valence est appelé lacune électronique ou «trou». Il en résulte la formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

La longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc l'énergie lumineuse ($h\nu$)) qu'un semi-conducteur doit absorber pour promouvoir la transition électronique est déterminée par la largeur du gap énergétique entre ses bandes de valence et de conduction

(E_g) [4]. A cet effet, il faut que $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation: $\lambda \leq hc/E_g$ (où h étant la constante de Planck).

I.A.2 Le semiconducteur TiO_2

TiO_2 est un oxyde semi-conducteur de type n caractérisé par la présence de lacunes en oxygène (TiO_{2-x}) [5]. Il appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^e siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisé principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [6].

TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques: quatre variétés cristallines naturelles correspondant à l'anatase (structure quadratique), au rutile (structure quadratique), à la brookite (structure orthorhombique) et à TiO_2 (-B) (structure monoclinique) ainsi que deux autres synthétisées sous haute pression à partir du rutile et qui sont TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite).

L'anatase, le rutile et la brookite sont les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes dont les structures cristallines sont représentées par la figure I.A.3. Leur unité de base est un octaèdre TiO_2^{6-} . Les trois structures diffèrent par le degré de distorsion des octaèdres ainsi que par le mode de leur enchainement. En effet, la structure de l'anatase est construite sur des octaèdres associés par les arrêtes, alors que celle du rutile est plutôt fondée sur des octaèdres liés par les angles. Enfin dans la brookite, les octaèdres sont connectés par les côtés et par les angles (Figure I.A.3).

Parmi les composés semiconducteurs à base d'oxydes (ZnO , CeO_2 ,...) et de sulfures (CdS , ZnS ,...) utilisés en photocatalyse [7], TiO_2 est le plus actif pour la dégradation de polluants. De plus il présente les avantages d'être non toxique, moins cher et surtout stable par rapport à ses homologues oxydes et sulfures qui se dégradent pendant le processus photocatalytique.

L'anatase et le rutile sont les phases cristallines de TiO_2 utilisées en photocatalyse. Toutefois, l'anatase demeure la forme la plus active pour cette application comme ça sera expliqué plus en détail ci-après dans le paragraphe I.A.5.2a.

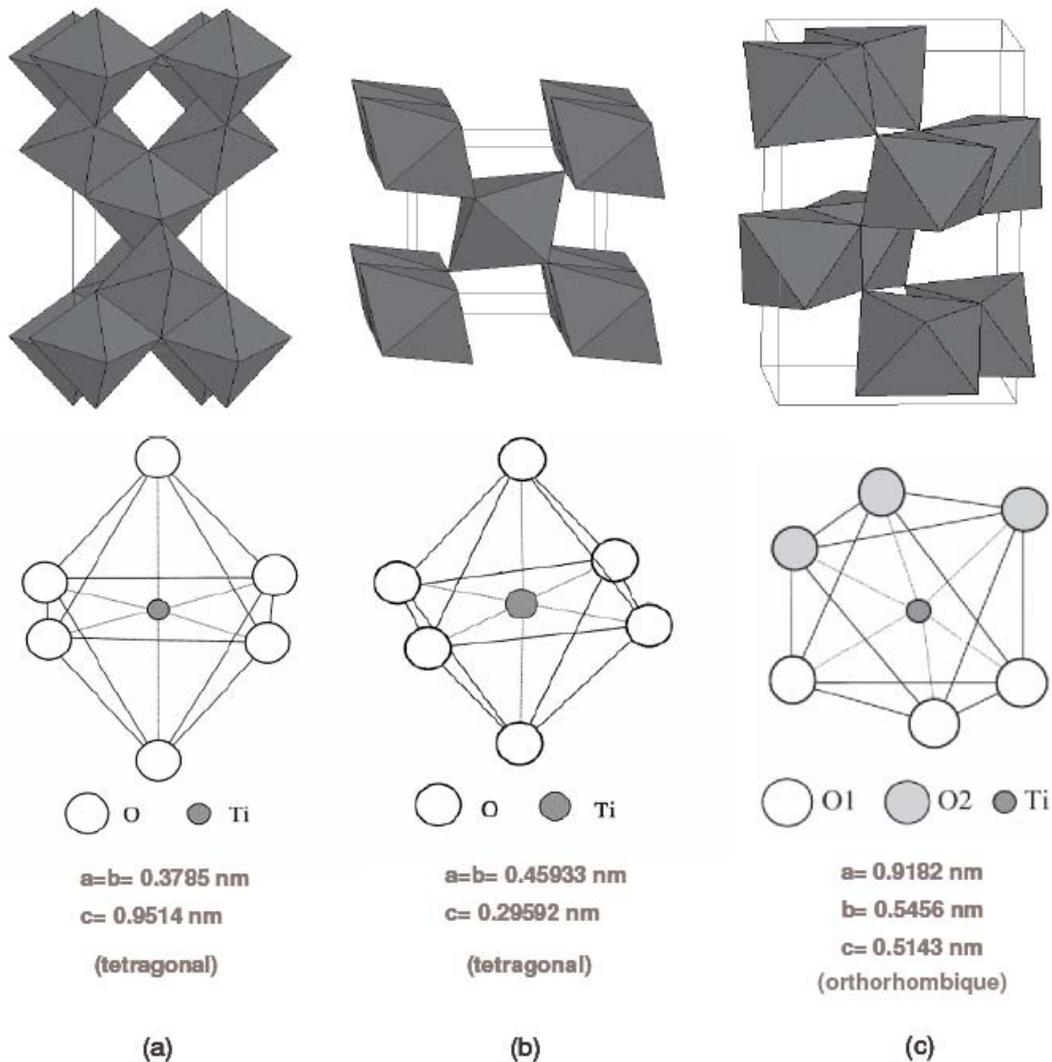


Figure I.A.3: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [5].

I.A.3. Généralités et principe de la photocatalyse hétérogène

Très récemment, les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [8]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , ou O_3 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Parmi ces procédés, l'oxydation photocatalytique hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dans la production des radicaux hydroxyles OH^\bullet très

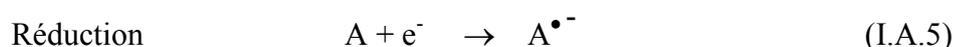
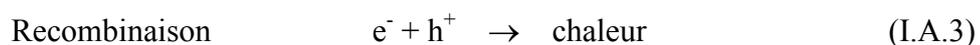
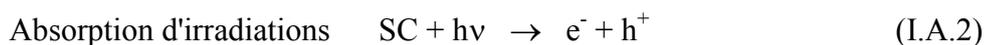
réactifs et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [5,7,9,11-13]. En effet, Par rapport à la technique classique d'adsorption, cette technologie présente des avantages résidant dans le fait qu'elle :

- ne nécessite pas l'ajout de produits;
- convient pour le traitement des eaux avec de faibles teneurs en polluants organiques;
- permet la minéralisation complète des polluants organiques en dioxyde de carbone, eau et ions minéraux.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [7]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [14]:

- 1- transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite;
- 2- adsorption en surface du matériau semi-conducteur, en l'occurrence TiO_2
- 3- réaction de la molécule adsorbée;
- 4- désorption des produits de réaction et
- 5- transfert des produits de la couche limite vers la solution.

La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape 3. Son principe consiste en la promotion d'un électron (e^-) de la bande valence (BV) vers la bande de conduction (BC) à l'issue de l'irradiation d'un matériau catalyseur semiconducteur (SC) avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap d'énergie. Ceci résulte dans la création de photo-trous (h^+) dans la bande de valence (Figure I.A.4). La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) à la surface du semiconducteur est à l'origine de son activité photocatalytique. En effet, comme l'illustrent les réactions suivantes ((I.A.2) à (I.A.5)), les photo électrons (e^-) et les photo trous (h^+) peuvent soit se recombiner en engendrant de la chaleur (réaction I.A.3) soit demeurer séparés pour s'impliquer dans des réactions de transfert d'électrons avec les espèces en solution, autrement dit l'oxydation d'un donneur d'électrons (D) (réducteur) (réaction I.A.4) ou réduction d'un accepteur d'électrons (A) (oxydant) (réaction I.A.5) [9]:



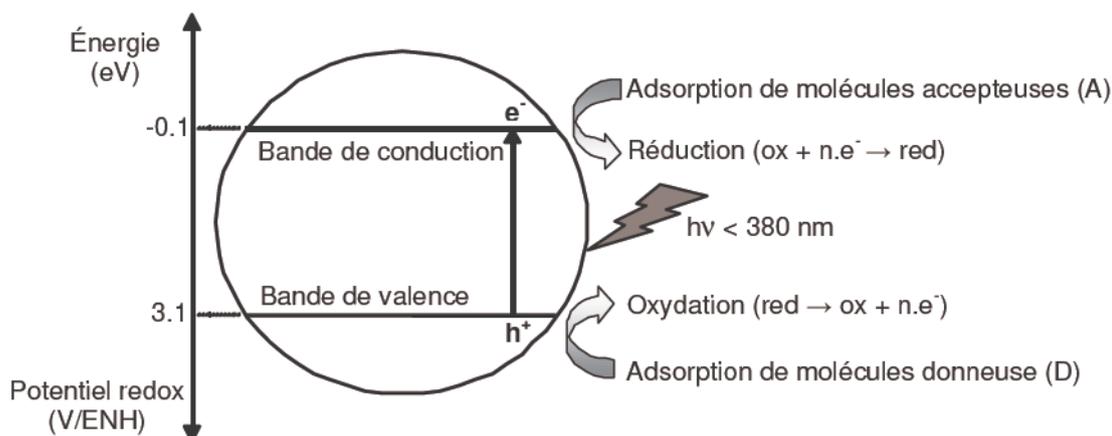


Figure I.A.4: Principe général de la photocatalyse sur un composé semiconducteur [9].

Pour que la réaction d'oxydation ait lieu, le potentiel rédox de la bande de valence doit être supérieur à celui du polluant organique considéré. Les potentiels rédox des bandes de valence et de conduction pour les différents oxydes semiconducteurs varient entre +4.5 et -1.5 volts par rapport à l'Electrode Normale d'Hydrogène (ENH) respectivement [5, 10, 11]. Ainsi, par une sélection appropriée du photocatalyseur semi-conducteur, une large gamme de polluants organiques est susceptible de se dégrader à l'aide de ce procédé (Figure IA.5) [5,9-12].

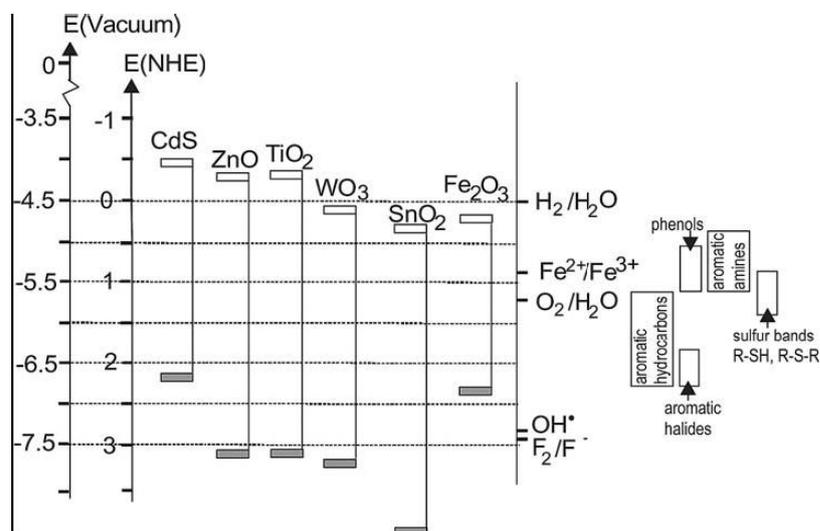
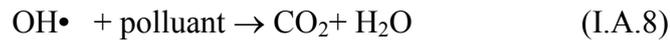
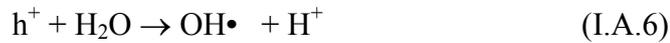


Figure IA.5: Positions des bandes de valence et de conduction de plusieurs composés semiconducteurs avec certains potentiels rédox de polluants organiques [5].

I.A.4. Mode d'action de TiO₂

Parmi les oxydes semi-conducteurs utilisés, TiO₂ est unanimement reconnu comme le plus prometteur en raison de son activité, stabilité et faible coût [5,9-12]. Cet oxyde présente un gap d'énergie de 3,20 eV pour la forme anatase et 3,02 eV pour la variété rutile et absorbe par conséquent dans le domaine des UV (≈ 380 nm) (Figure IA.6). Le potentiel redox des photo-trous (h^+) engendrés est de l'ordre de +2.53 V par rapport à l'ENH dans une solution à pH = 7 [5, 10-12]. Suite à leur réaction avec l'eau, ces photo-trous peuvent produire des radicaux libres d'hydroxyles OH[•] extrêmement réactifs à la surface de l'oxyde TiO₂ comme le montrent les réactions (I.A.6) et (I.A.7) ci-dessous [5,7,9]. Ainsi, l'oxyde TiO₂ est capable d'abattre une large gamme de polluants organiques (réaction I.A.8) [7]:



Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface de TiO₂ peuvent également former des ions super-oxydés ($\bullet O_2^-$) suivant la réaction I.A.9:

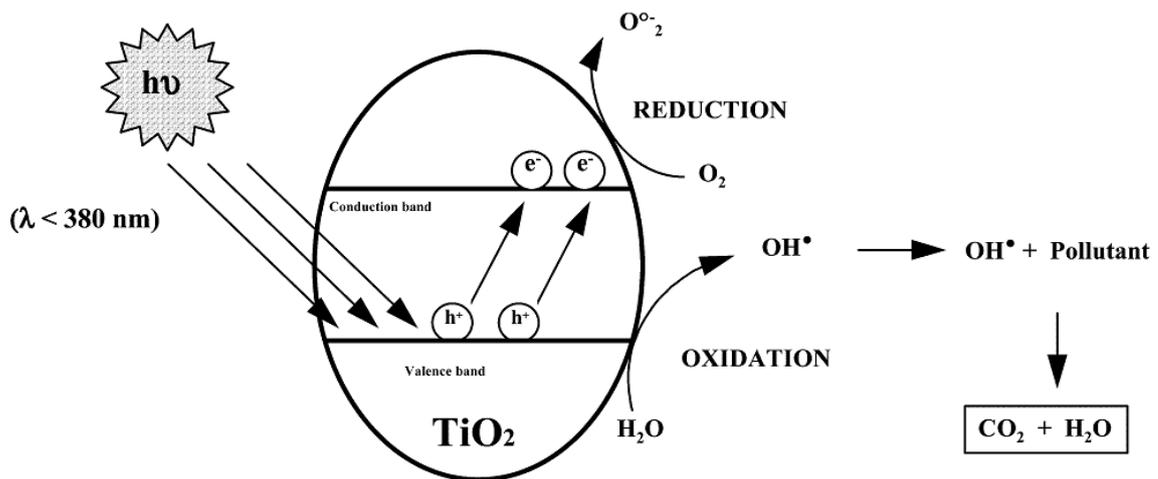


Figure IA.6: Schéma du processus photocatalytique dans une particule de TiO₂ [8].

Ces ions sont aussi des radicaux très réactifs capables d'oxyder la matière organique. Cependant l'efficacité photocatalytique peut être diminuée en raison de la recombinaison des

paires (photoélectron, photo-trou), ce qui correspond à une perte de l'énergie photoélectrique sous forme de chaleur selon la réaction (I.A.3) donnée ci-dessus. Comme l'illustre la figure I.A.7, cette recombinaison peut avoir lieu à la fois dans le volume ou à la surface des

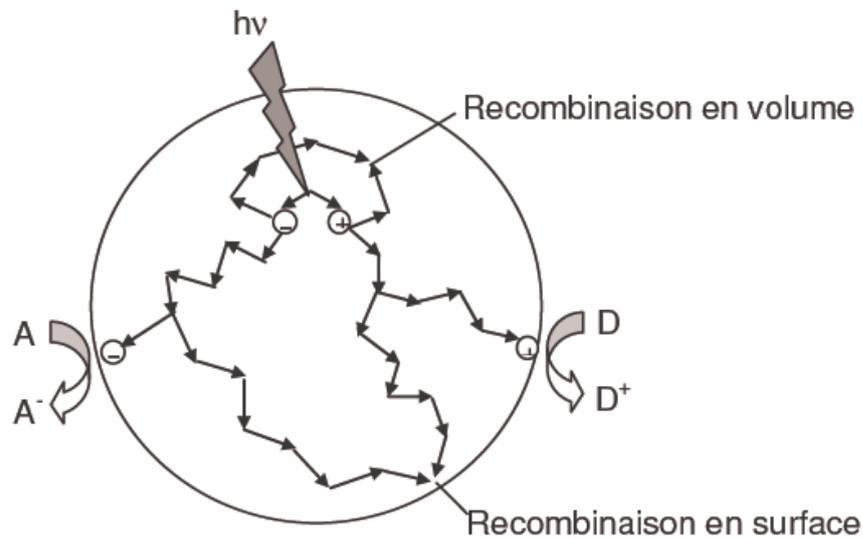


Figure I.A.7: Voies de recombinaison des paires électron-trou [5,7].

particules de TiO_2 . Toutefois, la vitesse de diffusion des charges vers la surface des cristallites est déterminante pour la formation des radicaux $\text{OH}\cdot$ et donc pour la vitesse de dégradation du polluant. La vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison est tributaire de plusieurs facteurs caractéristiques de TiO_2 , principalement structuraux: la composition allotropique [15], la cristallinité [16], la taille des cristallites [17], et le taux de dopage ionique [18]. Ces facteurs ont également une influence sur l'activité photocatalytique. Par ailleurs, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule en plus des paramètres physiques. Une revue générale de l'influence de l'ensemble de ces facteurs est détaillée dans le paragraphe suivant.

I.A.5. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique

I.A.5.1 Paramètres physiques

La figure I.A.8 représente les courbes d'influence des différents paramètres physiques sur la cinétique d'oxydation photocatalytique [7]:

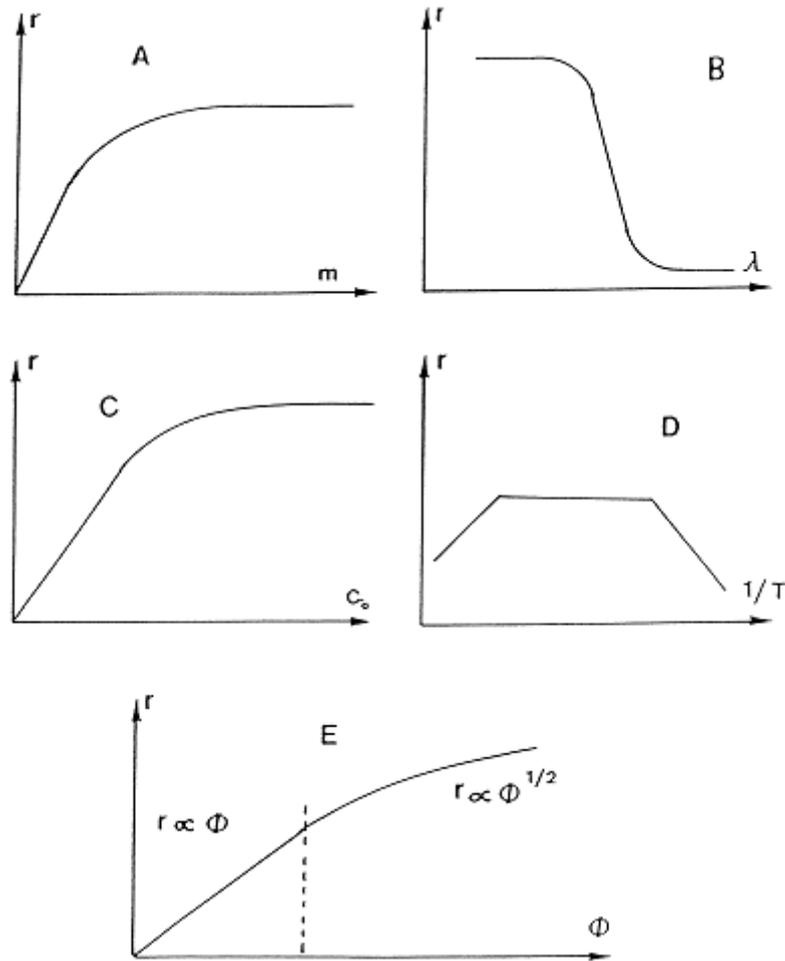


Figure I.A.8: Influence de différents paramètres physiques qui gouvernent la vitesse de réaction r (r est généralement comprise entre 1 et 0,1 mmol/h): A) masse du catalyseur, B) longueur d'onde, C) concentration initiale du réactif, D) température et E) flux lumineux [7].

a) Masse du catalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur (Figure I.A.8A). Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur de m , la vitesse de la réaction devient constante et devient indépendante de m . Cette valeur limite de m est tributaire de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. Cette valeur limite est estimée être de l'ordre de 1,3 mg de TiO_2/cm^2 pour un lit fixe et de 2,5 mg TiO_2/cm^3 pour une suspension. Ces valeurs limites correspondent aux quantités maximales de TiO_2 pour lesquelles toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage

des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne part de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons.

b) Longueur d'onde

Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d'onde suivent la même allure que le spectre d'absorption du catalyseur (I.A.8B), avec le seuil fixé par l'énergie de sa bande interdite. Pour TiO_2 présentant le gap d'énergie de 3,2 eV, il nécessite $\lambda \leq 400$ nm, autrement dit la longueur d'onde du proche UV (UV.A). En outre, il importe de vérifier que les réactifs n'absorbent pas la radiation à cette longueur d'onde pour ne conserver que l'action photocatalytique du catalyseur au cours du processus catalytique hétérogène, c'est-à-dire pour éviter toute réaction aussi bien homogène que photochimique dans la phase adsorbée.

c) Concentration initiale du polluant

Généralement, les cinétiques suivent le mécanisme Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère catalytique hétérogène du système avec la vitesse r variant proportionnellement avec le taux de recouvrement θ selon l'équation [7]:

$$r = k\theta = k(KC/(1+KC)) \quad (\text{I.A.10})$$

Pour les solutions diluées ($C < 10^{-3}$ M), KC devient $\ll 1$ et la réaction présente un ordre apparent de 1. En revanche, pour des concentrations supérieures à $5 \cdot 10^{-3}$ M, ($KC \gg 1$), la vitesse de la réaction atteint son maximum (Figure I.A.8C).

d) Température

Il est bien établi que dans l'intervalle [20, 80 °C], la température n'affecte pas la vitesse d'oxydation photocatalytique [19]. Cette faible dépendance de la vitesse de photodégradation de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (quelques kJ/mol) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires. Ceci est causé par la faible énergie thermique ($kT = 0,026$ eV à la température ambiante), qui

ne présente presque pas de contribution à l'énergie d'activation de la large bande interdite du TiO_2 . D'autre part, ces énergies d'activation sont proches de celle de la formation des radicaux hydroxyles [19], suggérant que la photodégradation des composés organiques est plutôt gouvernée par les réactions des radicaux hydroxyles. Néanmoins, on assiste à une diminution de l'activité photocatalytique et par conséquent à une augmentation de l'énergie d'activation apparente (E_a) aux basses températures [- 40, 0°C], (Figure I.A.8D). A cet effet, l'étape limitant la vitesse de réaction devient la désorption du produit final et E_a tend à la chaleur d'adsorption du produit. Ce fait est mis en évidence lors des réactions mettant en jeu de l'hydrogène telles que la déhydrogénation d'alcool [20, 21] ou l'échange isotopique de l'alcane – deutérium [22] réalisées en présence de photocatalyseurs bi-fonctionnels Pt/ TiO_2 . Dans ces cas, l' E_a a été déterminée de l'ordre de 10 kcal/mol (42 kJ/mol), qui correspond à la chaleur d'adsorption réversible de H_2 sur le Pt mesurée par microcalorimétrie [23].

Par ailleurs, au-delà de 80 °C et jusqu'à la température d'ébullition de l'eau, la désorption très rapide du réactif et des espèces intermédiaires de la surface du catalyseur conduit vraisemblablement à une surface spécifique effective plus élevée pour la réaction de photodégradation. Ainsi, l'activité photocatalytique décroît et l'énergie d'activation apparente devient négative et tend vers la chaleur d'adsorption du réactif.

En somme, la température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80 °C. Ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [24]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé de photocatalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison à celui de l'incinération [24].

e) Flux lumineux

La vitesse d'une réaction photocatalytique (r) est proportionnelle au flux lumineux (ϕ) (Figure I.A.8E). Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec, comme expliqué ci-dessus, la participation des charges électriques photo-induites créées (photoélectrons et photo-trous) au mécanisme de la réaction. Cependant, au-delà d'une certaine valeur, estimée être de l'ordre de 25 mW/cm^2 à l'échelle du laboratoire, la vitesse de réaction devient proportionnelle à $\phi^{1/2}$. La puissance optimale de lumière correspond au domaine où r est proportionnel à ϕ .

f) Rendement quantique

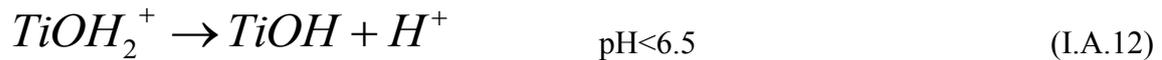
De point de vue cinétique, le rendement quantique (Φ) peut être défini comme étant le rapport entre la vitesse d'une réaction en molécules.s⁻¹ (ou mol.s⁻¹) et le flux photonique efficace en photons.s⁻¹ (ou Einstein.s⁻¹, avec Einstein le nombre de moles des photons absorbés) [7]. Autrement dit, Φ peut être défini comme le rapport entre les molécules qui ont réagi (Δn) et la quantité de photons absorbés par le système (N_a) [25]:

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (\text{I.A.11})$$

En quelque sorte, (Φ) mesure instantanément et directement le degré d'efficacité d'un système photocatalytique. Théoriquement, sa valeur est égale à 1, mais elle peut considérablement varier dans la pratique sous l'influence de plusieurs paramètres tels que: i) la nature du catalyseur ; ii) les conditions expérimentales utilisés (concentration, masse, température...) et iii) particulièrement la nature de la réaction considérée. Les valeurs déterminées pour cette grandeur varient de 10⁻² à 70%. La connaissance de ce paramètre est importante du fait qu'elle permet en général: i) de comparer l'activité de différents catalyseurs pour la même réaction ; ii) d'évaluer la faisabilité relative des différentes réactions ; et iii) de calculer le rendement énergétique du processus et le coût correspondant.

g) pH

Le pH en solution aqueuse, affecte énormément la charge du TiO₂ ainsi que la taille des agrégats [26]. Le pH, pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle, s'appelle point de zéro charge (PZC) ou point de charge nulle (PCN). Pour TiO₂, ce point varie sur un large intervalle entre pH 6 [27,28] et pH 7,5 [29,30]. Quant à la poudre commerciale de TiO₂ (Degussa P25), la plus utilisée particulièrement en photocatalyse, présente un PZC d'environ 6,5. De part et d'autre de cette valeur de pH, la surface de l'oxyde est chargée comme suit [31]:



$$K_{TiOH_2^+} = \frac{(TiOH) * (H^+)}{(TiOH_2^+)} \quad (\text{I.A.13})$$



$$K_{TiOH} = \frac{(TiO^-) * (H^+)}{(TiOH)} \quad (I.A.15)$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann et al [31], $pK_{TiOH_2^+} = 2.4$ et $pK_{TiOH} = 8$. La nature des espèces présentes en fonction du pH est la suivante :

$$TiOH \geq 80 \% \quad 3 < pH < 10 \quad (I.A.16)$$

$$TiO^- \geq 20 \% \quad pH > 10 \quad (I.A.17)$$

$$TiOH_2^+ \geq 20 \% \quad pH < 3 \quad (I.A.18)$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH en raison des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de la surface du catalyseur.

L'influence du pH sur la taille des particules de TiO_2 en suspension aqueuse est représentée sur la figure I.A.9. Aux alentours du PZC, la disparition de la charge de surface de l'oxyde fait qu'il y ait beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules; ce qui favorise le phénomène d'agrégation des particules de TiO_2 et formation de leurs clusters [32]. Il en résulte une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent

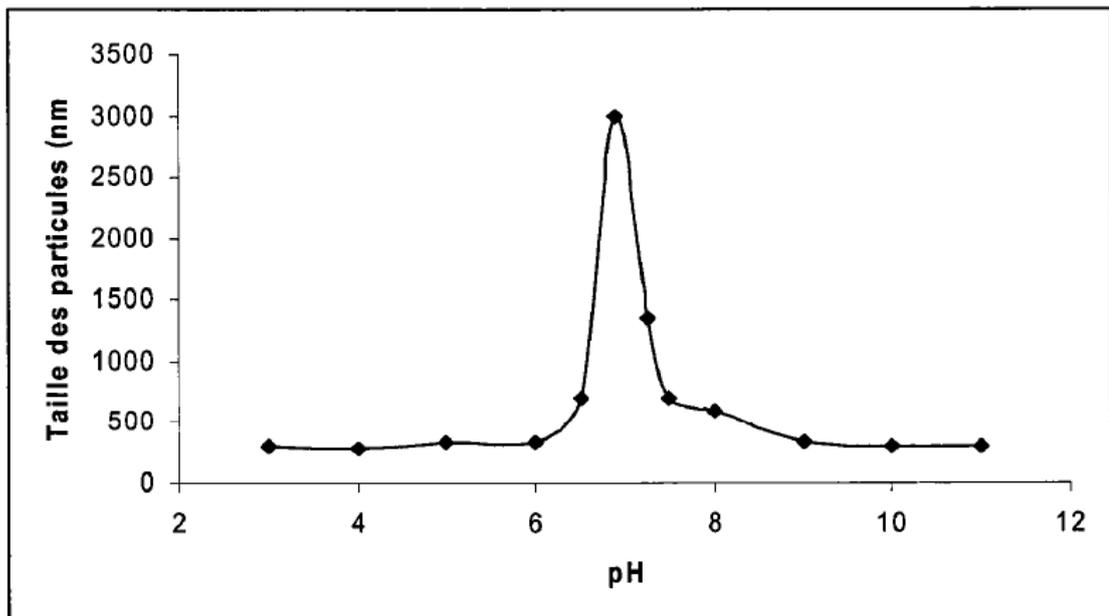


Figure I.A.9: Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO_2 P25 en solution aqueuse ($[TiO_2] = 0.2$ g/l) [33].

plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. En revanche, cette variation de la taille des particules peut être un avantage dans la mesure où elle permet une séparation aisée, par sédimentation ou filtration, du photocatalyseur de la solution traitée.

h) Photolyse directe

En absence du photocatalyseur et en présence d'une radiation de longueur d'onde appropriée, la dégradation photochimique des molécules est possible. Dans ce cas, les molécules passent à un état excité et subissent :

- des modifications physiques : processus de désactivation radiative (fluorescence) ou non radiative (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un état excité à un autre état d'énergie inférieure);
- des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif, par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

L'absorption d'un quantum d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. En fonction de la valeur du rendement quantique Φ , défini ci-dessus, trois cas sont alors envisageables:

Si $\Phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;

Si $\Phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique;

Si $\Phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde, susceptible d'exciter les molécules, se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

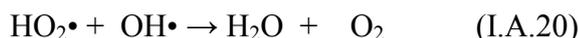
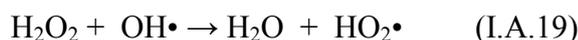
i) Accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , ...)

La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces O_2^\bullet très réactives, comme

expliqué ci-dessus [34]. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [35]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le H₂O₂ elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles OH• par rupture photolytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂ sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié.

Pour les grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, les réactions suivantes se produisent :



Il importe de remarquer à partir de ces deux réactions qu'une forte concentration en H₂O₂ présente un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques.

j) Ions dans la solution

Les ions métalliques, lorsqu'ils sont dissous dans une solution aqueuse, porte une charge qui change en fonction de la nature le l'ion considéré. Donc, il peut y avoir des réactions d'oxydo-réduction entre les ions métalliques et les radicaux formés pendant le processus de la photodégradation. Sykora et al [36] ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante de la concentration en ion considéré. Par exemple, la photodégradation du phénol par TiO₂ en suspension est accéléré par la présence d'ion Cu²⁺ jusqu'à une concentration de 1 mmole; au-delà de cette concentration, la cinétique de dégradation est fortement diminuée [37]. Scalafani et al [38] ont montré que la grande concentration en ions Fe³⁺ absorbent les radiations U.V nécessaires pour la photocatalyse, ce qui diminue la cinétique de photodégradation du toluène.

L'effet de différents cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺) sur la dégradation photocatalytique du phénol a été étudié par Brezova et al [39]. Ils ont montré que

la vitesse de dégradation dépend fortement du potentiel réducteur du cation mais peu de la concentration en ions. Les ions Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} et Zn^{2+} ne montrent aucune influence sur la cinétique de photodégradation du phénol tandis que les ions Mn^{2+} , Co^{2+} et Cu^{2+} ralentissent sa dégradation. En revanche, la présence d'ion Cr^{3+} arrête totalement la réaction de dégradation. L'effet des ions Mn^{2+} et Co^{2+} est expliqué par un transfert d'électrons entre la surface du catalyseur et les ions. Cela entraîne une diminution de production de radicaux $\text{OH}\cdot$ et une adsorption compétitive des ions avec le phénol. L'effet des ions Cr^{3+} est attribué au fait que les cations créent des sites accepteurs/donneurs d'électrons en jouant de ce fait le rôle de centres de recombinaison.

I.A.5.2 Paramètres structuraux du photocatalyseur

a) Variété allotropique du catalyseur

Pour le dioxyde de titane, la variété anatase est la phase la plus active par rapport aux autres variétés allotropiques courantes (le rutile et la brookite) dans le domaine de la photogénération. Cette différence d'activité photocatalytique entre les variétés de TiO_2 est difficile à expliquer. Cependant, des travaux portant sur la comparaison de photoconductivité entre l'anatase ($E_g = 3,20$ eV) et le rutile ($E_g = 3,02$ eV), ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, photoélectrons et photo-trous, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [15,40]. De ce fait, la vitesse de recombinaison trou/électron est significativement plus grande pour le rutile [15], ce qui limite la formation des radicaux hydroxyles, par la suite la diminution de la vitesse de photodégradation des polluants.

Certains auteurs ont par ailleurs suggéré que l'augmentation de l'activité photocatalytique de l'anatase par rapport au rutile était liée à son niveau de Fermi un peu plus élevé, à sa faible capacité d'adsorption de l'oxygène et à son degré d'hydroxylation important (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) [41,42]. Toutefois, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois même supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [43,44].

b) Cristallinité du catalyseur

L'efficacité photocatalytique est fortement tributaire du taux de cristallinité de TiO_2 . En effet, il a été observé que le maximum de la vitesse de dégradation de l'acétone en phase gazeuse dépend de la température de calcination (recuit) du catalyseur élaboré par hydrolyse

de TiCl_4 dans une solution aqueuse d'ammoniaque ou de soude [45]. De même, une diminution de la surface spécifique d'une poudre d'anatase a été constatée au fur et à mesure que la température du recuit augmente [45]. Ce fait a été imputé à l'augmentation de la taille des cristallites avec la température, de 11 à 17 nm entre 360°C et 500°C [45]. Corrélativement, l'activité photocatalytique augmente avec la température de recuit et présente un maximum pour un recuit aux environs de 450°C. La réflexion diffuse (diffuse reflectance) des échantillons confirme que le maximum est atteint également à 450°C. Cette augmentation serait attribuée à l'amélioration de la cristallinité et donc due à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface des cristallites.

I.A.5.3 TiO_2 en suspension ou supporté

Parmi les procédés utilisés en photocatalyse dans le domaine de traitement des eaux, celui dont le catalyseur est introduit sous forme d'une suspension de poudre de particules nanométriques de TiO_2 dans la solution à traiter. La poudre de TiO_2 , connue sous le nom commercial Degussa P25 est constituée de phases allotropiques anatase (80%) et rutile (20%), s'avère la plus efficace à présent dans le traitement des eaux résiduaires [7,8,13]. Seulement, l'utilisation de TiO_2 sous forme de poudres pose des problèmes:

- d'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules en engendrant une diminution de l'activité photocatalytique [46];
- de difficulté de sa séparation des eaux traitées qui nécessite une microfiltration coûteuse en énergie et en temps [5,7, 46, 47].

Pour s'affranchir de tels problèmes, des travaux de recherches se sont attelés à immobiliser TiO_2 sur des supports. A cet effet, plusieurs méthodes d'élaboration, en l'occurrence le dépôt chimique en phase vapeur, ont été explorées pour déposer TiO_2 sur divers types de supports. A cet effet, l'utilisation de supports tels que: les tubes ou les fibres de verres ou de carbone, les plaques de verres ou d'acier inoxydable [48-53]. Néanmoins, il s'est avéré que l'immobilisation de TiO_2 sur de tels supports réduit l'efficacité de tout le processus du fait que l'aire de surface spécifique du photocatalyseur irradiée est plus faible [54]. A présent, des études se mènent quant à la recherche de nouveaux supports. C'est ainsi que des matériaux poreux tels que le gel de silice [55], les zéolites [56], carbone activé [57] et notamment les argiles [13,46,47,57-59] ont été envisagés.

L'objectif principal de cette étude consiste justement en l'immobilisation de TiO_2 sur des argiles naturelles, particulièrement d'origine marocaine. De ce fait, la partie B suivante est dédiée à une revue bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux.

Références bibliographiques:

- [1] J.M. Herrmann, p. 561 in Chapter 20, Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis, (559-584), in “Catalyst characterisation : Physical Techniques for Solid Materials”, B. Imelik and J.C. Vedrine editors, Plenum Press, New York, (1994).
- [2] C. Kittel, Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics), 5e édition, Bordas, Paris (1983).
- [3] Raphaël Huchon, thèse de doctorat de l'université Claude Bernard - Lyon 1 « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« MEDIAS ») application à la conception d'un photoréacteur pilote », (2006).
- [4] M.A. Fox, M.T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, Chemical Review (1993), 93, 341–357.
- [5] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry (2004), 32, 33–177.
- [6] Manuel Houmard, thèse de l'Institut Polytechnique de Grenoble « Revêtements sol-gel TiO₂-SiO₂ naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue » (2009).
- [7] J-M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today (1999), 53, 115–129.
- [8] D. Robert, S. Malato. Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. The science of the Total Environment (2002), 291, 85–97.
- [9] P. K-J. Robertson. Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process. J. Cleaner Prod (1996), 4 (N° 3-4), 203 – 212.
- [10] A. Fujishima, T-N Rao, D-A. Tryk. Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews (2000), 1, 1–21.
- [11] A. Fujishima, X. Zhang. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. C. R. Chimie (2006), 9, 750–760.
- [12] Y. Paz. Preferential photodegradation – why and how?. C. R. Chimie (2006), 9, 774–787.
- [13] M. Nieto-Suárez, G. Palmisano, M. L. Ferrer, M. Concepción Gutiérrez, S. Yurdakal, V. Augugliaro, M. pagliaro and F. del Monte. Self-assembled titania- silica- sepiolite based

- nanocomposites for water decontamination. *Journal of Materials Chemistry* (2009), 19, 2070–2075.
- [14] J.M. Herrmann, P. Pichat, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, (1989), 217-250.
- [15] K.-M. Schindler, M. Kunst. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J. Phys. Chem.* (1990), 94(21), 8222–8226.
- [16] M. Maeda, T. Watanabe. Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films. *Surface and Coatings Technology* (2007), 201, 9309–9312.
- [17] C. B. Almquist, P. Biswas. Role of Synthesis Method and Particle Size of nanostructured TiO₂ on its Photoactivity. *Journal of Catalysis* (2002), 212, 145–156.
- [18] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann. The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics. *J. Phys. Chem* (1994), 98(51), 13669–13679.
- [19] M. Anpo, T. Shima, S. Kodama, Y. Kubokawa. Photocatalytic hydrogenation of propyne with water on small-particle titania: size quantization effects and reaction intermediates. *J Phys Chem* (1987), 91(16), 4305–4310.
- [20] P. Pichat, J.M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, M.N. Mozzanega. Photocatalytic Hydrogen Production from Aliphatic Alcohols over a Bifunctional Platinum on Titanium Dioxide Catalyst. *Nouv. J. Chim* (1981), 5(12), 627–636.
- [21] P. Pichat, J.M. Herrmann, J. Disdier, H. Courbon, M.N. Mozzanega, *Nouv. J. Chim.* 6 (1982) 53.
- [22] H. Courbon, J.M. Herrmann, P. Pichat. Metal content and temperature effects on the photocatalytic isotopic exchange between cyclopentane and deuterium over Pt on Ni/TiO₂ in the normal SMSI state. *J. Catal* (1985), 95, 539.
- [23] J.M. Herrmann, M. Gravelle-Rumeau-Mailleau, P.C. Gravelle. A microcalorimetric study of metal-support interaction in the Pt/TiO₂ system. *J. Catal* (1987), 104, 136–146.
- [24] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi (Eds.). *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air*, Elsevier, Amsterdam, (1993).
- [25] A. V. Emeline, V. K. Ryabchuk, N. Serpone. Spectral dependencies of the quantum yield of photochemical process on the surface of nano-/microparticulates of wide -band-gap metal oxides. *Journal of physical chemistry* (1999), 103(8), 1316–1324.
- [26] H. Tamura, N. Katayama, R. Furuichi. Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1). *Environmental Science & technology* (1996), 30(4), 1198–1204.

- [27] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, L.J. Chen. The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols. *J. Hazardous Mater* (1998), 59, 251–260.
- [28] J. Augustynski. Aspects of photo-electrochemical and surface behaviour of titanium(IV) oxide. *Structural Bonding*, Springer, Berlin, New York (1988), 69, 1–61.
- [29] A. Fernandez- Nieves, C. Richter, F.J. de las Nieves. Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface. *Prog. Colloid Sci* (1998), 110, 21–24.
- [30] L.A.G. Rodenas, A.D. Weisz, G.E. Magaz, M.A. Blesa. Effect of light on the electrokinetic behavior of TiO₂ particles in contact with Cr(VI) aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci* (2000), 230, 181–185.
- [31] C. Kormann, D. Bahnemann, M. R. Hofmann. Photocatalysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions. *Environmental Science technology* (1991), 25, 494–500.
- [32] W. Xi, S. U. Geissen. Separation of TiO₂ from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research* (2001), 35(5), 1256–1262.
- [33] MALATOS. Solar detoxification, chapitre4, Edition de l'UNESCO, (2002).
- [34] T. Konovalova, L. Kispert, V. Konovalov. Surface modification of TiO₂ nanoparticles with carotenoids. *ERP Study. Journal of Physical Chemistry* (1999), 103, 4672–4677.
- [35] I. Baudin, J. M. Laine, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Applied Catalysis B : Environmental* (2000), 26, 153–171.
- [36] J. Sykora. Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews* (1997), 159, 95–108.
- [37] J. K. Yang, A. Davis. Competitive adsorption of Cu (II)-EDTA and Cd(II)-EDTA onto TiO₂. *Journal of Colloïde and Interface Science* (1999), 216, 77–85.
- [38] A. Scalfan, L. Palmisano, E. Davi. Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* (1991), 56(1), 113–123.
- [39] V. Brezova A. Blazkova. Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers. *Journal of Photochemistry Photobiology A: Chemistry* (1997), 109, 177–183.
- [40] Y. Ku, R.-M. Leu, K.-C. Lee. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water. Res.* (1996), 30, 2569–2578.

- [41] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley. A structural investigation of titanium dioxide Photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* (1991), 92(1), 178–190.
- [42] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports* (2003), 48(5-8), 53–229.
- [43] R. R. Bacsa, J. Kiwi. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid *Applied Catalysis B: Environmental* (1998), 16(1), 19–29.
- [44] D. S. Muggli, L. Ding. Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P-25 TiO₂ during oxidation of organics. *Applied Catalysis B: Environmental* (2001), 32(3), 181–194.
- [45] A. V. Vorontsov, A. A. Altynnikov, E. N. Savinov, E. N. Kurkin. Correlation of TiO₂ photocatalytic activity and diffuse reflectance spectra. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* (2001), 144(2-3), 193–196.
- [46] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat and H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst. *American Journal of Applied Sciences* (2005), 2(7), 1136–1140.
- [47] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu. Solvothermal preparation of TiO₂ / montmorillonite and photocatalytic activity. *Applied Clay Science* (2009), 43(2), 156–159.
- [48] B. Herbig, P. Lobmann. TiO₂ Photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition. *J. Photochem. Photobiol. A* (2004), 163, 359–365.
- [49] S.-C. Jung, B.-H. Kim, S.-J. Kim, N. Imaishi, Y.-I. Cho. Characterization of TiO₂ photocatalyst films deposited by CVD method and its photocatalytic activity. *Chem. Vap. Deposition* (2005), 11, 137–141.
- [50] C.-S. Kim, I.-M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.-C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.-H. Yoo, K.-S. Hong, J.-H. Park, H.S. Lee. Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO₂. *Mater. Sci. Eng C* (2007), 27, 1343–1346.
- [51] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J.V. Weber. Photocatalytic detoxification with TiO₂ supported on glass fibre by using artificial and natural light. *Catal. Today* (1999), 54, 291–296.
- [52] C. Sarantopoulos, A.N. Gleizes, F. Maury. Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO₂ thin films on glass microfibers. *Surf. Coat. Technol* (2007), 201, 9354–9358.
- [53] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J.-M. Herrmann, A. N. Gleizes, F. Maury. Microfibrous TiO₂ supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor

- infiltration for indoor air and waste water purification. *Appl. Catal. B.* (2009), 91, 225–233.
- [54] P. Fernandez-Ibanez, S. Malato and O. Enea. Photochemical reactor for solar decontamination of water. *Catalysis Today* (1999), 54, 329–339.
- [55] J. M. Hermann, J. Matos, J. Disdier, C. Guillard, J. Laine, S. Malato, J. Blanco. Solar photocatalytic degradation of 4-chlorophenol using the synergistic effect between titania and activated carbon in aqueous suspension. *Catalysis Today* (1999), 54, 255–265.
- [56] S. Nagaoka, Y. Hamasaki, S.-I. Ishihara, M. Nagata, K. Iio, C. Nagasawa, H. Ihara. Preparation of carbon/TiO₂ microsphere composites from cellulose/TiO₂ microsphere composites and their evaluation. *Journal of Molecular Catalysis A* (2001), 177, 255–263.
- [57] J. Feng, X. Hu, P.- L. Yue, H.-Y. Zhu, G.- Q. Lu. A novel laponite clay-based Fe nanocomposite and its photo-catalytic activity in photo-assisted degradation of Orange II. *Chemical Engineering Science* (2003), 58, 679–685.
- [58] P. Aranda, R. Kun, M. A Martin-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány and E. Ruiz-Hitzky. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater* (2008), 20, 84–91.
- [59] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, B. Mai, K.-E. O'Shea. Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts: Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209). *Catalysis Today* (2008), 139, 69–76.

Partie B: Argiles et minéraux argileux

I.B.1 Les argiles

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,... En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles, on s'est rendu compte que leurs propriétés de plasticité et d'adsorption sont imputables à la présence de particules fines de taille inférieure à 2 μm . Ainsi, on a défini la fraction argileuse fine comme étant la fraction formée de minéraux argileux de différentes natures et dont la taille des particules est inférieure à 2 μm . L'isolation de cette fraction de minéraux argileux nécessite la conjugaison de différentes attaques chimiques, décrites dans la partie expérimentale (chapitre II), permettant la purification de l'argile en procédant à l'élimination des phases associées susmentionnées.

I.B.2 Les minéraux argileux: de la nanostructure à la macrostructure

I.B.2.1 Structures cristallines

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème "phullon" issu du grec signifiant: qui a l'aspect de feuille). Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches:

- une couche tétraédrique dont chaque tétraèdre TO_4 est composé d'un atome central T coordonné à quatre atomes d'oxygène (trois dans le plan appelés basal (O_b) et un au sommet appelé apical) (Figure IB.1a) [1]. Chaque groupement TO_4 est lié aux tétraèdres voisins en partageant trois angles (les atomes d'oxygène O_b) pour former le long des directions cristallographiques (a,b) une figure hexagonale bidimensionnelle infinie. L'association de six

tétraèdres engendre une lacune hexagonale (Figure IB.1b) [1]. L'épaisseur de la couche tétraédrique est considérée être environ 3,4 Å [1].

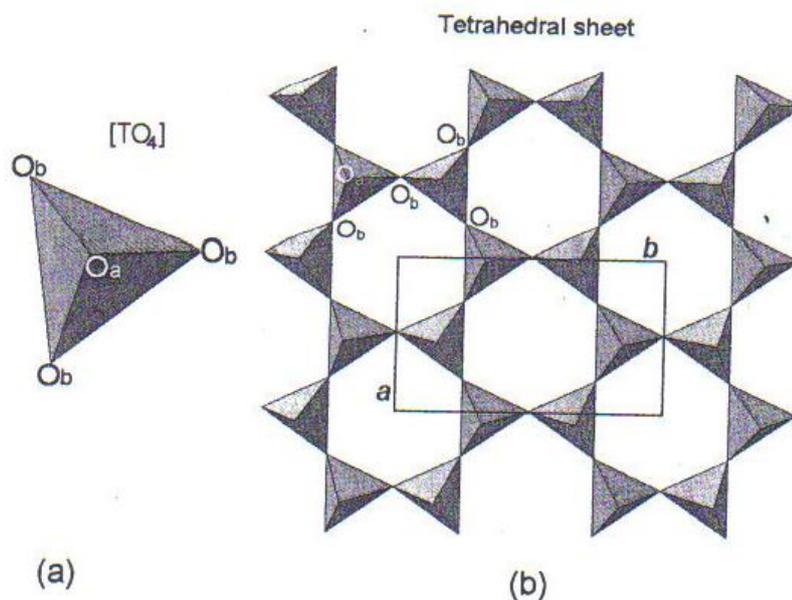


Figure IB.1 : (a) tétraèdre [TO₄]; (b) couche tétraédrique. O_a et O_b réfèrent respectivement les atomes oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules [1].

-Une couche octaédrique dont chaque octaèdre est constitué au centre d'un cation M entouré de six ligands (O, OH). Les octaèdres sont connectés entre eux en partageant des côtés pour former dans le plan (a,b) une couche de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale (Figure IB.2) [1]. La couche octaédrique est considérée être moins épaisse que la couche tétraédrique.

Les cations communs susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres sont: Si⁴⁺, Al³⁺ et Fe³⁺. Les cations octaédriques sont souvent Al³⁺, Fe³⁺, Mg²⁺ et Fe²⁺, mais d'autres cations, tels que Li⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, V³⁺, Cr³⁺ et Ti⁴⁺ sont aussi identifiés. Les octaèdres révèlent deux types différents de topologies selon la position du ligand OH: dans l'orientation cis, les ligands OH sont contigus tandis qu'ils sont opposés dans la conformation trans (Figure IB.2) [1].

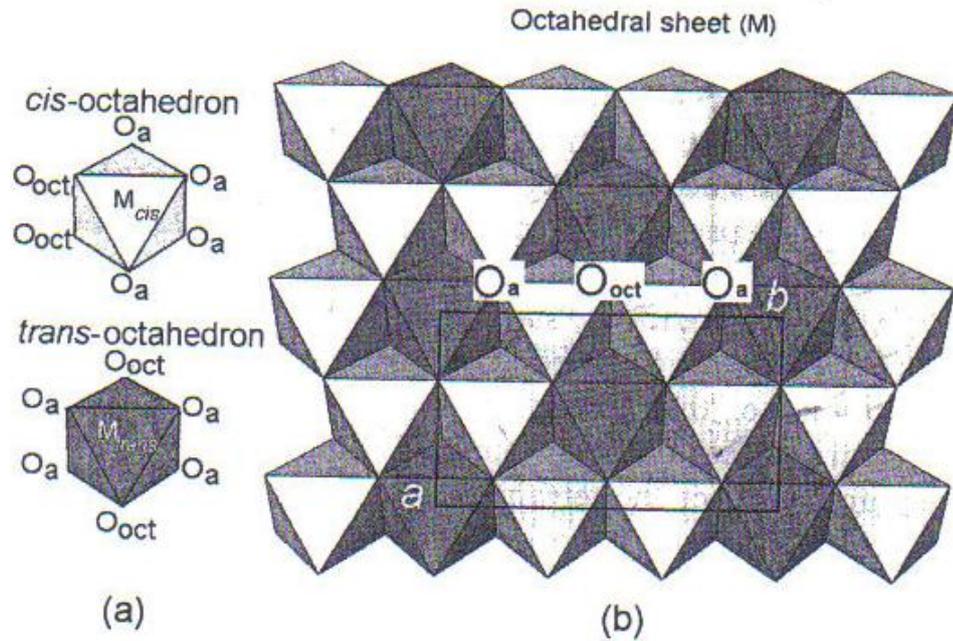


Figure IB.2 : (a) Orientation de O_{oct} (OH, F, Cl) dans cis-octaèdre et trans-octaèdre; (b) localisation de cis- et trans-sites dans la couche octaédrique. O_a et O_b réfèrent respectivement les atomes d'oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules [1].

Le feuillet est formé par l'empilement selon la direction (c) des couches tétraédrique et octaédrique (Figure IB.3) [1]. Les oxygènes apicaux (O_a) de tous les tétraèdres pointent dans le même sens de sorte à connecter les couches tétraédrique et octaédrique en formant un plan commun avec des sites octaédriques anioniques O_{oct} ($O_{oct} = OH, F, Cl, O$). Les anions O_{oct} se localisent à proximité du centre de la lacune tétraédrique hexagonale, mais n'appartiennent pas aux tétraèdres. Le feuillet est la répétition horizontale de mailles dans les directions X et Y. L'association des feuillets définit la particule dont l'allure, dépendante de la nature du minéral argileux, peut se présenter sous la forme de lattes, de fibres ou de plaquettes (Figure IB.4) [2].

L'espace inter-feuillets, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par H_2O ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux dont l'origine sera expliquée par la suite (paragraphe IB-2-2-2).

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et est notée d_{001} . La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion

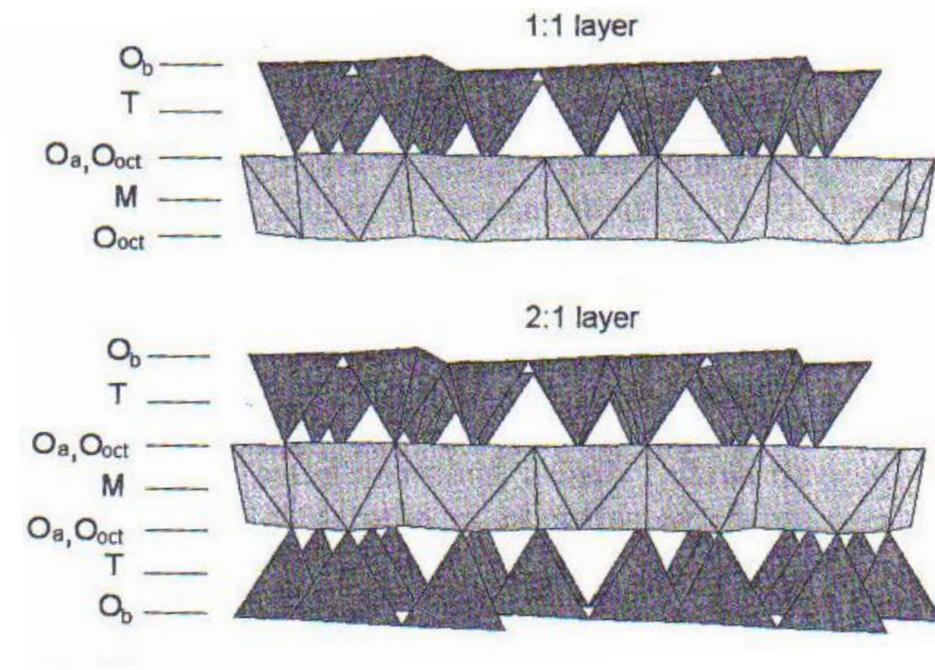


Figure IB.3 : le modèle présente la structure de feuillet 1:1 et 2:1. Oa, Ob et Ooct réfèrent respectivement tétraédrique basal, tétraédrique apical et octaédrique en position anionique. M et T indiquent respectivement le cation octaédrique et tétraédrique [1].

basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d_{001}\sin(\theta)$$

Avec θ : angle de diffraction

λ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

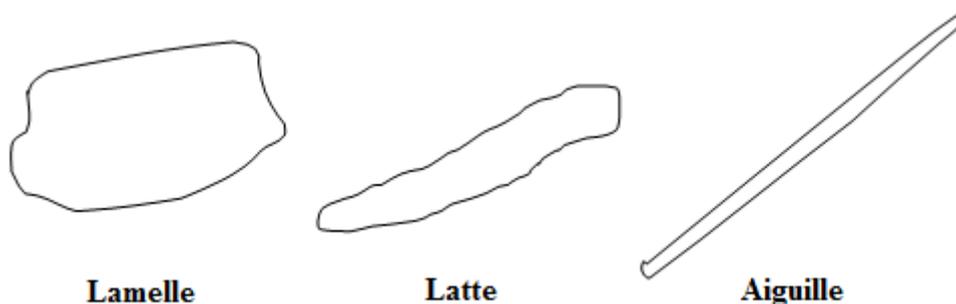


Figure IB.4: Allures typiques des particules de minéraux argileux [2]

I.B.2.2. Organisation texturale des phyllosilicates

I.B.2.2.1. Organisation multi-échelle de la phase solide

En plus du feuillet, la phase solide du minéral argileux peut-être décrite, à une échelle plus élevée, à partir de deux autres unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : la particule et l'agrégat (Figure IB.5) [3].

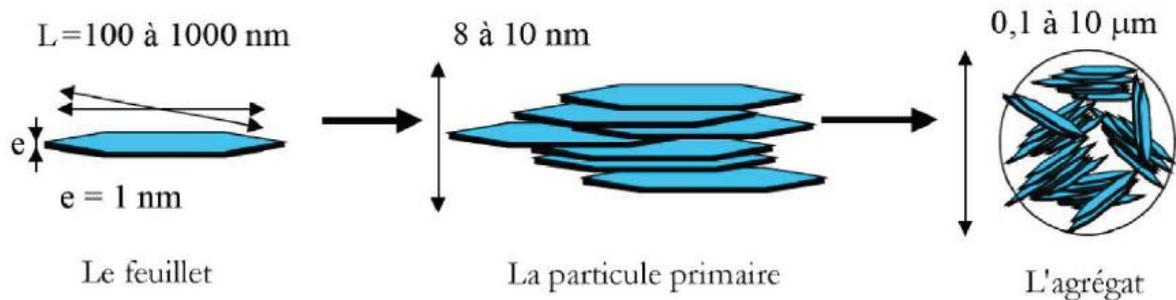


Figure IB.5: Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite) [2].

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets identiques empilés et parallèles à leurs plan de base, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaires et les feuillets [4]. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante.

Par ailleurs, l'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns [5].

I.B.2.2.2. Surface spécifique

La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Figure IB.6) [2]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure IB.7) [6].

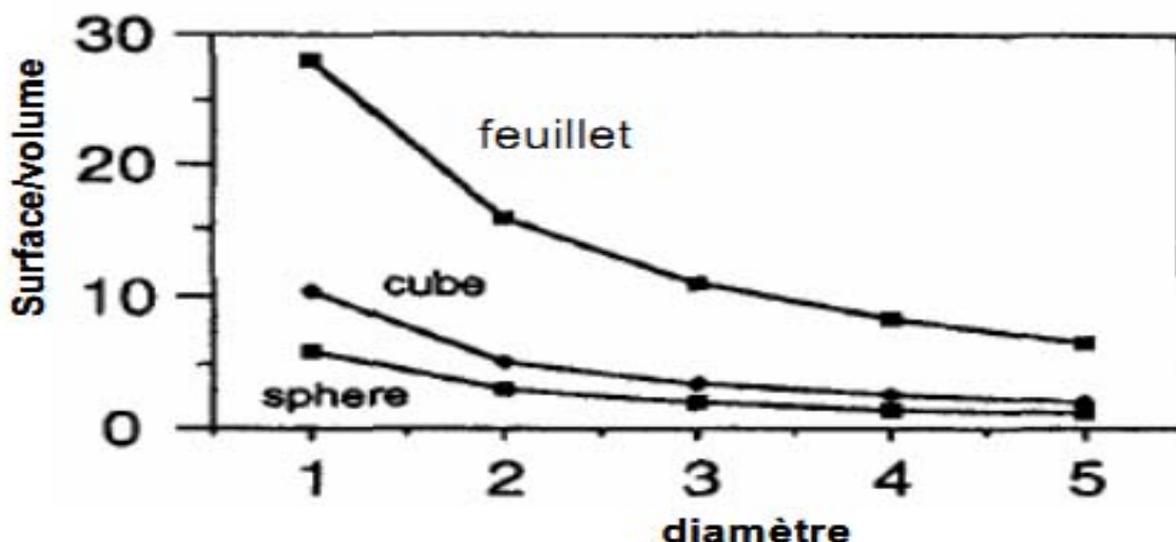


Figure IB.6 : Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [2]

Les méthodes les plus couramment utilisées, pour la détermination de la surface spécifique d'une argile, reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse d'argile jusqu'à saturation. La surface spécifique d'un phyllosilicate peut alors être déterminée via la détermination de la quantité de réactif introduit. Néanmoins, la détermination de la surface spécifique réclame l'utilisation d'un réactif capable de développer des interactions spécifiques avec la surface du minéral étudié afin de recouvrir

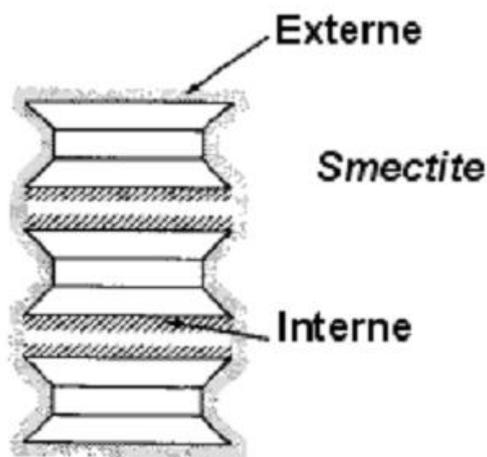
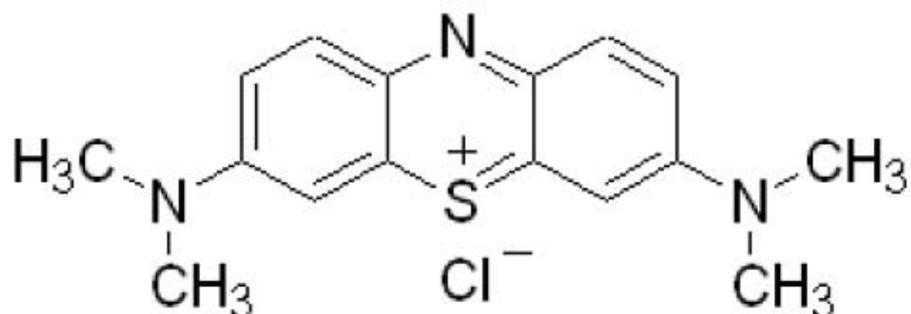


Figure IB.7 : Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe [6].

toute sa surface et en particulier, ses surfaces internes. Le bleu de méthylène, dont la formule chimique est donnée ci-dessous, est un colorant organique cationique fréquemment utilisé

pour la détermination de la surface spécifique des argiles. Les interactions électrostatiques entre les électrons π des cycles aromatiques et le feuillet du minéral argileux chargé négativement lui permettent de recouvrir parfaitement la surface [7].



La surface spécifique est donnée par le point où toutes les molécules du bleu de méthylène sont adsorbées et forment une couche monomoléculaire à la surface des feuillets. Le calcul de la surface spécifique est ensuite réalisé par correspondance entre la quantité adsorbée et la surface d'une molécule du bleu de méthylène évaluée à $1,30 \text{ nm}^2$, soit $7,829 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{mol}$ [8].

L'éthylène glycol ($\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$) est également souvent utilisé, l'interaction de cette molécule avec les feuillets du minéral argileux passe par l'établissement de liaisons hydrogène entre la molécule sonde et les atomes d'oxygène de surface [9].

Par ailleurs, la méthode la plus utilisée traditionnellement pour la mesure de la surface spécifique est la méthode *Brunnauer, Emmett et Teller (BET)*. Elle est basée sur l'adsorption d'un gaz à sa température de liquéfaction. Pratiquement, l'azote et le krypton sont les gaz les plus couramment utilisés car aucune interaction spécifique n'intervient dans leur mécanisme d'adsorption ; ils ne diffèrent dans leur utilisation que par les tailles des pores qu'ils sont susceptibles de déceler.

Cette méthode conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates [9] comme l'illustre le tableau I-1 [6]. Il importe de noter à cet égard que c'est la famille des smectites qui développe une surface spécifique la plus élevée par comparaison aux autres classes de minéraux argileux.

Tableau I.1 : Comparaison de la surface spécifique des smectites par rapport à celles d'autres familles argileuses [6]

Argile	Surface spécifique (m ² /g)		
	Interne	Externe	Totale
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	< 1	750
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15
Illite	5	25	30

I.B.2.2.3. Organisation des espaces poreux

La granulométrie du matériau argileux et le type d'association des feuillets, des particules et des agrégats aboutit à l'apparition de différents types d'espaces poreux (Figure IB.8) [10]. On distingue alors trois types de porosité :

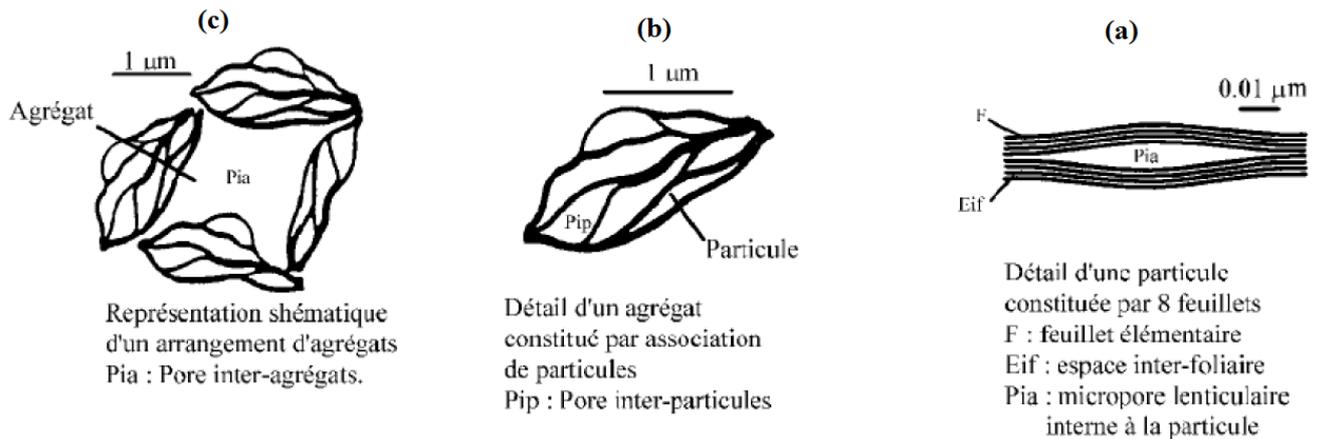


Figure IB-8: Les différents types d'espaces poreux [10].

- La porosité intraparticulaire correspond au vide créé suite à une variation dans un empilement non cohérent des feuillets formant une particule primaire. (Figure IB.8-a). Cette porosité est due à l'empilement turbostratique des feuillets des argiles gonflantes.

- La porosité inter-particulaire correspond au vide entre les particules primaires formant un agrégat. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées [11]. Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm [12] (Figure IB.8-b).

- La porosité inter-agrégats est analogue à la porosité inter-particulaire : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-

agrégat est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres (Figure IB.8-c).

I.B.2.3 Classification des minéraux argileux

Les différentes classes des minéraux argileux ont été établies selon les critères suivants [1, 13].

I.B.2.3.1 Epaisseur du feuillet

Selon le nombre de couches tétraédriques et octaédriques composant le feuillet, on distingue trois principaux groupes de minéraux argileux (Figure IB-9):

- Les minéraux 1/1 à une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): T-O. La maille élémentaire se compose de six sites octaédriques (4 sites orientés cis et deux orientés

trans). L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å. Les types de minéraux argileux appartenant à cette famille sont: la kaolinite, la dickite et la nacrite qui se différencient par la structure cristalline. L'espace interfoliaire de cette classe de minéraux argileux est vide, par conséquent leur cohésion des couches élémentaires est assurée par les forces (assez faibles) de Van der Waals et des liaisons hydrogène entravant l'insertion de toute espèce chimique. Les argiles riches en ce type de minéraux, en l'occurrence la kaolinite, sont dites argiles de feu (fire clays) et utiles dans le domaine de la poterie cuite, de la céramique,... Leur formule structurale est pratiquement invariable et elle est de type: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

- Les minéraux 2/1 à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques: T-O-T. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve à titre d'exemples les smectites, les vermiculites, les illites,... Il existe un cas particulier dans cette famille de minéraux argileux qui est celui des minéraux fibreux. Dans ce cas, la structure est de type 2/1; seulement la couche octaédrique n'est pas continue et engendre des pseudo-feuillets, comme c'est expliqué plus en détail ci-après (paragraphe).

- Les minéraux 2/1/1 (ou TOTO) à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites.

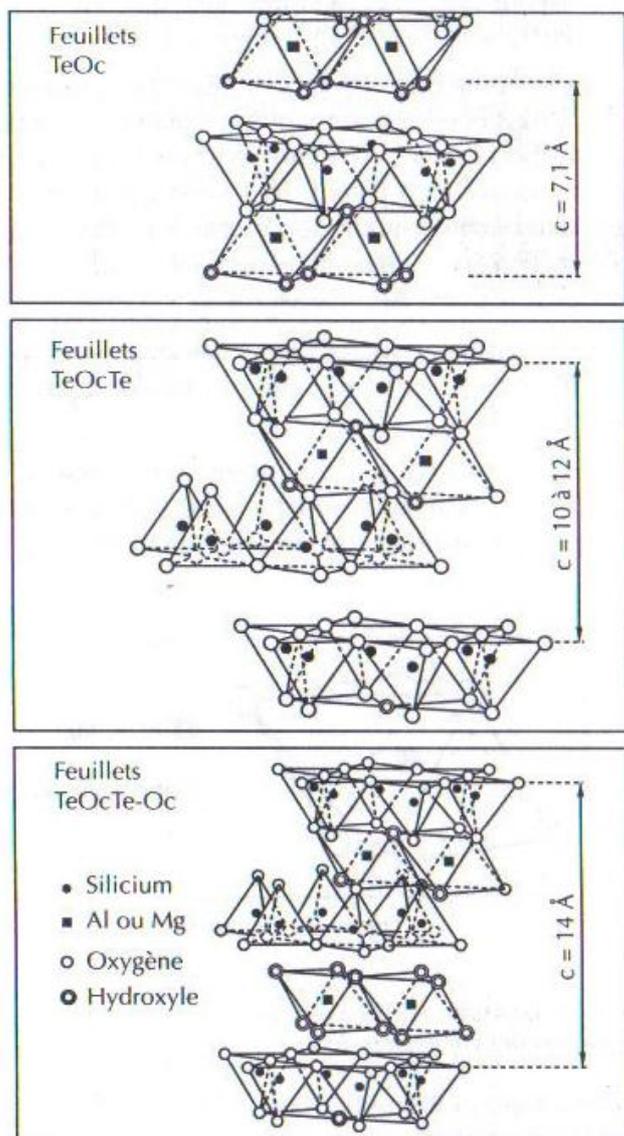


Figure IB.9: Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates.

I.B.2.3.2 Charge globale du feuillet

a) Charge structurale permanente

Le feuillet du minéral argileux, résultant de l'empilement de couches tétraédriques et octaédriques, n'est électriquement neutre que si [1]:

- tous les tétraèdres de la couche tétraédrique sont occupés par les cations Si^{4+} ;

- la couche octaédrique contient soit **deux cations trivalents** dans deux sites octaédriques (généralement Al^{3+} ou Fe^{3+}) avec une lacune (\square) dans le troisième octaèdre [$\text{R}_2^{3+}(\text{OH})_6$] soit **trois cations divalents** (généralement Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}) occupant les trois sites octaédriques disponibles [$\text{R}_3^{2+}(\text{OH})_6$].

Or, il se trouve que des substitutions des cations Si^{4+} dans les sites tétraédriques par des cations de valence inférieure (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...) ou des cations Al^{3+} ou Mg^{2+} dans les sites octaédriques par des cations de degré d'oxydation inférieur engendrent un excès de charges négatives du feuillet (Figure IB.10). Cette charge négative, dépendant de la composition chimique du minéral argileux, est structurale, permanente et caractéristique de celui-ci. Ainsi,

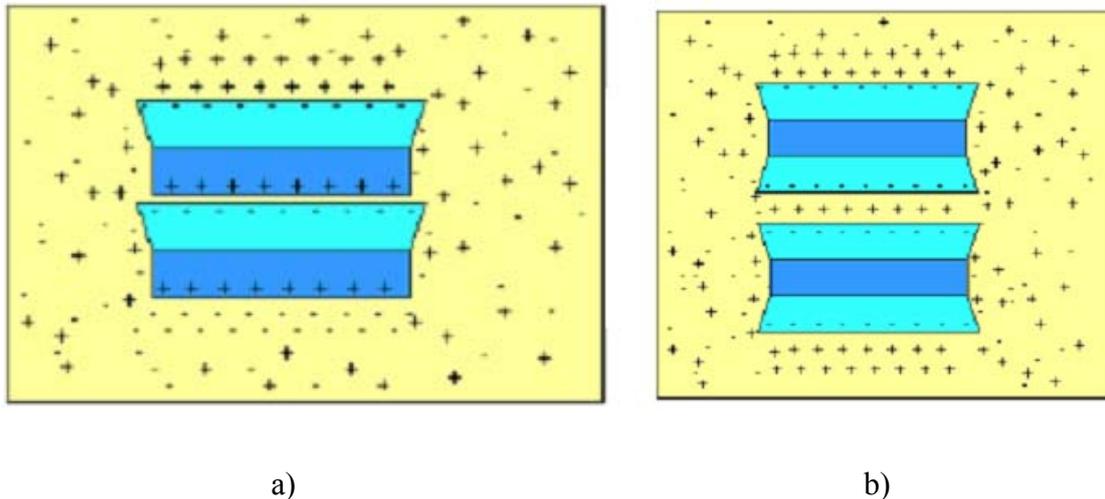


Figure IB.10: Distribution des ions à la surface des particules de a) phyllosilicates 1:1 et b) phyllosilicates 2:1 [24].

comme l'illustre le tableau IB-2 [14, 15], la charge du feuillet est quasiment nulle dans les phyllosilicates de type 1/1 du fait de l'absence de substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques. En revanche, La variation de cette charge est connue pour être la caractéristique la plus importante des phyllosilicates de type 2/1. En vue d'assurer l'électroneutralité de la structure totale du minéral argileux, cette charge négative est compensée par des cations alcalins ou alcalino-terreux occupant l'espace interfoliaire. Ces cations peuvent être échangés contre d'autres cations. Le nombre de cations monovalents ou équivalents qu'il est possible de substituer aux cations échangeables pour compenser la

charge électrique de 100g de minéral calciné à 1000°C définit sa capacité d'échange cationique interne. Ainsi, Bergaya et Lagaly [16] très récemment ont défini le minéral argileux comme étant un sel formé d'un macroanion (feuillelet) et de cations interfoliaires. Cette charge négative se localise sur les surfaces basales externes et internes (plan basal des couches tétraédriques dans les phyllosilicates 2/1 par exemple) à proximité des cations interfoliaires. De ce fait, cette charge est portée par les groupes –O-Si-O- et est donc indépendante des conditions du milieu (pH par exemple) (Figure IB-11) [17].

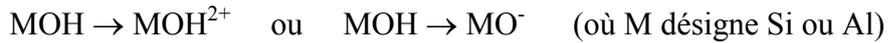
b) Charge de bords

Il existe un autre mécanisme de charge des feuillelets de minéraux argileux. En effet, aux bordures d'un feuillelet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique

Tableau IB-2: Classification des minéraux argileux selon la charge globale du feuillelet et de la composition de sa couche octaédrique [14, 15].

Feuillelet	Charge par maille	dioctaédriques	trioctaédriques
1 : 1	0	Kaolinite $(Si_4)(Al_4)O_{10}(OH)_8$	Antigorite $(Si_4)(Mg_3)O_{10}(OH)_8$
	0		Berthierines $(Si_{4-x}Al_x)(Mg_{6-2x}M^{3+}_x)O_{10}(OH)_8$
	0	Pyrophyllite $(Al_4)(Si_8)O_{20}(OH)_4$	Talc $(Si_8)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
2 : 1		SMECTITES	
	0,4 à 1,2	Montmorillonite $M^+_y(Si_8)(Al_{4-y}Mg_y)O_{20}(OH)_4$	Hectorite – Stevensite $M^+_x(Si_8)(Mg_{6-y}Li_y)O_{20}(OH)_4$
		Beidellite / $M^+_x(Si_{8-x}Al_x)(Al_4Fe_4)O_{20}(OH)_4$	Saponite $M^+_x(Si_{8-x}Al_x)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
	1,2 à 1,8	Illites $K^{x+y}(Si_{8-x}Al_x)(Al_{4-y}M^{2+}_y)O_{20}(OH)_4$	Vermiculites $M^{x+y}(Si_{8-x}Al_x)(Mg_{6-y}M^{3+}_y)O_{20}(OH)_4$
		MICAS	
	2	Muscovite $K^+_2(Si_6Al_2)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	Phlogopite $K^+_2(Si_6Al_2)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$
4	Margarite $Ca^{2+}_2(Si_4Al_4)(Al_4)O_{20}(OH)_4$	Clintonite $Ca^{2+}_2(Si_4Al_4)(Mg_6)O_{20}(OH)_4$	

d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) (Figure IB.11) qui en fonction du pH peuvent capter ou libérer des protons selon les réactions chimiques suivantes [17]:



De ce fait, suivant les conditions du milieu (acide ou basique), les bords des feuillets peuvent acquérir une charge négative, positive ou nulle (appelée Point isoélectrique (PIE) ou Point de Charge Nulle (PCN)) (Figure IB.12). Pour des valeurs de pH inférieures au PCN, le solide présente une capacité d'échange anionique de bord. En revanche, au dessus du PCN, le solide manifeste une capacité d'échange cationique de bord.

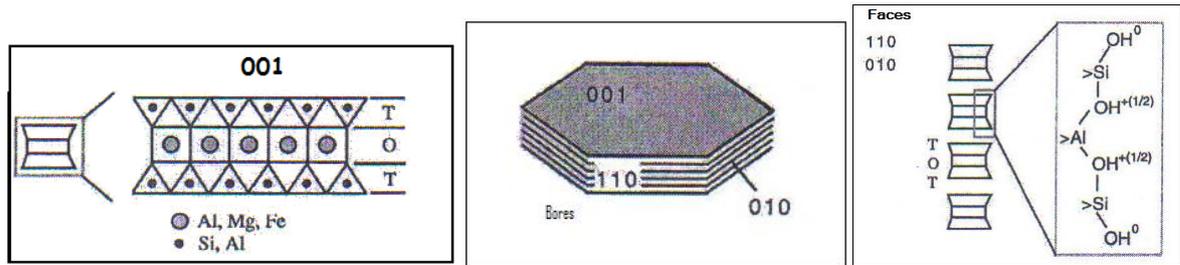


Figure IB.11: Représentation schématisée de la charge basal (001) et la charge de bord (110) et (010) des smectites [17].

I.B.2.3.3 Composition de la couche octaédrique

Au sein de la même famille, les minéraux argileux diffèrent suivant la composition et l'occupation des sites de la couche octaédrique. Les trois octaèdres constituant la demi-maille élémentaire de la structure des minéraux argileux présentent une charge négative égale à -6. Si ces trois sites octaédriques sont tous occupés, soit avec 3 cations divalents, en l'occurrence Mg^{2+} , le minéral argileux est dit trioctaédrique. En revanche, si seulement deux parmi ces trois sites octaédriques sont occupés avec des ions trivalents comme par exemple Al^{3+} , le minéral argileux est dit dioctaédrique (Tableau IB-2).

Pour identifier le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique du minéral argileux, on procède à l'analyse par diffraction des rayons X dans le domaine angulaire $[59^\circ\text{-}64^\circ]$ en 2θ correspondant à la réflexion du plan réticulaire (060) à partir de l'équation ci-dessous [18]:

$$b \text{ (Å)} = d_{060} \text{ (Å)} \times 6$$

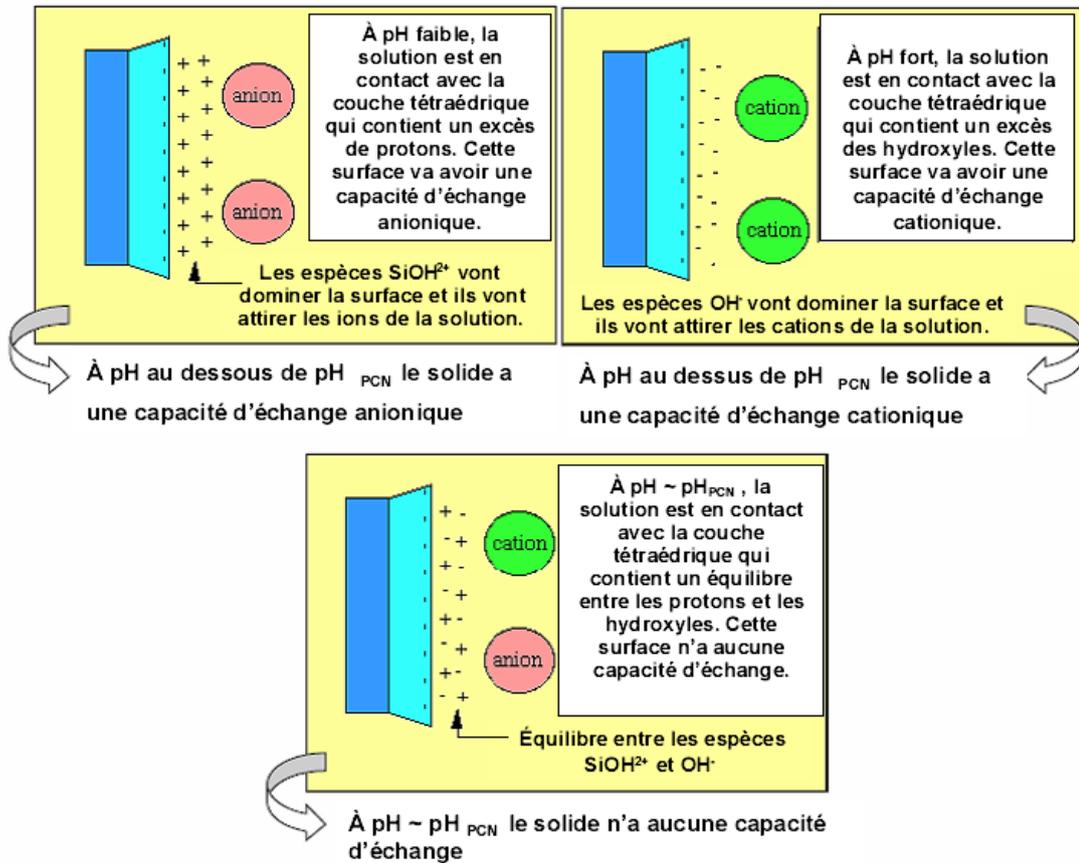


Figure IB.12: Influence du pH sur la charge de surface de bords de particules de minéraux argileux [24].

Les minéraux argileux, présentant une valeur du paramètre b inférieure à $9,12 \text{ \AA}$, sont dits diocatédriques. En revanche, ceux dont le paramètre b est supérieur à $9,12$ identifiés comme étant trioctaédriques.

Dans le cadre de cette étude, les deux familles de minéraux argileux considérées sont les minéraux fibreux et les smectites.

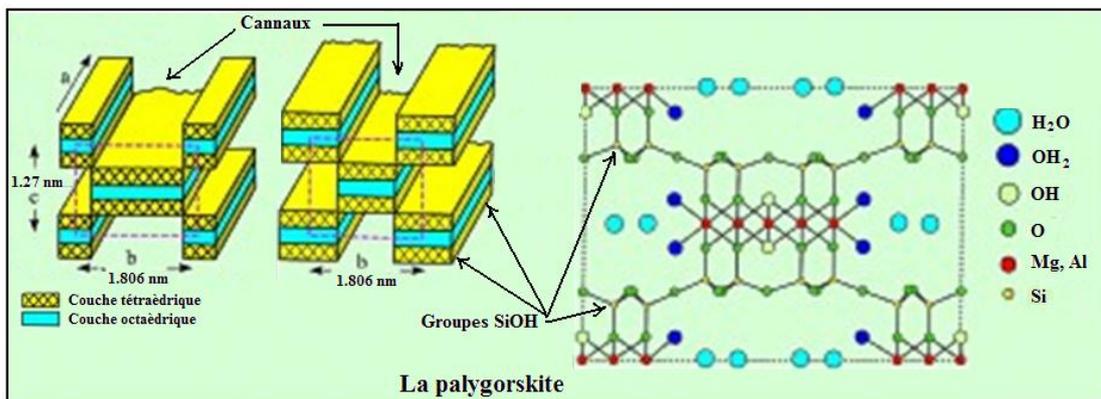
I.B.3. Les argiles fibreuses

La structure des minéraux fibreux se présente sous la forme dite en pseudo-feuillets ou en briques creuses (Figure IB.13). Leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet selon l'axe b . Ce pseudo-feuillet est constitué de plans continus d'oxygène. Dans ces plans, les oxygènes sont aux sommets d'un hexagone plus ou moins régulier. Entre deux plans continus d'oxygène, on trouve deux plans discontinus formés d'oxygène et

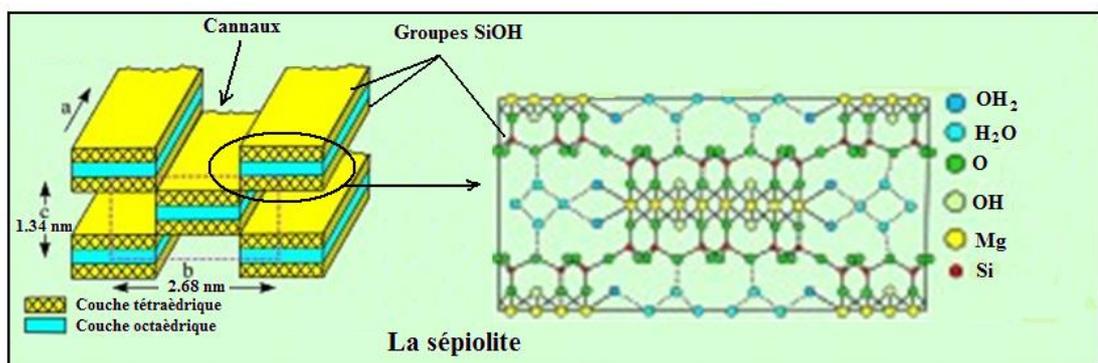
d'hydroxyle. L'empilement des deux plans discontinus forme des octaèdres enchevêtrés créant ainsi un ruban. Cette rupture donne naissance à des lacunes qui forment des canaux structuraux entre des rubans. Les oxygènes du plan continu forment la base du tétraèdre dont la pointe est constituée par un oxygène du ruban. Au niveau de la transition entre deux rubans voisins, on assiste à une inversion de l'orientation des tétraèdres SiO_4 . La largeur de ces rubans est caractéristique de chaque minéral de cette famille. On distingue deux types de minéraux argileux fibreux:

- la palygorskite (appelée aussi attapulgite) dans laquelle l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à cinq octaèdres (Figure IB.13a). Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.

- la sépiolite au sein de laquelle l'empilement des deux plans discontinus fait apparaître un ruban à huit octaèdres (Figure IB.13b). Les particules ont la forme de fibres flexibles.



a)



b)

Figure IB.13: Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux: a) palygorskite et b) sépiolite montrant des rubans formés de pseudo-feuillets 2:1 (ou TOT) de deux couches tétraédriques (T) prenant en sandwich une couche octaédrique (O). Les rubans sont connectés par les oxygènes apicaux des couches tétraédriques.

La palygorskite est riche en Mg et Al; sa formule idéale se présente comme $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Al}_2\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. En revanche, la sépiolite est purement magnésienne; sa formule idéale est $\text{Si}_6\text{Mg}_4\text{O}_{15}(\text{OH})_2,6\text{H}_2\text{O}$.

Les substitutions isomorphiques de Si par Al dans les couches tétraédriques de ces minéraux fibreux sont limitées. Al et Fe se substituent à Mg dans la couche octaédrique notamment dans la palygorskite. Pour une palygorskite à caractère dioctaédrique prédominant, les ions Mg^{2+} tendent à occuper les sites de bords (M_3) tandis que les ions Al^{3+} , relativement plus petits, et éventuellement les ions Fe^{3+} , occupent les sites intérieurs (M_2) tandis que les sites M_1 restent vacants (Figure IB.14) [28, 29]. Par ailleurs, pour des palygorskites à caractère mixte di-trioctaédrique, Suarez et Garcia-Romero [30] proposent que les ions Al^{3+} et Fe^{3+} peuvent occuper les sites M_2 alors que les ions Mg^{2+} peuvent exister dans tous les sites M_1 , M_2 et M_3 . Une faible teneur de cations échangeables Ca^{2+} et Mg^{2+} ainsi que des quantités variables d'eau zéolitique sont contenues dans les canaux rectangulaires. En plus de l'eau zéolitique, des molécules d'eau liées se localisent aux bords des rubans, complétant la coordination des cations octaédriques Mg.

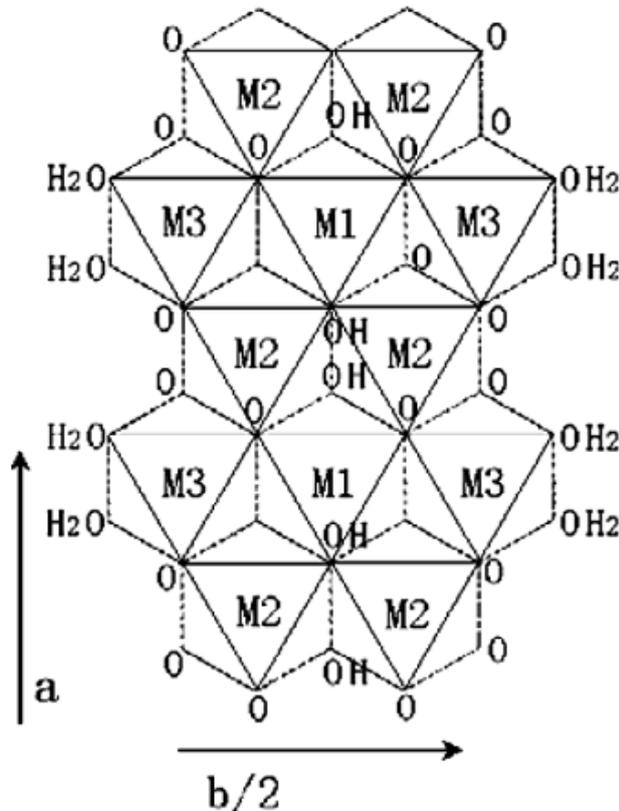


Figure IB.14: Structure du ruban octaédrique avec des sites M_1 (trans), M_2 (Cis) et M_3 (Cis) dans une palygorskite [28].

Il résulte de la discontinuité des couches tétraédriques de Si dans ces minéraux fibreux la présence notable de groupes silanols SiOH sur les surfaces externes des particules. Ces groupes silanols sont localisés sur les bords des canaux.

I.B.4. Les smectites

I.B.4.1 Structures

Comme il a été évoqué ci-dessus, les smectites sont des phyllosilicates de type 2/1, constituées de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Les minéraux smectites diffèrent selon que les substitutions isomorphiques sont prédominantes dans les couches tétraédriques et/ou octaédriques ainsi que selon la composition chimique de leurs couches octaédriques, autrement dit suivant que si le minéral est dioctaédrique ou trioctaédrique.

Le tableau IB-3 reporte la classification des différents minéraux argileux formant la classe des smectites.

Tableau IB-1 : Les différents types de smectites [18].

Substitutions tétraédriques		Substitutions croissantes	
		Pas de substitutions	Substitutions
Substitutions Octaédriques			$Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$ $Si^{4+} \leftrightarrow \begin{matrix} Al^{3+} \\ Fe^{3+} \end{matrix}$
SUBSTITUTIONS CROISSANTES	Pas de substitution	SMECTITES DIOCTAEDRIQUES	
	$Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$	MONTMORILLONITES	Pôles beidellites s.s. Pôles nontronite s.s.
	$Fe^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$		BEIDELLITES s.l. NONTRONITES s.l.
	Pas de substitution	SMECTITES TRIOCTAEDRIQUES	
	$Mg^{2+} \leftrightarrow \square$	STEVENSITES	SAPONITE
	$Mg^{2+} \leftrightarrow \begin{matrix} Al^{3+} \\ Fe^{2+} \end{matrix}$		
$Mg^{2+} \leftrightarrow Li^+$	HECTORITE		

Les smectites trioctaédriques correspondent aux saponites ou aux stévensites dont la couche octaédrique contient essentiellement Mg^{2+} . Les substitutions sont alors

majoritairement tétraédriques : Si^{4+} remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} dans la saponite et négligeables dans la stévensite.

Les smectites dioctaédriques sont les beidellites, les nontronites et les montmorillonites. Dans l'idéal, les beidellites et les nontronites ont un déficit de charge tétraédrique comme les saponites (Si^{4+} substitué par Al^{3+}), alors que les montmorillonites ont un déficit de charge octaédrique (Al^{3+} substitué par Mg^{2+} essentiellement). En fait, les smectites dioctaédriques possèdent le plus souvent à la fois des déficits de charges tétraédriques et octaédriques et c'est cette tendance qui les classe parmi les montmorillonites ou les beidellites. Les nontronites sont des beidellites contenant du fer dans la couche octaédrique et éventuellement dans la couche tétraédrique. La montmorillonite est la smectite la plus connue et la plus étudiée; sa structure est schématisée sur la figure IB.15.

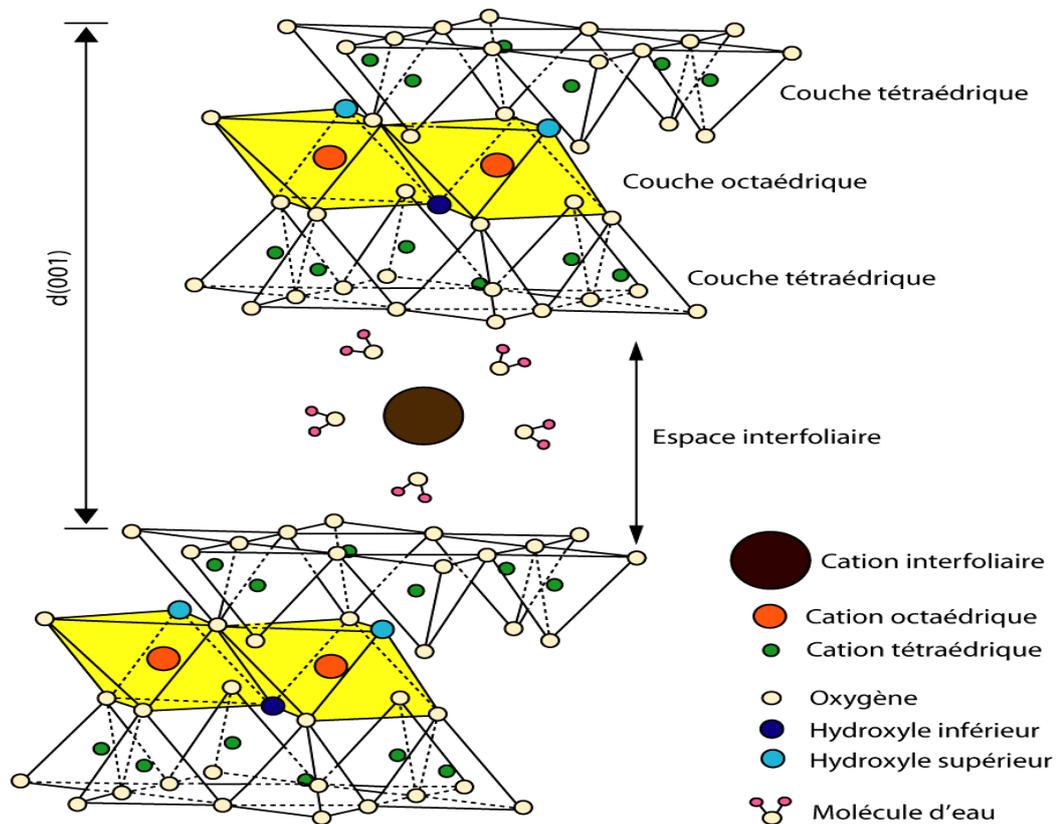


Figure IB-15: Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [19].

Par ailleurs, la couche interfoliaire est également de nature variable (cations mono ou divalents avec 1 ou 2 couches d'eau). Les cations qui assurent la compensation du déficit de charge du feuillet T.O.T. sont principalement Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ [5]. Ils se localisent en général au-dessus du centre des cavités hexagonales de la couche tétraédrique, à des cotes

variables en fonction de leur taille, de leur sphère d'hydratation et du déficit de charges du feuillet [1]. L'échange de ces cations interfoliaires représente environ 80% de la capacité globale d'une smectite tandis que la fixation des cations par les groupes de bords ne représente que 20% de cette capacité [20]. En raison de la valeur modérée de la charge des smectites (0.4) par rapport à celle des vermiculites (0.6) [18] par exemple, les cations interfoliaires sont moins abondants dans les smectites, ce qui limite d'autant la quantité des liaisons entre leurs feuillets T.O.T, et leur confère une aptitude au gonflement décrit plus exhaustivement ci-après. Des molécules d'eau sont ainsi susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire et le degré d'hydratation dépend de la nature du cation interfoliaire et de l'humidité relative. Il est possible d'augmenter la distance basale des smectites en remplaçant l'eau de l'espace interfoliaire par un composé organique. Le plus utilisé est l'éthylène glycol car il confère aux smectites une distance basale de 1,7 nm environ, quelle que soit la nature du cation interfoliaire.

I.B.4.2 Hydratation des smectites et gonflement cristallin

Les minéraux argileux sont généralement caractérisés, à des degrés différents suivant la nature de la famille, par leur capacité d'adsorption d'eau. Cette eau existe sous multiples formes: adsorbée sur les surfaces externes ou associée aux cations interfoliaires ou cristalline sous forme d'hydroxyle (OH) dont l'élimination se fait par déhydroxylation (Figure IB.16) [2]. Le gonflement cristallin correspond à la pénétration des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire et à la formation d'états hydratés existant sur des domaines précis de pression relative. A l'état sec, la cohésion des empilements des feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de Van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations. En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de rompre cet équilibre en provoquant l'écartement des feuillets et de pénétrer dans l'espace interlamellaire. La figure IB.17 schématise les différentes morphologies des smectites hydratées.

Cette ouverture des espaces lamellaires dépend fortement de la cohésion entre les feuillets qui est à son tour influencée à la fois par la localisation et la densité de charges, la taille et la valence des cations compensateurs [21,22]. Ceci explique les comportements très variés des minéraux argileux vis-à-vis de l'eau. Ainsi, à l'aide de la diffraction des rayons X, on définit classiquement pour les smectites, des distances basales d_{001} comprise entre ~0,96 et 1,01 nm dans le cas de la prédominance des feuillets déshydratés, voisine de 1,23-1,27 nm

pour les feuillets monohydratés ou « monocouches », proche de ~1,51-1,58 nm pour les feuillets bi-hydratés ou « bicouches », autour de ~1,80-1,85 nm pour les feuillets ayant trois couches de molécules d'eau et jusqu'à ~2,16 nm pour les feuillets ayant quatre couches de molécules d'eau.

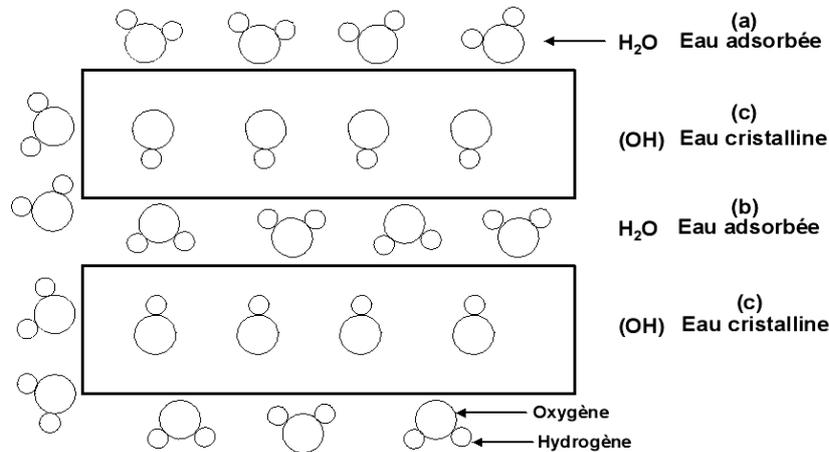


Figure IB.16: Localisation de l'eau dans les particules argileuses, (a) molécules d'eau adsorbées sur la surface d'argile, (b) molécules d'eau associées avec les cations dans l'espace interfoliaire, (c) eau cristalline sous forme d'hydroxyle qui par deshydroxylation forme des molécules d'eau [2].

I.B.4.3. Théorie de la double couche

Comme il a été mentionné ci-dessus (paragraphe I.B.2.2.2), les feuillets des minéraux argileux sont chargés négativement, et les ions compensateurs hydratés sont attirés par la surface négative des feuillets (Figures IB.10 et IB.12). D'après Israelachviri [25], la distribution des cations à la surface des particules argileuses, pour rétablir l'électroneutralité au voisinage de celle-ci, est modélisée par la théorie de la double couche. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les interactions entre la surface des argiles, les cations interfoliaires, l'eau interfoliaire et les solutions environnantes [23, 25]. Parmi ces modèles, on cite le modèle dit de Stern [23,25] dans lequel la double couche électrique de la particule argileuse en suspension est formée d'une couche de cations immobiles liés à la surface, appelée couche compacte ou de Stern, et une couche de cations mobiles au voisinage de la surface appelée couche diffuse (Figure IB.18). La limite entre la couche de Stern et la couche diffuse est appelée plan d'Helmutz ou plan de cisaillement [23]. La concentration en ions positifs est donc importante au voisinage de la surface de la particule et décroît

progressivement lorsqu'on s'éloigne de celle-ci. Au voisinage de la surface, il y a également un déficit en anions repoussés de la surface par les forces électrostatiques. Cette différence de concentration entre anions et cations crée un potentiel électrique. La figure IB.18 présente, en

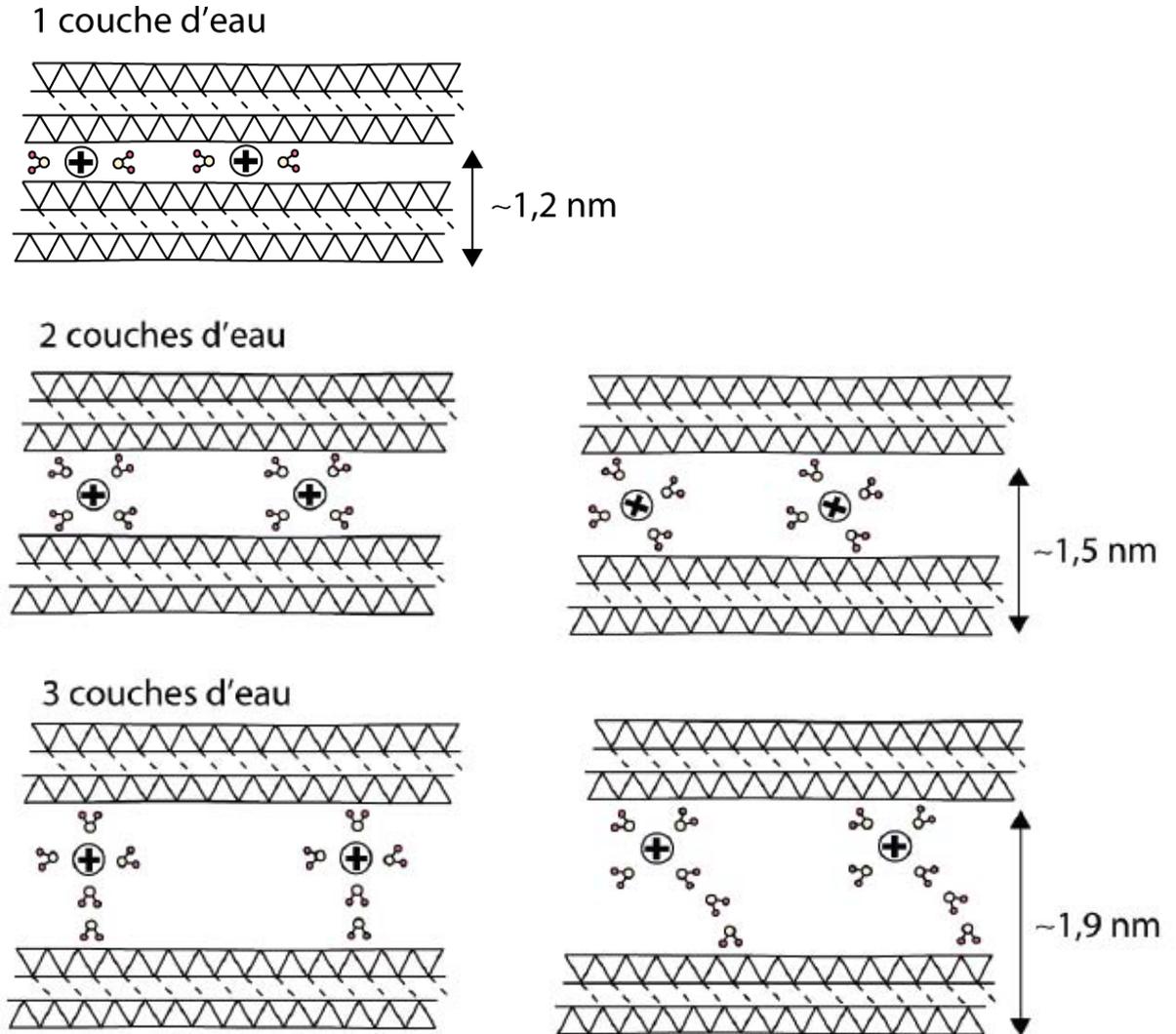


Figure IB.17: Schématisation de l'hydratation des argiles au niveau de l'espace interfoliaire de 1 à 3 couches d'eau [19].

plus de l'évolution de la concentration en ions, celle du potentiel électrique en fonction de la distance à la surface de la particule.

Le potentiel électrique vaut Ψ_0 à la surface de la particule et décroît linéairement dans la couche de Stern. La valeur du potentiel au plan d'Helmholtz est le potentiel ζ (potentiel Zêta). C'est la seule valeur accessible expérimentalement selon la théorie de Gouy Chapman à partir de l'équation IB-1:

$$\Psi_x = \zeta \exp[-\kappa(x)] \quad (\text{IB-1})$$

Avec :

Ψ_x : Valeur du potentiel à une distance x du plan d'Helmutz

ζ : Valeur du potentiel au plan d'Helmutz correspond au potentiel zéta

κ^{-1} : Epaisseur de la double couche électrique ou longueur de Debye

A une distance infinie du feuillet, le potentiel s'annule puisque l'électroneutralité est respectée dans la solution. Par ailleurs, l'épaisseur de la double couche électrique est régie principalement par la concentration en électrolyte de la solution et par la valence des ions

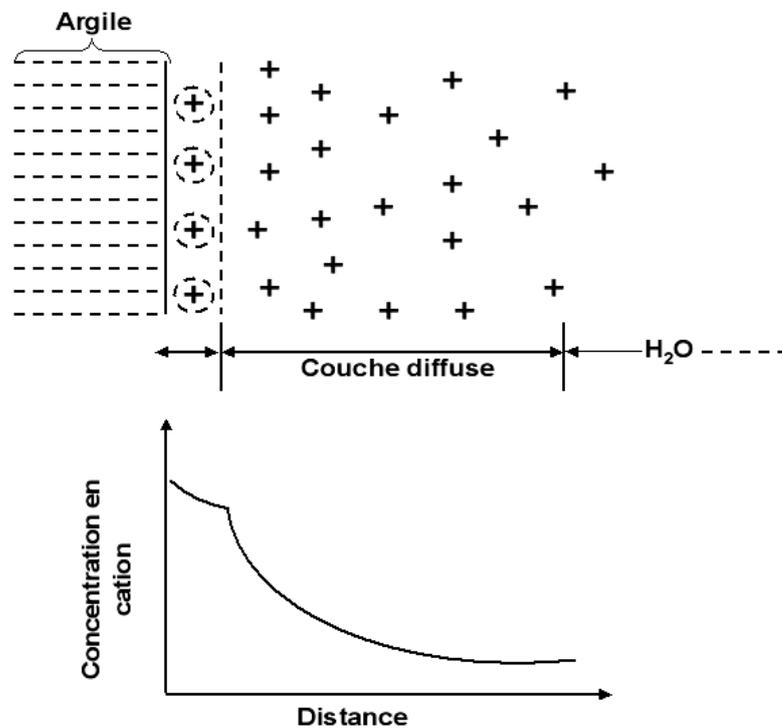


Figure I.18 : Représentation schématique de la double couche électrique l'évolution de la distribution des cations et celle du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule [6].

présents. Plus la force ionique est élevée, plus la double couche est comprimée [23]. Cette double couche offre aux particules argileuses leur stabilité en dégageant un effet répulsif lorsque deux particules s'approchent l'une de l'autre. On comprend donc que l'augmentation de la concentration en électrolyte aura tendance à précipiter la floculation de la suspension en

réduisant l'épaisseur de la double couche électrique garante de la stabilité des particules. Ce phénomène est schématisé sur la figure IB.19.

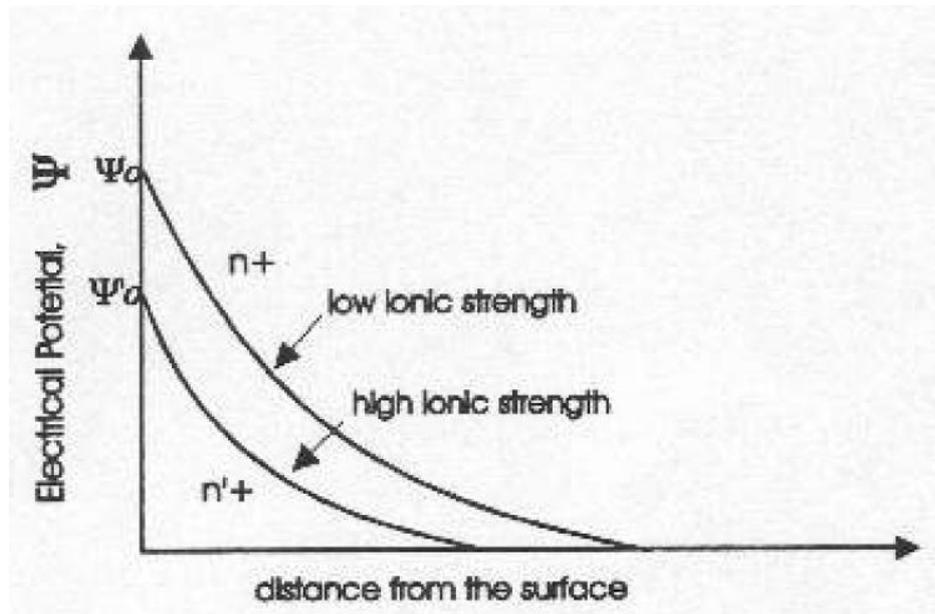


Figure IB.19: Représentation schématique de la chute du potentiel de surface et de la contraction de la double couche électrique, dues à une augmentation de la force ionique, d'après [26].

I.B.4.4 Théorie DLVO

Cette théorie permet d'expliquer la stabilité des suspensions colloïdales des particules chargées; elle a été établie à partir du modèle de la double couche par ses précurseurs Derjaguin et Landau (1941) d'une part et Verwey et Overbeek (1948) d'autre part [23]. La théorie DLVO consiste à sommer l'énergie d'interaction répulsive due aux doubles couches électriques, et l'énergie d'interaction attractive due aux forces de Van der Waals. Contrairement à l'énergie d'attraction de Van der Waals qui reste constante en fonction de la charge ionique du milieu, l'énergie répulsive de la double couche varie, en raison de la contraction de la double couche en présence d'une force ionique élevée. Lorsque la force ionique augmente, la répulsion de double couche diminue pouvant entraîner l'agrégation ou la coagulation des particules.

Sur la figure IB.20, on distingue trois cas de stabilité suivant l'intensité des forces ioniques :
(i) Pour de faibles forces ioniques (cas A) et pour un potentiel de surface élevé, le potentiel répulsif est supérieur au potentiel attractif. Les particules se repoussent mutuellement et la suspension est dans un état de dispersion stable. Plus le maximum primaire Ψ_{\max} est élevé,

plus la suspension est stable. (ii) Pour des forces ioniques modérées (cas B), la courbe présente un maximum primaire Ψ_{\max} et un maximum secondaire Ψ_{sec} . Lorsque les particules sont localisées dans ce minimum secondaire, elles sont en équilibre et sont floculées. L'état de flocculation est réversible lorsque le minimum secondaire n'est pas très profond : $(-\Psi_{\text{sec}}/k_B T) \approx 1$. Par contre, si $(-\Psi_{\text{sec}}/k_B T) > 20$, le minimum secondaire est beaucoup plus

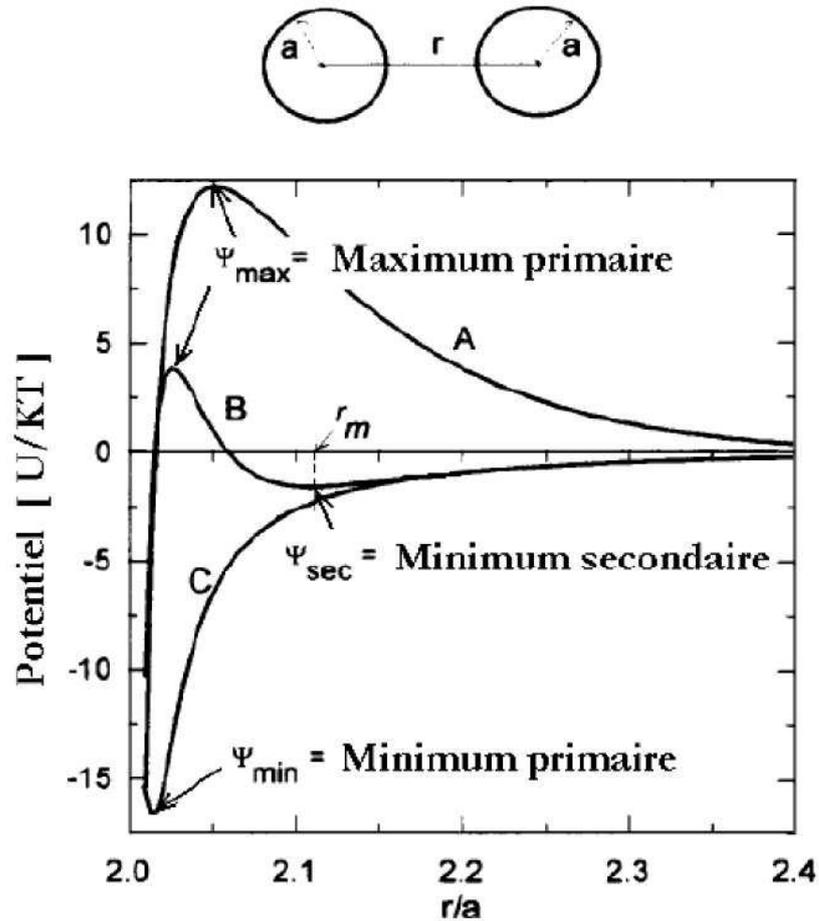


Figure IB.20: Schématisation de l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interparticulaire pour des dispersions : stable (A), floculée (B) et coagulée (C) [23, 27].

profond et la suspension est fortement floculée. (iii) Pour des forces ioniques élevées (cas C), la courbe ne présente plus de maximum. Les particules flocculent très rapidement et de façon irréversible. La distance entre particules correspond alors au minimum primaire Ψ_{\min} . La suspension est dans un état de coagulation.

I.B.4.5 Potentiel Zêta ζ :

Lorsqu'on applique un champ électrique à une suspension contenant des particules chargées, les particules acquièrent une certaine mobilité dépendant de leur charge et de leur cortège ionique. Il existe alors au sein de la double couche un plan délimitant deux comportements d'ions différents. Les ions présentant une affinité spécifique pour la surface accompagnent la particule dans son mouvement, alors que les ions ayant une attirance plus faible se séparent progressivement de la surface. Ce plan, appelé plan de cisaillement, est défini à partir des considérations hydrodynamiques. Cependant, il est possible de le relier à la description chimique de la double couche. En effet, il est généralement très proche du plan délimitant la couche compacte de la couche diffuse, dit plan externe de Helmholtz.

Le potentiel au plan de cisaillement est couramment noté potentiel zêta symbolisé par ζ . Il dépend principalement de deux paramètres : le potentiel au plan interne de Helmholtz qui peut être du signe opposé au potentiel de surface dans le cas d'une adsorption spécifique, et la force ionique de la solution, comprimant plus ou moins la double couche électrique. Le potentiel zêta est accessible expérimentalement par des mesures électrocinétiques dont le principe est donné au chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales.

I.B.5 Fonctionnalisation des minéraux argileux

Les potentialités d'utilisation des minéraux argileux à l'état naturel sont en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés. Les minéraux argileux peuvent acquérir des fonctionnalités intéressantes via la modification chimique de leurs structures.

I.B.5.1. Modification par réaction d'échange cationique

En raison de leur état d'hydratation et de leur faible liaison aux feuillets, les cations interfoliaires dans les smectites peuvent être facilement échangés contre des espèces cationiques organiques ou inorganiques permettant l'obtention de différents matériaux hybrides organo-inorganiques ou inorgano-inorganiques respectivement.

a) Les argiles organophiles

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums,...[31, 32]. Cette modification permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telles que, parmi d'autres, l'adsorption des polluants organiques [33] et le développement des nanocomposites polymères [34]. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles. Dans ce contexte, les travaux pionniers de Lagaly [35] ont démontré qu'en fonction de la charge, de la géométrie de surface et de la capacité d'échange cationique du feuillet du minéral argileux ainsi que de la longueur de la chaîne carbonée du surfactant cationique, l'intercalation des cations organiques peut être sous forme de monocouche, bicouche ou pseudotrimoléculaire accompagnée d'expansion de la distance basale, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons, du minéral argileux de 13.6 Å, 17.6 Å et 22 Å respectivement ou sous forme paraffinique dont la distance basale est fonction du nombre de carbone composant le surfactant cationique (Figure IB.21). D'ailleurs, la transition entre les états de monocouche et bicouche peut être mise à profit pour déterminer la distribution de charges des feuillets de smectites ainsi que leurs charges moyennes [36]. Néanmoins, en raison de l'hétérogénéité de distribution des charges des feuillets de smectites, des caractérisations plus localisées et approfondies par MET ont montré que l'expansion de certains feuillets de smectite intercalés par des ions alkylammoniums peut atteindre des valeurs de 39 Å, 72Å,... [37,38] voire s'exfolier complètement [39].

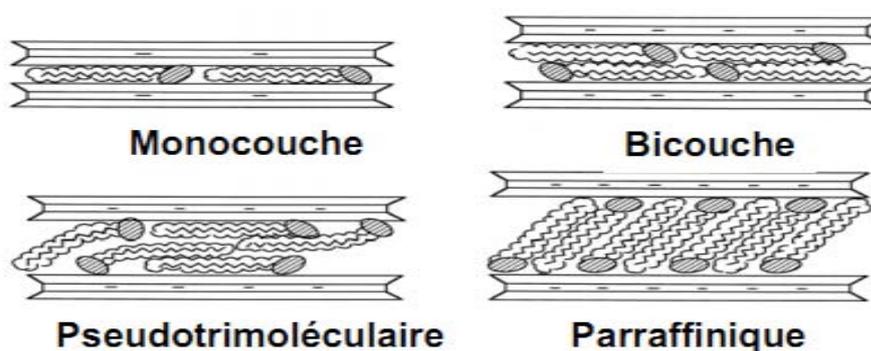


Figure IB.21 : Conformations probables des ions alkylammonium à la surface des feuillets selon Lagaly [35].

Bien que les minéraux fibreux, en l'occurrence la palygorskite, présentent des capacités d'échange cationiques plus faibles que celles des smectites, leur traitement avec des sels d'alkylammoniums produit également des matériaux organophiles [40]. Comme dans le cas des smectites, additionnelles quantités de paires d'ions de surfactant (cation + contre ion) peuvent être adsorbées sur les surfaces du minéral fibreux en engendrant un environnement organophile propice à la dispersion des matériaux de faible polarité.

b) Les argiles pontées ou à piliers

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenus par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais) [41, 42]. Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique [43] (Figure IB.22). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [44]. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux [45-49] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxyde de Ti au sein des espaces interfoliaires de montmorillonite engendrant le plus grand espacement stable observé ($\approx 28 \text{ \AA}$ à 700 °C) et d'utiliser le matériau dérivé dans le domaine de la photocatalyse.

I.B.5.2. Modification par réaction de greffage

Cette méthode est plus utilisée dans la fonctionnalisation des minéraux argileux fibreux, en l'occurrence la palygorskite, en raison de la proportion importante des groupes

silanols (SiOH) de bords qu'ils contiennent engendrées par la discontinuité de leurs couches silicatées [50, 51]. Ces groupes silanols, localisés sur les surfaces externes et sur les bords des canaux structuraux du minéral fibreux, peuvent réagir avec des agents de couplage à base de silane ($\equiv\text{Si-X}$ avec $X = \text{OR}, \text{Cl}$) en engendrant des ponts siloxanes stables [52-55]:

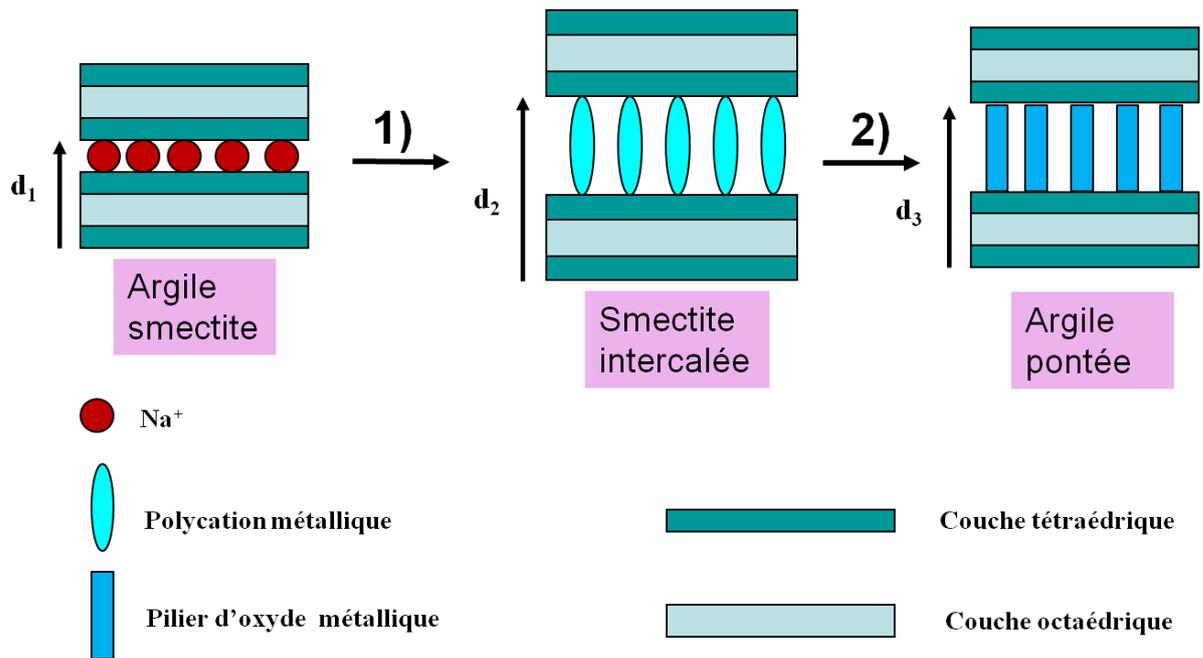
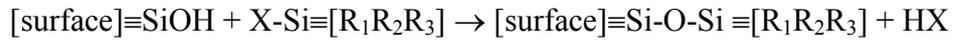


Figure IB.22 : Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal

Etape 2 : calcination

Références bibliographiques:

- [1] M.F. Brigatti, E.Galau and B.K.G. Theng, éditeurs F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals, in Handbook of Clay Science, Ed Elsevier, (2006),19- 86.
- [2] B. Velde. Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment" Ed Springer, (1995), 8 – 41.
- [3] Le Pluart L. Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon "Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux", (2002).
- [4] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnet Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. Bull. Soc. Miner. Crist., (1951), 74, 439-455.
- [5] J. Mering On the hydration of montmorillonite. Trans. Fraday. Soc., (1946), 42B, 205-219.
- [6] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [7] G. Kahr, F.T. Madsen., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption., Appl. Clay. Sci., (1995), 9, 327-336.
- [8] P.T. Hang, G.W. Brindley, Methylene blue adsorption by clay minerals.Clays and Clay Minerals, (1970), 18, 203-212.
- [9] B. Gherardi, Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse , Université d'Orléans, (1998), 160.
- [10] O. Touret, C.-H. Pons, D. Tessier and Y. Tardy., Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau. Clay Minerals, (1990), 25, 217-233.
- [11] R. Pusch. Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. Canadian Geotechnic Journal (1982), 19, 381-387.
- [12] O. Touret. Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la deshydratation et de la compaction des smectites, (1988). 170.
- [13] S. Caillère, S. Hénin, M. Rutureau, Minéralogie des argiles, tome 1. Edition Masson, (1982) ,p 182.

- [14] R. C. McKenzie. The classification of soil silicates and oxydes. In : Soil components vol. 2 ; Inorganic components. Giesecking J. E. eds. Spring-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg (1975), 1-25.
- [15] G.W. Brindley. Discussion and recommandations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates. *Clay and Clay Minerals* (1966). 14, 27-34.
- [16] F. Bergaya and G. Lagaly, chapter 1: General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, in *Handbook of Clay Science*, Ed Elsevier, (2006), 1-19.
- [17] P. Leroy and A. Revil. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science*, (2004), 270, 371-380.
- [18] T. Holtzapffel. Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord* (1985), 12, 15-43.
- [19] M. Gautier. Interaction entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse Sci et Tech: Université d'Orléans, (1998).
- [20] A.R. Mirmut and G. Lagaly. Society source clays: layer charge determination and characteristics of those minerals Baseline studies of clay minerals containing 2:1 minerals. *Clays and Clay Minerals* (2001), 49, 393-397.
- [21] K. Norrish. The swelling of montmorillonite. *Disc. Faraday Soc* (1954), 18, 120.
- [22] K. Faisandier. Analyse multiéchelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X, Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse Université d'Orléans (1997).
- [23] J-P Jolivet. De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes, Savoirs actuels, Inter. Editions/CNRS, Edition Paris, (1994), 68-111.
- [24] A. Rachini. Nanocomposites argiles-photopolymères : préparation, caractérisation et applications. Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, Mulhouse, France (2007), 210 pages.
- [25] J. Israelachvili, Intermolecular and surface forces. London Academic Press, (1991), 450 pages.
- [26] P.F. Luckham, S. Rossi. The colloidal and rheological properties of bentonite suspension. *Adv. Colloid Interfac. Science*, (1999), 82, 43-99.

- [27] M. Yang, C.M. Neubauer, H.M. Jennings. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension: Review and results from paste. *Advanced Cement based Materials* (1997), 5, 1-7.
- [28] Y-J. Huang, Z. Li, S-Z. Li, Z-L. Shi, L. Yin, Y-F. Hsia. Mössbauer investigations of palygorskite from Xuyi, China., *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, (2007), 260, 657–662.
- [29] N. Güven, J.P.E. Caillere, J.J. Fripiat. The coordination of aluminum ions in the palygorskite structure. *Clays and Clay Minerals* (1992), 40, 457-461.
- [30] M. Suárez, E. García-Romero. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science* (2006), 31, 154-163.
- [31] J. W. Jordan. Organophilic bentonites. I. Swelling in organic liquids. *Journal of Physical Chemistry* (1949 a), 53, 294-306.
- [32] J. W. Jordan. Alteration of the properties of bentonite by reaction with amines. *Mineralogical Magazine* (1949 a) 28, 598-605.
- [33] L. B. de Paiva, A. R. Morales, F. R. Valenzuela Diaz. Organoclays: Properties, preparation and applications. *Applied Clay Science* (2008), 42, 8-24.
- [34] P. C LeBaron, Z. Wang, T. J Pinnavaia. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* (1999), 15, 11-29.
- [35] G. Lagaly. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* (1986), 22, 43-51.
- [36] A.R. Mermut and G. Lagaly. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers., *Clays and Clay Minerals* (2001), 49, 393-397.
- [37] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qing. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* (2010), 48, 67-72.
- [38] S.Y. Lee, S.J. Kim. Expansion characteristics of organoclays as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2002), 211, 19-26.
- [39] S. Letaïef, M. A. Martin-Luengo, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. A colloidal route for delamination of layered solids: novel porous-clay nanocomposites. *Advanced Functional Materials* (2006), 16, 401-409.

- [40] A. Alvarez, J. Santaren, R. Perez-Castell, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, P. Levitz, J. J. Fripiat. In Proceedings of the International Clay Conference, Denver, (1985). L.G Schultz, H. van Olphen., F.A. Mumpton., Eds.; The Clay Minerals Society: Bloomington, (1987). p 370.
- [41] F. Bergaya, A. Aouad and T. Mandalia. Pillared Clays and Clay Minerals., in Handbook of Clay Science, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Ed Elsevier, (2006), 393- 422.
- [42] E.M. Farfan-Torres and P. Grange, *J Chem. Phys* (1990), 87, 1547-1560.
- [43] F. Figueras. Pillared Clay as Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng* (1988), 30, 457.
- [44] F. Bergaya. Matériaux argileux; structure, propriétés et applications, Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), 511-537.
- [45] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites, *Microporous materials* (1994), 2, 525–535.
- [46] Z. Ding, H. Zhu, G.Q. LU and P.F. Greenfield. Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods. *Journal of Colloid and Interface Science* (1999), 209, 193-199.
- [47] J.L. Valverde, A. de Lucas, P. Sanchez, F.Dorado, A.Romero. Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NOx by propylene. *Applied Catalysis B: Environmental* (2003), 43, 43-56.
- [48] K. Shimizu, H. Murayama, A. Nagai, A. Shimada, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama. Degradation of hydrophobic organic pollutants by titania pillared fluorine mica as a substrate specific photocatalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* (2005), 55, 141-148.
- [49] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat et H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst., *American Journal of Applied Science* (2005), 2, 1136-1140.
- [50] J.L. Ahlrichs, J.C. Serna, J.M. Serratos. Structural hydroxyls in sepiolites. *Clays and Clay Minerals* (1975), 23, 119-124.
- [51] E. Ruiz-Hitzky. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry* (2001), 11, 86-91.

- [52] E. Ruiz-Hitzky, J.J. Fripiat. Organomineral Derivatives Obtained by Reacting Organochlorosilanes with the Surface of Silicates in Organic Solvents. *Clays and Clay Minerals* (1976), 24, 25-30.
- [53] A. Van Meerbeek, E. Ruiz-Hitzky. Mechanism of the grafting of organosilanes on mineral surfaces II. Secondary reaction during the grafting of alkenylchlorosilanes. *Colloid Polymers Science* (1979), 257, 178-181.
- [54] E. Ruiz-Hitzky, A. Van Meerbeek., in *Handbook of Clay Science*, F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Ed Elsevier (2006), 583- 622.
- [55] A. Gomez-Avilés, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky. Functionalized Carbon–Silicates from Caramel–Sepiolite Nanocomposites *Angewandte Chemie. Int. Ed* (2007), 46, 923-925.

Chapitre II: Matériaux et techniques expérimentales

II-1- Matériaux

II-1-1- Argile Ghassoul (ou Rhassoul)

Le Ghassoul (ou Rhassoul) est une argile commerciale "saponifère" utilisée en cosmétique (savon, shampooing, masques,...) depuis probablement le moyen âge (XII^{ème} et XIII^{ème} siècles) par toutes les populations d'Afrique du Nord et même dans certaines régions du moyen orient. Le terme Ghassoul trouve son origine dans le verbe "Rassala" qui signifie laver en arabe. Cette argile est exploitée dans des galeries de mines souterraines. Les gisements du Ghassoul, uniques au monde, sont situés en bordure du sud-est du bassin tertiaire de Missour dans la vallée de Moulouya à 200 km de la ville de Fès. Ce bassin constitue l'extrémité sud-est de la Mesita orientale, qui est confiné entre les montagnes du Haut-Atlas au sud, du Moyen Atlas à l'ouest et au nord-ouest et le plateau de calcaire Rekkane à l'est (Figure II.1). De point de vue géologique, le Ghassoul est une formation sédimentaire d'âge tertiaire et d'origine lacustre [1]. Les dépôts de Ghassoul sont situés dans un complexe marneux avec gypse à bancs irréguliers de calcaires [2].

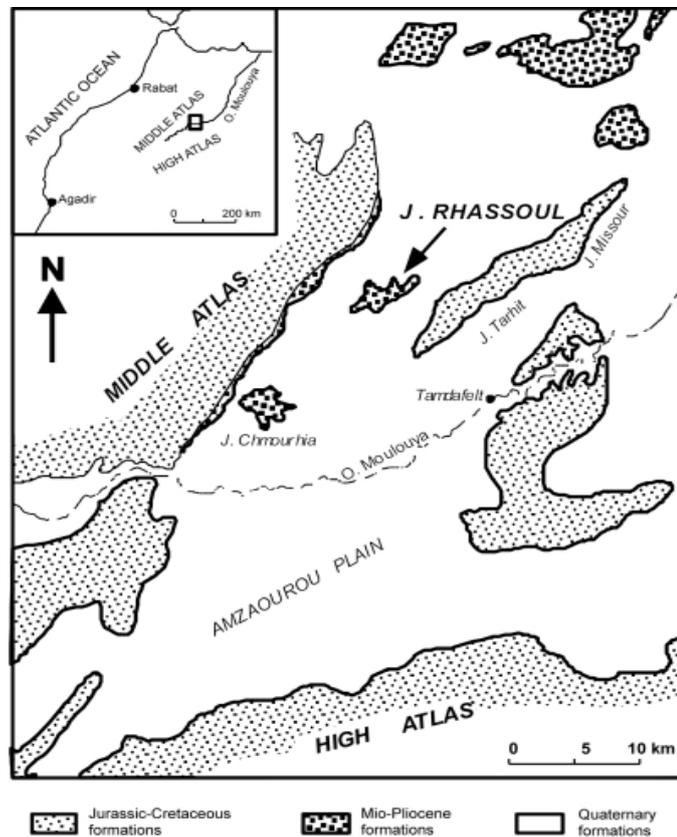


Figure II.1: Localisation géographique et géologique du Jbel Ghassoul (Maroc)

II-1-2- Argile TAG

La deuxième argile, ayant fait l'objet de cette étude, a été prélevée dans la partie occidentale du Haut Atlas (le bassin d'Agadir), plus précisément dans la localité de Taghazout située sur la route côtière à 20 km au nord de la ville d'Agadir (Figure II.2). De ce fait, cette argile a été désignée par TAG en référence aux trois initiales de la localité de son prélèvement. Du point de vue géologique, cette argile appartient à la série stratigraphique du Cenomanian supérieur- Turonian inférieur. Ces séries sédimentaires sont bien développées dans une falaise côtière avec une épaisseur qui dépasse 150 m. L'évolution des assemblages argileux dans ces séries montre une variation géographique et stratigraphique très importante [3]. En effet, dans la zone d'Agadir, où les séries crétacées du bassin sont les plus épaisses et développées, la fraction d'argile est souvent prédominée par la smectite avec de faibles quantités de kaolinite et d'illite. En revanche, dans la partie supérieure de ces séries, la fraction d'argile est caractérisée par la disparition de la kaolinite et de l'illite et par le développement de la smectite. L'échantillon TAG est précisément prélevé dans cette dernière zone.

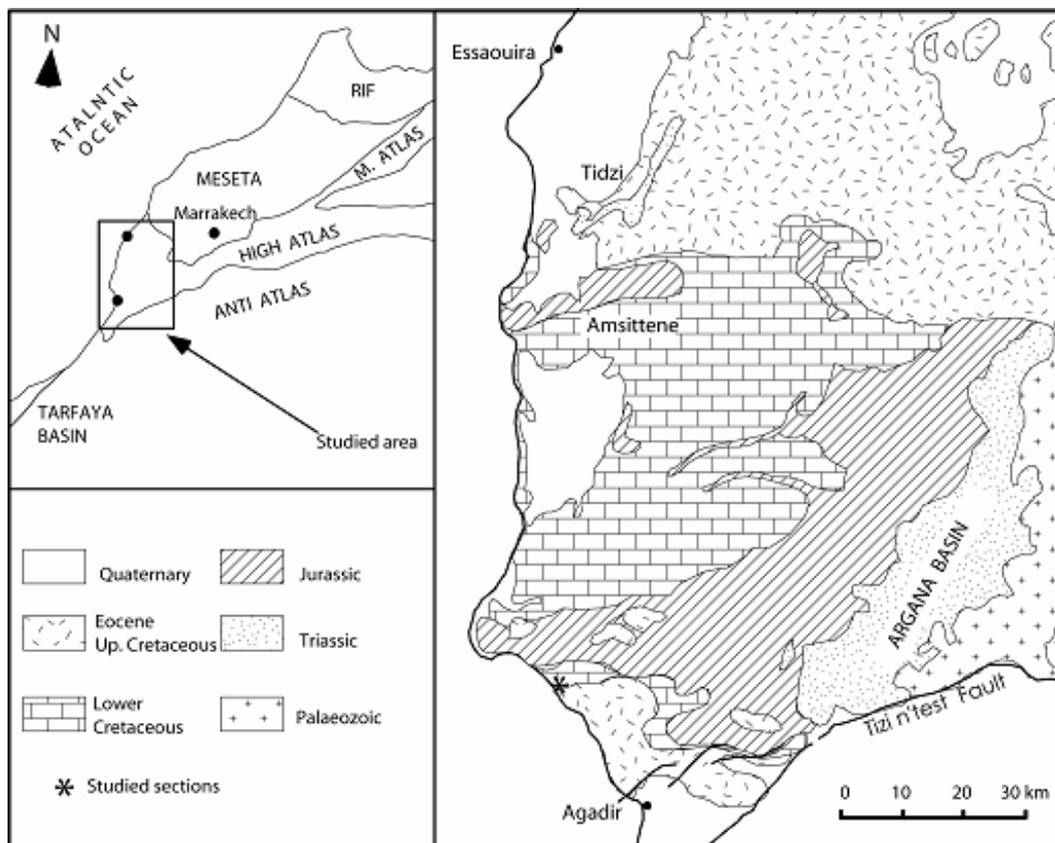


Figure II.2: Carte géologique et géographique du bassin d'Agadir (Maroc).

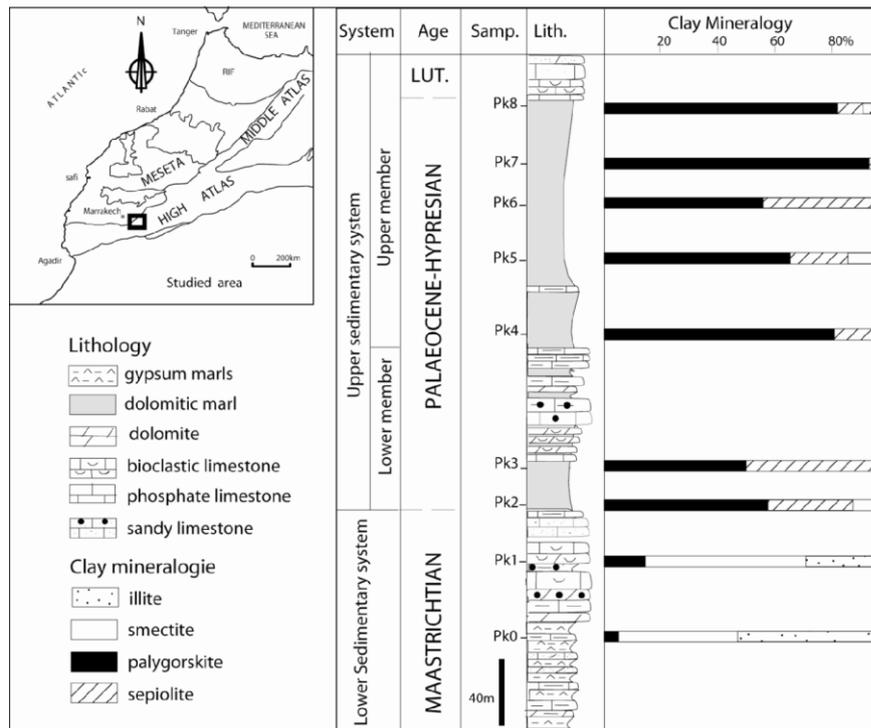
II-1-3- Argile PK7

L'argile PK7 a été échantillonnée dans le Plateau de Kik (désignée de ce fait PK) dans la région du Haut Atlas, plus précisément dans la localité d'Asni à 45 km au sud de la ville de Marrakech (Figure II.3a). La coupe lithologique de ce site (Figure II.3b) révèle la présence de séries sédimentaires d'environ 400 m d'épaisseur composées essentiellement d'une alternance de marne, carbonate, gypse et de phosphate en plus de minéraux argileux [4]. Ces sédiments ainsi que les argiles associées s'organisent selon deux systèmes différents:

- le système sédimentaire inférieur datant vraisemblablement de l'âge Massatrichtian [5] est composé de veines ou bandes de gypse et de carbonates. La fraction d'argiles présentes dans ce système se compose principalement de smectite, illite et de faible quantité de palygorskite (PK0, PK1);
- le système sédimentaire supérieur d'âge Paleocene au Lutetian [5]. Dans ce système, on distingue d'une part une unité inférieure composée de dépôts jaunes hétérogènes de marne suivis de bandes de dolomite et de dépôts de phosphates. La fraction d'argiles associée dans cette unité se compose essentiellement de proportions équitables d'argiles fibreuses: la palygorskite et la sépiolite (PK3 et PK4). D'autre part, l'unité supérieure est essentiellement composée de dépôts épais de marne intercalés par des bandes de dolomite ou de calcaire. Cette unité est principalement caractérisée par la prédominance de la palygorskite dont la teneur maximale (> 90%) est atteinte au sommet de cette série [6-8]. L'argile PK7 a été précisément prélevée dans cette unité et est désignée ainsi par référence au plateau de Kik et au numéro de la couche d'où elle a été échantillonnée.

II-2- Méthodes de purification des argiles

Les trois argiles brutes PK7, Ghassoul et TAG ont subi des traitements de purification visant l'élimination des minéraux accessoires (quartz, carbonates, feldspath, ...) et d'extraire ainsi leurs fractions fines (taille des particules inférieure à 2 μm) riches en minéraux argileux. La procédure de purification, mise au point dans le cadre de cette étude, a mis en jeu la suite des opérations suivantes [9]:



a)

b)

Figure II.3: a) Situation géographique du secteur étudié ; b) Etude lithologique et minéralogique des argiles d'Asni.

II-2-1 Broyage et tamisage

Les échantillons bruts des trois argiles ont été d'abord broyés à l'aide d'un mortier spécifique en céramique afin d'éviter toute contamination au niveau de leurs compositions chimiques. Les poudres très fines obtenues ont été ensuite tamisées à 20 μm . Cette opération préliminaire de tamisage permet d'ores et déjà de réduire considérablement la quantité des impuretés (quartz, carbonate...) en éliminant les grosses particules correspondantes; ce qui facilite par conséquent la suite des opérations de purification.

II-2-2 Décarbonatation

Les échantillons bruts des trois argiles ont été prélevés dans des roches. De par leurs couleurs, ils ne contiennent quasiment pas de matière organique. De ce fait, le traitement par attaque à l'eau oxygénée a été jugé inutile. Ces échantillons ont donc directement subi le traitement de décarbonatation visant à éliminer toutes les phases de carbonates (calcite,

dolomite et ankérite) susceptibles d'exister. La décarbonatation a été achevée en attaquant les échantillons par des solutions acides dont l'action sur la décomposition des carbonates s'accompagne de dégagement de bulles de CO₂.

Cette opération est la plus sensible et cruciale de toute la procédure de purification et mérite d'être menée avec le plus de précaution possible. En effet, l'attaque acide, dans le cas où elle ne serait pas contrôlée, pourrait induire la destruction des minéraux argileux. Ainsi, nous avons opté premièrement à l'utilisation d'une solution tampon acide acétique / acétate de sodium [10] qui présente l'avantage de pouvoir fixer le pH à une valeur convenable (4.5 dans notre cas) tout au long de l'attaque. Dans ce cas, une quantité de 20g d'argile, préalablement broyée et tamisée à 20 µm, a été placée dans un erlenmeyer de 500 ml contenant 200 ml de solution tampon (16,4 g d'acétate de sodium et 11 ml d'acide acétique). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure, puis centrifugé et enfin lavé plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide.

Toutefois, l'attaque par la solution tampon s'avère des fois non suffisamment efficace pour éliminer complètement les carbonates. Pour y remédier, nous avons procédé, notamment pour les échantillons TAG et Pal, au traitement avec l'acide chlorhydrique (HCl) 0.2N voire 2N. A cet effet, la solution d'acide est ajoutée progressivement goutte à goutte à la suspension d'argile, qui reste constamment sous agitation, afin d'éviter les surconcentrations locales d'acide. Tout au long de l'attaque, le pH est contrôlé à l'aide de papier pH universel. Lorsque celui-ci vire au rose, indiquant que les carbonates sont dissous, l'attaque est arrêtée, en diluant immédiatement la suspension dans de l'eau permutée. On laisse ensuite la suspension décanter dans l'erlenmeyer, ce qui est généralement rapide, car les argiles flocculent facilement en milieu acide. Ensuite, nous avons procédé aussitôt au lavage du solide récupéré par centrifugation afin d'éviter que l'acide excédentaire ne provoque l'attaque locale des particules des minéraux argileux fragiles.

II-2-3- Homoionisation

Une prise de masse (20 g) de chacune des trois argiles (Ghassoul, TAG et PK7) décarbonatée a été dispersée dans 200 mL d'eau permutée à laquelle nous avons ajouté 0.4 moles de NaCl dissoutes dans 200 mL d'eau permutée, et ce dans le but d'échanger les cations interfoliaires par des ions de Na⁺. La saturation des espaces interfoliaires des minéraux argileux par des cations monovalents, en particulier les ions Na⁺, permet en fait

d'améliorer la dispersion aqueuse de l'argile après l'élimination de l'excès du sel. En effet, selon la règle de Hardy [11], les contre-ions Na^+ forment, autour des surfaces chargées négativement des feuillets des minéraux argileux, une couche diffuse si épaisse que les forces de répulsion sont prédominantes entre les particules argileuses. Ce qui conduit, selon la théorie de DLVO (voir chapitre I.B.1), à la stabilisation de la dispersion des particules d'argiles [12]. Cet effet est considéré d'une importance capitale dans la mesure qu'il facilite la séparation par sédimentation de la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) riche en minéraux argileux. En vue d'assurer que la réaction d'échange cationique ait été effective, la dispersion d'argile dans la solution de l'électrolyte a été maintenue sous agitation pendant 2h. A l'issue de la décantation, le surnageant est éliminé et le solide récupéré est remis en dispersion dans la solution renouvelée de sel. Cette opération a été reproduite 5 fois en vue d'atteindre un échange cationique complet avec Na^+ . Ensuite, pour éliminer l'excès du sel et améliorer la défloculation de l'argile, la pâte d'argile a été répétitivement lavée avec de l'eau permutée puis centrifugée plusieurs fois à 2500 tours/mn pendant 3 mn jusqu'à ce que le surnageant dans le pot (ou pilulier) de centrifuge apparaisse trouble et exempt de traces de sel (confirmé par le test AgNO_3).

II-2-4- Microhomogénéisation et Sédimentation

Pour parfaire la défloculation de l'argile, nous avons procédé, juste avant l'opération de sédimentation, à la microhomogénéisation de la suspension pendant 1 mn à environ 2000 à 3000 tours/mn.

Ensuite, la suspension aqueuse d'argile de concentration massique 9 %pds a été transvasée dans une éprouvette graduée de 2L. Le prélèvement de la fraction fine argileuse (taille des particules $< 2 \mu\text{m}$) a été achevé par sédimentation dont le principe est basé sur la loi simplifiée de Stokes [9]:

$$t = 190 x / d^2 \quad (\text{II-1})$$

Où:

t = temps de sédimentation (en mn)

d = diamètre des particules (en μm)

x = profondeur de descente des particules de diamètre d (en cm)

Pratiquement, nous avons procédé au prélèvement de la fraction de particules d'argiles de diamètre $d < 2 \mu\text{m}$ en siphonnant par aspiration, à l'aide d'un tuyau maintenu vertical et fixe

afin d'éviter des turbulences susceptibles de provoquer le prélèvement des particules supérieures à 2 μm , un volume de la suspension à une profondeur de 20 cm après l'avoir laissée au repos pendant 20 h. Cette opération est répétée plusieurs fois, après avoir réajusté le volume de la suspension à 2 L et l'avoir homogénéisée par agitation. Les opérations de prélèvement sont arrêtées lorsque le surnageant apparaît presque transparent. Le culot de la fraction fine de l'argile échangée par Na^+ est enfin récupéré à l'aide d'une spatule à l'issue de centrifugation à 4000 tours/mn pendant 30 mn. Il est ensuite lavé avec de l'eau permutée avant de le sécher à l'étuve à 40°C. Selon la nature de l'argile ayant fait l'objet de toutes ces étapes de purification ainsi que la nature de l'attaque acide, la fraction fine correspondante obtenue est désignée par Na^+ -Ghassoul ou Na^+ -TAG ou Na^+ -PK7 dans le cas de l'utilisation de l'attaque avec la solution tampon ou Na^+ -TAG-0.2N ou Na^+ -PK7-0.2N ou Na^+ -PK7-2N dans les cas d'utilisation de solutions de HCl 0.2 ou 2N respectivement.

Toutes ces fractions extraites ont subi un traitement supplémentaire en vue d'éliminer des impuretés faiblement cristallisées ou amorphes d'oxydes ou de gels d'hydroxydes de fer [13] qui peuvent y exister. La procédure adoptée est celle reportée par Mehra and Jackson [14]. Pour cela, 1 g de la poudre de fraction argileuse homoionisée ($< 2 \mu\text{m}$) a été dispersée sous agitation et au bain marie à 80 °C dans une solution de 40 mL de citrate de sodium (0.3 mol/L) et de 5 mL de bicarbonate de sodium (1mol/L). Ensuite, 500 mg de dithionide de sodium ont été ajoutés à cette dispersion et le mélange a été maintenu à 80 °C sous agitation pour 15 min supplémentaires. Finalement, le culot du matériau argileux a été récupéré par centrifugation à 3000 tours/min au bout de 10 min et lavé par la suite plusieurs fois pour éliminer l'excès des réactifs.

II-3- Modification, fonctionnalisation des argiles

II-3-1- Préparation des argiles à piliers de TiO_2

Comme décrit dans le chapitre I.B, le pontage des argiles est une modification chimique de la structure du minéral argileux dont le principe général consiste à former au sein de ses espaces interfoliaires des piliers d'oxydes métalliques [15]. En raison de leur robustesse, ces piliers confèrent au minéral argileux une stabilité thermique remarquable et une ouverture importante de leurs feuillets en engendrant une augmentation de sa surface spécifique et de son volume poreux [15]. Dans le cas où l'oxyde métallique serait réactif, son intercalation sous forme de pilier dote de plus le minéral argileux de fonctionnalité. Le principe de

modification des minéraux argileux par pontage repose sur les propriétés d'échange cationique de ceux-ci. De ce fait, il a été appliqué uniquement sur les fractions argileuses Na⁺-Ghassoul et Na⁺-TAG qui sont, comme on va le voir par la suite (chapitre III), riches en smectites connues pour les propriétés d'échange cationique (voir chapitre I.B). Le pontage consiste à titrer une suspension d'argile par un sol d'espèces polymériques d'un métal, en l'occurrence le Ti dans notre cas, préalablement préparé par hydrolyse contrôlée du précurseur de Ti (sel ou alcoxyde). Les polycations de Ti sont susceptibles de s'intercaler dans les espaces interfoliaires des argiles dont le traitement thermique subséquent convertit en piliers de TiO₂ [15].

Dans notre cas, le pontage a été pratiquement réalisé selon la procédure décrite ailleurs [16 – 18]] en titrant goutte à goutte 200 mL d'une dispersion aqueuse de 2g de Na⁺-Ghassoul ou Na⁺-TAG contenue dans un erlenmyer avec un sol de polycations de Ti placé dans une ampoule à brome, préalablement préparé par hydrolyse de 6 mL de tétraisopropoxyde de titane Ti(OC₃H₇)₄ par 4.2 mL de HCl (12M). Le tableau II-1 présente les conditions de synthèse.

Tableau II-1 : Conditions de synthèse de la stévensite et de la beidellite pontées

HCl/Ti (mol/mol)	Vitesse d'addition (mL/min)	Température de synthèse (°C)	Ti/argile (mmol/g)	Suspension argile/eau (Wt,%)	V _{Ti} (mL)	V _{HCl} (mL)
2.5	0.6	25	10	0.1	6	4.2

Au terme de la titration, le mélange est laissé sous agitation magnétique à température ambiante pendant 16 heures puis centrifugé à 2500 tours/mn pendant 3 mn et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le solide récupéré est séché dans l'étuve à 40 °C pendant une nuit puis conservé pour subir les différentes caractérisations. Selon la nature de la fraction argileuse utilisée, les échantillons sont désignés Ti-Ghassoul ou Ti-TAG.

II-3-2- Méthode solvothermale

Cette méthode, a été reportée par Jianjun Liu et col [19] dans le cas de la montmorillonite. Contrairement à la procédure de pontage décrite ci-dessus, la procédure solvothermale est menée au sein d'une autoclave dans laquelle une masse donnée d'argile est

mélangée en milieu alcoolique avec le précurseur de Ti, en l'occurrence le chlorure de Ti (TiCl_3 dans HCl) en présence d'un agent de précipitation: l'hexaméthylène tétramine.

Cette procédure a été pratiquement réalisée seulement sur les argiles Na^+ -Ghassoul et Na^+ -TAG. 1g de chacune de ces deux fractions argileuses a été dispersé dans 100 ml de solvant eau/éthanol avec un rapport volumique 1/1. Dans cette méthode, nous avons étudié l'influence du rapport massique $m_{\text{Ti}} \text{ (g)} / m_{\text{argile}} \text{ (g)}$. Ainsi, après agitation du mélange pendant 1h, le précurseur de Ti (TiCl_3/HCl) (10/90)% y a été ajouté de façon à ce que le rapport massique Ti/argile soit d'environ 0.2/1 ou 0.4/1. Le mélange est laissé réagir sous agitation pendant 4 heures supplémentaires. Environ une masse de 45 mg d'hexaméthylène tetramine a été ajoutée au mélange avant de le mettre dans un autoclave chauffé à 200° pendant 3 heures. Après refroidissement, le mélange a été lavé plusieurs fois par centrifugation à 2500 tours/mn pendant 3 mn afin d'éliminer les traces d'acide excédentaire. Le culot obtenu est séché à 60° pendant 24 heures dans une étuve et conservé pour les caractérisations ultérieures. Selon la nature du minéral argileux modifié par cette méthode solvothermale (S) ainsi que le rapport massique Ti/argile considéré, les échantillons préparés sont référencés Ti-S-Ghassoul0,2 ou Ti-S-Ghassoul0,4.

II-3-4- Méthode colloïdale

Cette méthode a été reportée par Aranda et col [20] dans le cas de l'argile fibreuse: la sépiolite. Elle consiste en général à développer par sol-gel, à partir d'un précurseur organométallique de Ti, des nanoparticules de TiO_2 sur des particules d'argile préalablement rendues organophiles par modification à l'aide de surfactant cationique. Cette méthode a été appliquée aux fractions fines homoionisées des trois argiles issues lors de la purification de l'attaque par solution tampon (Na^+ -Ghassoul, Na^+ -TAG et Na^+ -PK7) ou par HCl (0.2N) (Na^+ -TAG-0.2N ou Na^+ -PK7-0.2N). Elle a pratiquement mis en jeu les deux étapes suivantes:

II-3-4-1- Préparation des argiles organophiles $x\text{CTA}^+$ -argile

Cette opération vise à adsorber sur les surfaces des particules argileuses et/ou à intercaler par échange cationique au sein de leurs espaces interfoliaires des cations de surfactant afin de créer un environnement organophile propice à l'hydrolyse et à la condensation par la suite du précurseur organométallique de Ti.

Pratiquement, nous avons procédé par mélanger sous agitation à 50°C pendant 48h une dispersion aqueuse de chacune des fractions argileuses extraite des trois types d'argiles (Ghassoul ou TAG ou PK7) par attaque à la solution tampon ou à HCl (0.2N) et homoionisée par Na⁺ (3g dans 300 cm³) avec une quantité de 0.2 g de surfactant cationique (bromure de Céthyltriméthylammonium (CTAB)) équivalente à 3CEC de la fraction argileuse considérée. Par ailleurs, nous avons examiné l'effet de la quantité du surfactant cationique sur le degré de son intercalation exclusivement dans la fraction fine isolée de l'argile TAG. Pour cela, nous avons procédé de la même façon que ci-dessus au mélange de dispersion de la fraction argileuse de TAG avec des quantités croissantes de CTAB équivalentes à 1CEC, 3CEC et 5CEC de l'argile.

Ensuite, chaque mélange issu de cette opération est centrifugé et lavé plusieurs fois en vue de l'élimination de l'excès du surfactant confirmée par la quasi disparition de la mousse. Le culot obtenu en fin de compte est séché à l'étuve à 60°C pendant 2 jours. Il est désigné en fonction de la nature de la fraction argileuse et la nature du traitement acide qu'elle a subi, la quantité du surfactant utilisée exprimée en CEC. Selon la nature de la fraction argileuse considérée et la quantité du surfactant utilisée (exprimée en nombre de capacité d'échange cationique de la fraction argileuse: x CEC avec x = 1 ou 3 ou 5), les différents échantillons sont désignés: xCTA⁺-Ghassoul ou xCTA⁺-TAG ou xCTA⁺-PK7.

II-3-4-2- Préparation des nanocomposites argiles-TiO₂

Dans cette étape, nous avons dispersé 1g de chacune des fractions argileuses organophiles préparée ci-dessus dans 7 mL d'isopropanol; puis on lui ajoute 5 mL d'isopropoxyde de titane Ti(OiPr)₄. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 h à la température ambiante. Ensuite, nous y avons ajouté goutte à goutte l'eau distillée pour permettre l'hydrolyse et la condensation du précurseur de Ti. Après l'ajout d'environ 3 mL d'eau, nous avons obtenu la formation spontanée de gel. Les différents gels obtenus ont été séchés dans l'étuve à 60 °C pendant 2 jours. Dans leurs désignations, ils sont différenciés des argiles organophiles correspondantes par ajout de Ti dans les labels de celles-ci. Ainsi, les différents échantillons préparés sont désignés par xCTA⁺-Ghassoul-Ti ou xCTA⁺-TAG-Ti ou xCTA⁺-PK7-Ti. Pour promouvoir le développement des particules de TiO₂, nous avons calciné pendant différentes durées les gels précurseurs bruts d'élaboration à différentes températures. Les différents échantillons recuits obtenus ont été référencés en ajoutant dans les labels des gels correspondants les lettres T et t signifiant la température et la durée du recuit respectivement.

Le tableau II-2 récapitule les références des différents échantillons élaborés ainsi que les conditions de leur préparation.

Tableau II-2: Conditions de fonctionnalisation par voie colloïdale et références des échantillons préparés.

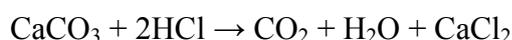
Référence des échantillons	Décarbonatation	Quantité de tensioactif	Volume de précurseur de Ti ajouté	T °C, temps
L'argile PK7				
3CTA ⁺ -PK7-Ti-600-1	Solution tampon pH = 4.5	1CEC	5 mL	600, 1h
3CTA ⁺ -PK7-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	1CEC	5 mL	600
0CTA ⁺ -PK7-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	0CEC	5 mL	600
3CTA ⁺ -PK7-2-Ti-600	HCl (2N)	1CEC	5 mL	600
3CTA ⁺ -PK7-0.2-Ti-900	HCl (0.2N)	1CEC	5 mL	900
L'argile TAG				
3CTA ⁺ -TAG-Ti-600	Solution tampon	3CEC	5 mL	600
0CTA ⁺ -TAG-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	0CEC	5 mL	600
1CTA ⁺ -TAG-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	1CEC	5 mL	600
2CTA ⁺ -TAG-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	2CEC	5 mL	600
3CTA ⁺ -TAG-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	3CEC	5 mL	600
5CTA ⁺ -TAG-0.2-Ti-600	HCl (0.2N)	5CEC	5 mL	600
L'argile Ghassoul				

3CTA ⁺ -Ghassoul-Ti-600	Solution tampon pH = 4.5	3CEC	5 mL	600
------------------------------------	-----------------------------	------	------	-----

II-4- Méthodes de caractérisations

II-4-1- Mesure du taux des carbonates dans les argiles brutes

Tout matériau contenant du carbonate de calcium (CaCO₃) fait effervescence au contact d'un acide tel que HCl. celle-ci correspond au dégagement de dioxyde de carbone (CO₂), selon la réaction chimique suivante :



La connaissance du volume de CO₂ dégagé permet de calculer le % de CaCO₃ contenu dans le matériau, selon la formule suivante :

$$\% \text{ CaCO}_3 = \Delta V / (M.k) \quad (\text{II-2})$$

Avec : ΔV = différence de volume d'eau dans le tube avant et après réaction (en ml)

k = coefficient dépendant de la pression et de la température pendant la manipulation

M = masse de l'échantillon (en g).

La détermination de la teneur en CaCO₃ de tous les échantillons bruts est réalisée à l'aide du calcimètre de Bernard. Pratiquement, une masse de 250 mg d'échantillon finement broyé est attaquée par l'acide chlorhydrique (HCl 10%).

Le volume initial (V_i) correspond à celui de l'équilibre des deux volumes d'eau respectifs dans le tube en verre et l'ampoule mobile avant l'attaque acide. Le volume final (V_f) correspond à celui de l'équilibre des deux volumes d'eau après l'attaque acide.

Le volume de CO₂ dégagé correspond à la différence :

$$\Delta V = V_f - V_i \quad (\text{II-3})$$

Les essais de calcimétrie de Bernard se sont déroulés dans les conditions suivantes : T = 25°C, P = 1 atm et k = 0,432.

II-4-2- Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles sont caractérisées par une capacité d'échange cationique, qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans leurs espaces interfoliaires, pour équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile calcinée. La CEC des minéraux argileux est exprimée en meq/100g.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de Mantin et Glaeser [21] utilisant le cobalthexamine. Cette méthode, basée sur une mesure colorimétrique, permet de déterminer dans le surnageant, au moyen d'un spectromètre UV-visible, la concentration en cobalthexamine non retenue par l'argile à partir de l'absorbance.

Dans le cadre de nos travaux, un mélange de 100 mg d'argile et de 25 ml de la solution de cobalthexamine ($C_0 = 5.10^{-3}$ mol/l) est maintenu sous agitation pendant 3 h. Après filtration, on récupère le surnageant dont on mesure la concentration finale (C_f) de la solution de cobalthexamine à partir de l'absorbance enregistrée à 476 nm à l'aide de spectrophotomètre UV/Vis/NIR en utilisant la loi de Beer-Lamber. La quantité de cobalthexamine retenue par 100 mg d'argile est déterminée par la différence de concentrations initiale et finale.

Par ailleurs, La CEC de nos échantillons a pu également être mesurée à partir des courbes de variation du potentiel d'écoulement des particules argileuses en fonction des teneurs croissantes ajoutées du tensioactif cationique (chlorure ou bromure de cetyltriméthylammonium: CTACl ou CTAB respectivement) ou du colorant cationique (bleu de méthylène BM). Dans ces mesures, dont le principe est expliqué plus en détail ci-après au paragraphe II-4-9, on suit la variation du potentiel d'écoulement en fonction du nombre de moles des deux réactifs, lors du dosage d'une dispersion aqueuse d'argile (10 mL) par une solution (10^{-5} M) de CTACl ou de BM. La CEC est déterminée au point de charge nul (PCN) correspondant au point où le potentiel d'écoulement s'annule suite à la compensation de la charge totale des feuillets après ajout d'une certaine quantité de chacun des deux réactifs.

II-4-3- Analyse chimique par ICP/AES

La spectrométrie d'émission atomique (AES) par plasma à couplage induit (ICP) (ICP/AES) constitue un des outils privilégiés pour le dosage d'éléments en solution. Elle permet de doser qualitativement et quantitativement presque tous les éléments de la classification périodique dans diverses matrices. Le principe de l'ICP/AES [22] est basé sur l'ionisation de l'échantillon grâce à une source d'énergie: le plasma. L'échantillon solide à analyser est d'abord minéralisé, c'est-à-dire transformé en liquide par attaque acide. L'analyte obtenu est ensuite entraîné par une pompe péristaltique et est nébulisé. L'aérosol ainsi obtenu

est alors transporté dans le plasma où il est désolvaté, vaporisé, atomisé ou ionisé. La détection des éléments composant l'échantillon se fait par l'observation de photons caractéristiques émis par ces éléments lors de leur retour à un état d'énergie plus bas. Un monochromateur ou polychromateur permet la séparation des différentes longueurs d'ondes. Elles sont transformées en signaux électroniques qui sont convertis en informations.

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée à l'aide d'un appareil de type Thermo Electron Series X2 équipé d'un nébuliseur de type Meinhard et d'un détecteur de type SimulScan FTE. La puissance du plasma a été de 1200 W, le débit de liquide de refroidissement a été fixé à 15 l/min et le débit du gaz auxiliaire a été réglé à 0,8 l/min.

II-4-4- Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident (Figure II-4) [23]. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction θ , par l'observation de raies à partir desquelles peuvent être déterminées les distances réticulaires d_{hkl} , caractéristiques d'un composé cristallin donné, à l'aide de la loi de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II-4})$$

où λ est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident. L'indexation des différents pics de diffraction du diagramme de rayons X permet de déterminer les phases cristallines présentes en se référant aux fiches ATSM (American Society for Testing Materials) appelées aussi JCPDS.

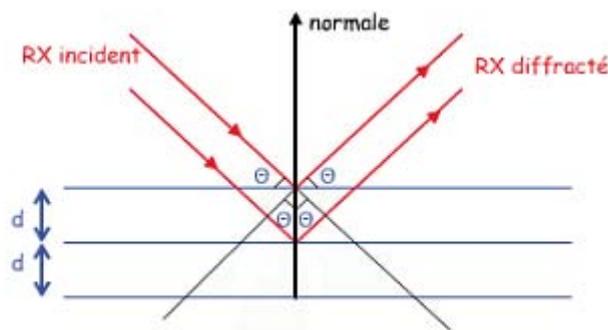


Figure II-4: Schéma de la diffraction des rayons par une famille de plans réticulaires (hkl). d_{hkl} est la distance réticulaire

Dans le cadre de nos études, les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre vertical Seiffert XRD 3000TT Bragg -Brentano, à monochromateur en graphite en position arrière. Le rayonnement incident est engendré par la raie K_{α} du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). La divergence du faisceau est d'environ $0,4^{\circ}$ alors que son épaisseur est de l'ordre de 1 mm et sa largeur de l'ordre de 10 mm. Les échantillons ont été analysés en mode θ - θ dans lequel l'échantillon est horizontal et immobile, le tube et le détecteur de rayons X se déplacent symétriquement par rapport à la normale à l'échantillon. Cette configuration permet non seulement de mesurer les angles de Bragg θ , mais également de mettre en évidence d'éventuelles orientations préférentielles, d'analyser quantitativement un mélange de phases, et d'effectuer des mesures de taille de grain. Les analyses avec ce type d'appareil ont été réalisées dans l'intervalle angulaire $[2-60^{\circ}]$ en 2θ sur des lames orientées, préparées en étalant la pâte de l'échantillon argileux sur une lame de verre rainurée en son milieu et ce afin de favoriser l'orientation des phyllosilicates sur leurs surfaces basales. Cette orientation permet d'améliorer ainsi la résolution des raies de diffraction correspondantes, en l'occurrence la réflexion basale (001) pour les smectites et (101) pour les argiles fibreuses et éventuellement leurs harmoniques qui sont toutes des caractéristiques des minéraux argileux [9]. Ces analyses ont permis d'une part de caractériser la minéralogie des argiles brutes en identifiant la nature des phases les constituant et d'autre part de déterminer la nature des phyllosilicates contenues dans les fractions fines extraites à partir de ces argiles. D'autre part, Ces analyses ont été également réalisées sur des poudres désorientées de fractions argileuse ($< 2\mu\text{m}$) dans l'intervalle angulaire $[58-62^{\circ}]$ en 2θ correspondant à la réflexion (060) en vue de déterminer le paramètre b du minéral argileux et d'identifier par conséquent sa nature di ou trioctaédrique (voir chapitre II.B).

Par ailleurs, des analyses ont été de même effectuées dans l'intervalle angulaire $[2-60^{\circ}]$ en 2θ sur des poudres d'échantillons argileux bruts de modification chimique et/ou de fonctionnalisation en suivant in situ l'effet de la température sur l'évolution des phases cristallines qui les composent. Ces analyses ont été menées par le biais d'un autre diffractomètre à températures programmables de type Bruker D8, en configuration Bragg-Brentano avec un filtre en Ni de la radiation K_{α} du Cu, équipé d'un détecteur de type Vantec Super Speed et d'une chambre de chauffage par radiations MRI. Les diffractogrammes ont

été collectés par pas de 50°C en chauffant in-situ l'échantillon de la température ambiante à 900°C. L'analyse est réalisée pendant le maintien isotherme de 40 mn à chaque niveau de température avant que la température ait augmenté ensuite avec une rampe de 1°C.s⁻¹.

Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel MATCH en cherchant à déterminer la taille moyenne des cristallites en Å d'une phase donnée à partir de la largeur à mi-hauteur ($\Delta(2\theta)$) pour une réflexion choisie observée à un angle de Bragg θ , et ce en appliquant la formule de Scherrer [24]:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\Delta(2\theta) \cos \theta} \quad (\text{II-5})$$

Où λ désigne la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident.

II-4-5- Analyse thermique

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, Une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume, etc...[25]. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

II-4-5-1- Analyse thermique différentielle (ATD)

La méthode consiste à mesurer la différence de température ΔT entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte, tous deux soumis à une même loi de chauffe. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. On enregistre ainsi ΔT en fonction de la température. Ceci permet de déceler des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

II-4-5-2- Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée.

L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Setaram sur des prises de masse de 40 mg environ des différents échantillons argileux chauffés de l'ambiante à 1000° avec une rampe de 10°C/min.

II-4-6- Spectroscopie infrarouge

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10 cm^{-1} qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du proche (PIR) et du moyen infrarouge (MIR) qui correspondent aux intervalles de nombres d'onde [12800 – 4000 cm^{-1}] et [4000 – 400 cm^{-1}] respectivement.

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. De ce fait, elle se trouve dans un état excité et son énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR incident se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée (ν_0) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé. Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme tout minéral possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

II-4-6-1- Dans le moyen infrarouge (MIR)

Les bandes d'absorption dans le MIR (400 – 4000 cm^{-1}) résultent des modes de vibration des groupements fonctionnels fondamentaux. L'identification des différentes bandes d'absorption se fait en référence aux données bibliographiques. Dans le domaine des phyllosilicates, une étude complète de leurs spectres d'absorption a été réalisée par Farmer [25] et enrichie par la suite par plusieurs auteurs [26-30]. La position d'une bande dépend à la

fois de la nature du vibreur (c'est à dire la liaison) mais aussi de son environnement. Par ailleurs, l'intensité d'une bande est tributaire de la concentration, mais aussi de la nature et de la polarité de la liaison.

Dans notre cas, les mesures d'absorption dans le MIR ont été réalisées à l'aide d'un spectromètre Nicolet à transformée de Fourier. L'acquisition des spectres s'est faite par accumulation de 64 scans, avec une résolution nominale de 2 cm^{-1} sur une plage de longueur d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

L'analyse des échantillons est réalisée avec des pastilles préparées en mélangeant quelques milligrammes de la poudre de l'argile avec 300 mg de KBr (transparent au rayonnement IR).

II-4-6-2- Dans le proche infrarouge (PIR)

Puisque les liaisons des molécules ne sont pas parfaitement élastiques, les liaisons chimiques qui la composent peuvent être considérées comme des oscillateurs anharmoniques. Cette anharmonicité engendre des bandes d'absorption aussi bien harmoniques, qui sont des multiples de la bande d'absorption fondamentale (ν_0), que de combinaison additives ($\nu_{01} + \nu_{02}$) ou soustractives ($\nu_{01} - \nu_{02}$) des bandes d'absorption fondamentales. Ces bandes additionnelles sont moins intenses que les bandes d'absorption fondamentales correspondantes et nécessitent de ce fait un rayonnement IR très énergétique pour qu'elles puissent être résolues. De plus, la spectroscopie dans le PIR revêt une importance capitale dans le domaine d'étude des phyllosilicates du fait qu'elle permet de résoudre nettement et séparément les bandes d'absorptions dues à l'eau de celles imputables aux groupements hydroxyles [31, 32].

La spectroscopie dans le PIR permet justement de mesurer ces bandes d'absorption harmoniques et de combinaison. Les mesures ont été réalisées à l'aide du spectrophotomètre UV/Vis/NIR (Perkin Elmer Lambda 19) équipé d'une sphère d'intégration externe. Les échantillons argileux sont déposés sur des lames de verre, puis analysés en les mettant dans la fenêtre de la sphère d'intégration avec une référence de BaSO_4 . A l'aide de l'appareil utilisé, l'analyse peut s'opérer sur la gamme s'étendant entre 2500 et 200 nm . Dans le cadre de nos études, nous nous sommes limités à l'intervalle [$2500 - 1250 \text{ nm}$] (4000 et 8000 cm^{-1}); la résolution des spectres est de l'ordre de 0.8 nm .

II-4-7- Spectroscopie RMN de solide ^{27}Al et ^{29}Si

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) permet d'obtenir des informations sur la structure et les aspects dynamiques des solides, y compris les minéraux argileux. Le principe de la RMN repose sur l'interaction des moments magnétiques nucléaires $\mu_n (= (h/2\pi)\gamma_n I$ où h : constante de Planck, γ_n le rapport gyromagnétique et I le moment nucléaire de spin) avec un champ magnétique externe B_0 . Cette interaction induit la dégénérescence du moment de spin nucléaire I en $2I+1$ niveaux d'énergie (Interaction Zeeman) (Figure II-5a). L'irradiation de l'échantillon avec une radiofréquence $\omega_0 (= \gamma_n B_0)$ produit l'absorption de l'énergie de résonance entre des niveaux d'énergie adjacents (Interaction quadripolaire de 1^{er} ordre) (Figure II-5b). La spectroscopie RMN est sensible à l'environnement local des atomes. Un noyau dans différents environnements structuraux "observe" des champs magnétiques légèrement différents et absorbe par conséquent des photons de différentes fréquences. Comme ces champs magnétiques dépendent généralement de l'orientation du cristal par rapport à B_0 , le spectre RMN des poudres est faiblement résolu du fait de l'élargissement du signal RMN. Outre le déplacement chimique, d'autres interactions anisotropes réduisent la résolution spectrale telles que: i) les interactions dipolaires (H_D) entre les moments magnétiques du noyau; ii) les interactions paramagnétiques (H_p) entre les moments magnétiques du noyau et les centres paramagnétiques et iii) les interactions quadripolaires (H_Q) entre les moments quadripolaires du noyau et les gradients du champ électrique aux sites occupés [33]. Toutes ces interactions contiennent un terme en $3\cos^2\theta - 1$. La résolution des déplacements chimiques dans les spectres RMN des solides peut être améliorée en éliminant ces sources d'élargissement. De ce fait, le terme $3\cos^2\theta - 1$ doit s'annuler en faisant subir à l'échantillon une rotation rapide autour d'un axe incliné d'un angle θ , dit magique, de valeur $54^\circ 44'$ par rapport à la direction du champ magnétique externe B_0 . Le spectre obtenu par cette technique, baptisée spectroscopie RMN à rotation à l'angle magique (MAS NMR: Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance), est constitué d'un pic principal et de bandes satellites, appelées bandes rotations (spinning bands), qui sont des échos du signal principal créés lors de l'impulsion. Celles-ci sont disposées symétriquement de part et d'autre du pic central et leurs positions sont décalées en fréquence par des multiples entiers de la fréquence de rotation. Ainsi, ces bandes rotations sont d'autant plus éloignées du pic central que la vitesse de rotation est élevée. De même, leur intensité est d'autant plus faible que la vitesse de rotation est importante et/ou la valeur du champ magnétique B_0 est faible. Actuellement, la vitesse de rotation, permettant d'améliorer la résolution spectrale, peut atteindre 35 kHz [33].

II-4-7-1- Le silicium

Le ^{29}Si a un noyau de spin 1/2, il présente une faible sensibilité en RMN. De plus, il possède un temps de relaxation relativement long (pouvant atteindre plusieurs centaines de secondes selon les cas) [34], C'est pourquoi l'enregistrement des spectres de RMN du silicium nécessite une durée d'acquisition très longue (plusieurs heures), afin d'obtenir un rapport signal sur bruit exploitable par de nombreuses accumulations (augmentation de la sensibilité du signal de RMN).

La RMN MAS du ^{29}Si révèle la présence de cinq pics nettement séparés correspondant aux cinq environnements différents du Si. Chaque Si est coordonné à quatre atomes d'oxygène, mais chaque atome d'oxygène peut être lié soit à un autre Si, soit à un Al, d'où les cinq possibilités représentées par le symbole Q_n , où Q représente un atome de silicium et n son degré de connectivité, c'est à dire le nombre d'autres unités Q liées au tétraèdre SiO_4 considéré: $Q_0 = \text{Si}(\text{OAl})_4$, $Q_1 = \text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$, $Q_2 = \text{Si}(\text{OAl})_2(\text{OSi})_2$, $Q_3 = \text{Si}(\text{OAl})(\text{OSi})_3$ et $Q_4 = \text{Si}(\text{OSi})_4$. Ainsi, Q_0 représente l'anion orthosilicate monomère SiO_4^{4-} , Q_1 un tétraèdre en extrémité de chaînes, Q_2 un groupement interne à une chaîne ou à un cycle (Figure II-6) [35].

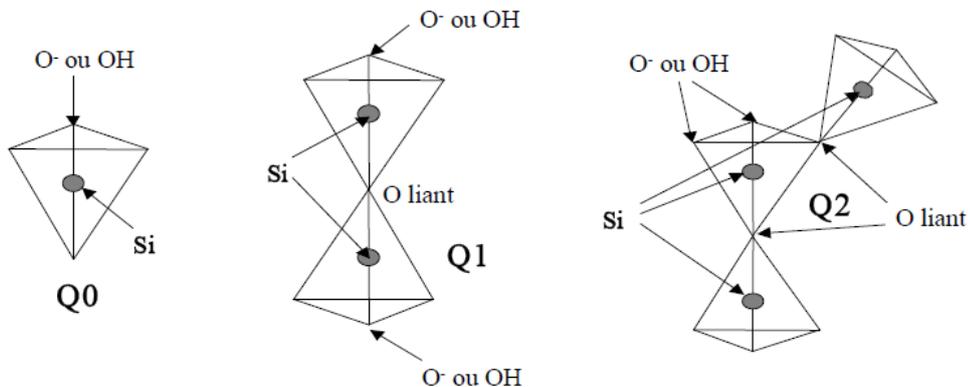


Figure II-6: Les degrés de connectivités des tétraèdres de silicium avec leur nomenclature en RMN du silicium [35].

A chacun de ces types de coordinances peuvent être assignés des domaines caractéristiques des déplacements chimiques se situant entre -60 et -120 ppm par rapport au Tétraméthylsilane (TMS), choisi comme composé de référence. Ces domaines (Figure II-7)

peuvent être utilisés dans les investigations structurales des matériaux silicatés, en l'occurrence les minéraux argileux [33, 35].

Le déplacement chimique du ^{29}Si dépend de divers paramètres structuraux, tels la nature des substituants (Si-O-Si, Si-O-Al...), le nombre de coordination, ou la géométrie du silicate. Ainsi, diverses corrélations ont pu être établies entre le déplacement chimique du ^{29}Si et la distance Si-O [36, 37] ou la valeur de l'angle Si-O-Si [38]. Par ailleurs, le déplacement chimique du ^{29}Si est également affecté par l'électronégativité des autres cations auxquels les atomes d'oxygène d'un tétraèdre de silicium sont coordonnés [39, 40].

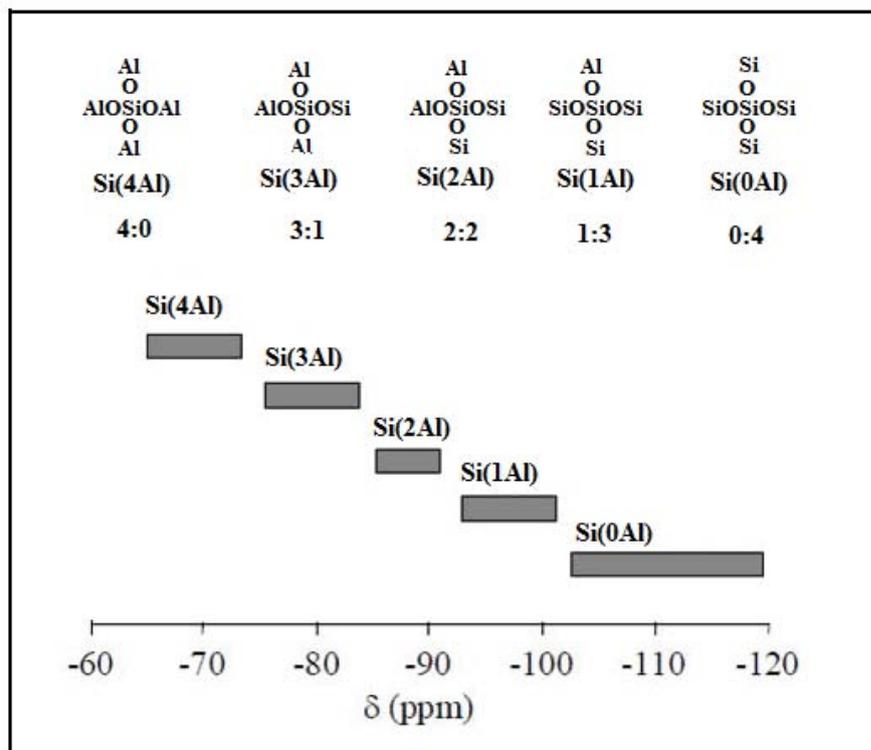


Figure II-7: Degré de connectivité en fonction de déplacement chimique de ^{29}Si [33, 35, 36].

II-4-7-2- L'aluminium

^{27}Al a une abondance naturelle de 100% et un spin nucléaire $I = 5/2$, ce qui lui confère une forte résonance qui est élargie et rendue symétrique par des effets quadripolaires du second ordre [33]. Les spectres RMN MAS de ^{27}Al des minéraux argileux présentent un grand intérêt car ils permettent de distinguer deux coordinences: la coordinence octaédrique de Al dans la couche octaédrique donnant un pic vers 0 ppm par rapport à la référence

$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ aqueux, tandis que Al en coordination tétraédrique, en substitution au Si dans la couche tétraédrique, donne un pic situé dans la gamme 50 – 65 ppm [41,42].

Les spectres ^{29}Si et ^{27}Al RMN-MAS ont été collectés dans notre cas à la température ambiante à l'aide du spectromètre Bruker Advance 500 équipé d'une sonde à rotation à l'angle magique de polarisation transversale 4 mm compatible avec un assemblage standard de rotation. Les mesures ^{29}Si RMN-MAS ont été effectuées à 99.36 MHz, alors que celles de ^{27}Al RMN-MAS ont été réalisées à 130.32 MHz. Les déplacements chimiques de ^{29}Si ont été enregistrés par rapport à la référence d'une solution de tétraméthylsilane (TMS). En revanche, ceux de ^{27}Al ont été mesurés par référence à une solution standard aqueuse de AlCl_3 qui fournit l'aluminium octaédrique Al(VI) sous la forme $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

II-4-8- Zétamétrie

Le principe de cette technique repose sur la mesure de la mobilité électrocinétique des particules chargées en suspension dans un réservoir électrolytique. L'application d'un champ électrique entraîne les particules chargées vers l'électrode de charge opposée : C'est le phénomène d'électrophorèse. Simultanément à l'électrophorèse intervient le phénomène d'électroosmose. Les parois de la cellule étant chargées, il en résulte, sous l'effet du champ électrique appliqué, un déplacement du fluide dans son ensemble, selon un profil parabolique. La mobilité U_e des particules est définie comme le rapport entre leur vitesse V et le champ électrique E appliqué : $U_e = V/E$. la mobilité électrophorétique (U_e) est liée à la valeur du potentiel électrocinétique zêta (ζ) par la relation d'Henry [43]:

$$U_e = (2\varepsilon\varepsilon_0\zeta/3\eta) \times f(\kappa^{-1}a) \quad (\text{II-6})$$

Où :

η : la viscosité du liquide

$\varepsilon\varepsilon_0$: la constante diélectrique du liquide

κ^{-1} : la longueur de Debye

a : le rayon de la particule.

Le facteur $f(\kappa^{-1}a)$ dépend de la forme de la particule. Dans le cas d'une particule sphérique, et si $\kappa^{-1}a$ est très supérieur à 1 (double couche mince devant la taille des particules), la relation se simplifie selon l'équation de Smoluchowski où $f(\kappa^{-1}a) = 3/2$ [44]:

$$U_e = \varepsilon\varepsilon_0\zeta/\eta \quad (\text{II-7})$$

Cette relation simple permet de déterminer, à partir de la vitesse de mobilité (U_e) des particules chargées en suspension sous l'effet d'un champ électrique appliqué, le potentiel électrocinétique zêta (ζ) correspondant au potentiel mesuré à l'interface entre la couche compacte de Stern et la couche diffuse (voir chapitre I.B.5.2.). Il est assimilé à la charge de surface des particules.

Les dispersions argileuses ont été d'abord agitées pour quelques minutes et leur pH est ajusté à partir de la valeur initiale ($7,5 \pm 0,5$) à une valeur désirée dans l'intervalle [2,5 – 12] par ajout de quantités bien données de HCl ou de NaOH. Les mesures du potentiel zêta des particules d'argiles étudiées ont été réalisées à la température ambiante avec un appareil Zetaphoremeter II, modèle Z3000 dont la description est détaillée ailleurs [45]. Ces mesures ont été effectuées en absence d'électrolyte puisque nos études visent à examiner l'effet du pH plutôt que celui du sel sur la mobilité électrophorétique de nos particules d'argile.

II-4-9- Mesure du potentiel d'écoulement

Le principe de cette technique repose sur la titration d'une suspension de particules de minéral argileux à l'aide de surfactant cationique: le bromure ou le chlorure de céthyltriméthylammonium (CTABr ou CTACl) ou de bleu de méthylène (BM) et en utilisant un appareil de mesure du potentiel (Détection de charge de particules, instrument Müteck). La cellule de mesure (Figure II-8) est composée d'une enceinte cylindrique en poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE) comportant à son tour un piston en PTFE. 10 ml d'une suspension d'argile (0.2 % pds) est placée dans l'espace (0.5mm) compris entre la paroi de l'enceinte et le piston et est dispersée sous ultrasons pendant 2 mn. Après avoir relevé son pH initial, des quantités variables de solution aqueuse du titrant sont ajoutées, au bout de chaque minute, à cette suspension à l'aide d'une micropipette BRAND. Le potentiel normé (appelé aussi potentiel d'écoulement induit) est mesuré entre deux électrodes en or placées aux extrémités opposées de l'enceinte. Au fil des mesures, le piston se déplace sinusoïdalement à une fréquence de 4Hz en va et vient et force la suspension d'argile de se déplacer et d'écouler le long des parois de l'enceinte. Le potentiel normé, mesuré durant le mouvement du piston, résulte de la séparation des contre ions des particules d'argiles adsorbées sur les parois de l'enceinte.

Cette technique permet aussi d'évaluer la CEC, comme expliqué ci-dessus au paragraphe II-4-1, ainsi que la surface spécifique interne du minéral argileux, comme évoqué au paragraphe I.B.2.2.2.



Figure II-8 : Appareil de mesure du potentiel d'écoulement induit (micro-mütick)

II-4-10- Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, un spectre de dispersion en énergie (EDAX) donne une information semi-quantitative sur la composition chimique du matériau examiné [22].

Le MEB utilisé dans la caractérisation de nos échantillons est de type Jeol JSM 6400 équipé d'un canon à émission de champ et d'un système d'analyse EDAX de type Oxford (détecteur Si-Li, programme MK). Les poudres ont été collées sur du scotch de carbone à double-face, ensuite métallisées en déposant un film superficiel d'argent par la méthode de pulvérisation cathodique au moyen d'un métalliseur de type "EDWARDS

S150B". La tension d'accélération des électrons est 10 kV, le grandissement peut atteindre x 100 000 et la résolution théorique de l'appareil est de 4,5 nm.

II-4-11- Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le principe de la microscopie électronique à transmission est basé sur l'interaction d'un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons et accélérés par une tension V_0 stabilisée et un échantillon mince. Le faisceau d'électrons transmis à travers l'objet mince est utilisé, moyennant un ensemble de lentilles, pour donner une image ou une image à l'infini correspondant au diagramme de diffraction [22]. Ainsi, la technique de MET permet de recueillir des informations à caractères divers:

- morphologiques: taille et forme de poudres très fines, existence de domaines différents (amorphes ou cristallins, ferromagnétiques ou magnétiques,...),
- cristallographiques : identification des structures cristallines (réseaux de Bravais, paramètres de la maille, groupe spatial),...
- chimiques: analyse élémentaire quantitative par spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDAX),
- électroniques, électriques et magnétiques.

Pour préparer les lames minces des différents échantillons argileux, une petite quantité des poudres fines des échantillons d'argile, avant ou après fonctionnalisation à l'aide du TiO_2 , est mise en suspension dans de l'éthanol et dispersée dans un bac à ultrasons. Une ou plusieurs gouttes de cette suspension sont déposées sur une grille de cuivre cylindrique de 3 mm de diamètre, recouverte d'un film de carbone. Après séchage, la lame est introduite dans le porte-objet et observée au microscope électronique en transmission. Le microscope électronique utilisé est un «JEOL JEM 2010» dont le canon thermoélectronique est équipé d'une cathode en hexaborure de lanthane « LaB_6 », un analyseur EDAX «TRACOR» couplé, complète l'appareillage. Le microscope est installé dans le service commun «TEMSCAN» de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.

II-4-12- Mesure de la surface spécifique

Comme il a été évoqué au paragraphe I.B.2.2.2., La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) est la méthode la plus

fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Brunauer, Emmet et Teller (BET) [46] ont conçu un modèle d'adsorption en multicouches de molécules d'azote. Les surfaces spécifiques de nos différents échantillons ont été déterminées à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareillage de type Micromeritics ASAP 2020 V 3.01 H. Les échantillons argileux (160 mg environ) ont subi au préalable un dégazage à 150°C sous vide pendant 24 h. Leurs surfaces spécifiques ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N₂ en appliquant la méthode connue de BET.

II-4-13- Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une des techniques principales utilisées pour l'analyse de la composition des surfaces des matériaux, en l'occurrence les minéraux argileux. Le principe de cette technique est fondé sur la mesure de la distribution d'énergie cinétique des électrons (photoélectrons) émis à partir de orbites des éléments constituant un échantillon solide lorsque celui ci est irradié par un faisceau de rayons X monochromatique d'énergie $h\nu$ (Figure II-9) [47]. L'énergie de liaison de l'électron à l'orbite (EL_x) est donnée par la différence entre l'énergie des photons primaires ($h\nu$) et l'énergie cinétique du photoélectron (E_p):

$$EL_x = h\nu - E_p \quad (\text{II-8})$$

Néanmoins, l'émission d'un photoélectron dans un atome donné crée une lacune dans son orbitale interne et engendre son instabilité. La relaxation de l'atome excité peut être opéré par le processus de transition Auger qui se manifeste par le transfert d'un électron du niveau juste supérieur vers la lacune et la libération de l'excès d'énergie par émission d'un électron d'une autre orbite externe (électron Auger XYZ) (Figure II-9). L'énergie cinétique de l'électron Auger (E_A) est donnée, en fonction des énergies de liaison des électrons des trois niveaux X, Y et Z participant dans la transition Auger, par:

$$E_A = EL_x - EL_Y - EL_Z \quad (\text{II-9})$$

La technique XPS mesure justement aussi bien les photoélectrons que les électrons Auger. Le faisceau de rayons pénètre dans l'échantillon à une profondeur de 1 à 100 μm , engendrant l'éjection de photoélectrons et les électrons Auger. Durant leur migration vers la surface, les électrons échappés des profondeurs de l'échantillon peuvent perdre leur énergie cinétique par diffusion inélastique. C'est cette diffusion inélastique des électrons qui engendre le bruit de

fond du spectre XPS. Le libre parcours moyen de diffusion inélastique d'un électron dans le solide dépend de son énergie cinétique. L'énergie cinétique aussi bien des photoélectrons que des électrons Auger mesurée par la technique XPS conventionnelle est inférieure à 1500 eV et leur libre parcours moyen est très court, typiquement de l'ordre de nm. Ainsi, la technique XPS est une méthode de caractérisation des surfaces. Tous les éléments, à l'exception de H et He, peuvent être détectés par cette technique tant que leurs concentrations excèdent 0.1 – 1% en permettant de déterminer également leur degré d'oxydation et de renseigner également sur leur état de la liaison chimique. Comme la technique XPS n'est pas destructive, elle permet aussi de révéler des différences dans la composition chimique entre la surface et le volume et évalue les changements aussi bien dans la composition que dans les liaisons chimiques résultant des interactions de la surface avec les autres matériaux.

Les analyses par XPS des différents échantillons argileux, avant et après fonctionnalisation TiO₂, ont été réalisées au Laboratoire CIRIMAT. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre VG ESCALB MK II muni d'une anticathode de Mg K_{α1,2} (1253,6 eV). Toutes les énergies de liaison ont été recalibrées par rapport à celle du carbone aliphatique C_{1s} de contamination égale à 284,6 eV. En effet, malgré le dégazage des échantillons, leur surface subit en général une contamination provenant de l'adsorption de gaz résiduels.

II-5- Essais d'adsorption

Afin que le phénomène d'adsorption n'interfère pas avec le phénomène de photocatalyse et d'identifier par conséquent le colorant le plus convenable aux études d'activité photocatalytiques de nos échantillons, nous avons étudié l'effet de la nature du colorant ionique sur la capacité d'adsorption de nos argiles. Les expériences d'adsorption ont concerné deux types de colorants: le bleu de méthylène (BM) cationique et l'orange G (OG) anionique. Ces essais ont été ainsi effectués à la température ambiante exclusivement sur la fraction argileuse Na⁺-Rhassoul dans un réacteur batch en mettant en suspension d'abord 25 mg d'argile dans 25 ml d'eau distillée. La suspension argileuse a été par la suite agitée et bien dispersée pendant 2 h. Puis, des volumes déterminés de solutions de concentrations 10⁻³ M de BM ou de l'OG y ont été ajoutées de sorte que la concentration finale des colorants dans le milieu réactionnel soit de 10⁻⁵ M. Pour déterminer la concentration du colorant non adsorbée, on a procédé au prélèvement de 3 ml de la suspension argileuse chaque 5 min pour la centrifuger à 12500 tours/min pendant 5 min, et ce afin d'éliminer les particules argileuses.

Au cours de l'expérience, le volume de la solution varie donc, ainsi que la masse d'argile: pour calculer la quantité de colorant adsorbée, nous avons considéré en première approximation que le rapport V/m_{argile} est resté constant. La concentration du colorant dans le surnageant a été déterminée à l'aide du spectrophotomètre Perking Elmer (UV-Vis-NIR) à partir des courbes linéaires d'étalonnage, représentant l'absorbance en fonction de la concentration du colorant, préalablement établies aux longueurs d'onde 664 nm et 480 nm auxquelles se produisent les absorbances du BM et de l'OG respectivement.

II-6- Essais de photocatalyse

II-6-1- Cellule de photocatalyse

Au cours de cette étude, nous avons dupliqué au Laboratoire de Matière condensée et Nanostructures (LMCN) de la FSTG de Marrakech, un banc de test de la photocatalyse similaire à celui construit au CIRIMAT [(Figure II-9). Il comporte:

- 1) une lampe UV (Philips HPN) de 125 W, dont le spectre d'émission est donné sur la figure II-10. Elle émet une radiation principale dans le domaine ultra-violet à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie est supérieure au gap d'énergie de l'anatase (3,2 eV) [49]. Par conséquent, elle permettra d'activer le matériau par génération de paires électron-trou. Son intensité peut être ajustée en jouant sur la distance réacteur - lampe. En effet, à l'aide d'un radiomètre, la puissance a été fixée à $1,05 \text{ mW.cm}^{-2}$ afin de simuler l'intensité des UVA du spectre solaire sur terre [50];
- 2) Le réacteur, une cuve rectangulaire en quartz de volume 28,8 ml ($40 \times 20 \times 36 \text{ mm}^3$), transparent aux longueurs d'ondes supérieures à 290 nm, qui contient la solution (25 ml) d'orange G à décomposer. Un couvercle en Téflon permet d'éviter l'évaporation de la solution au cours des analyses;
- 3) Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur;
- 4) L'ensemble réacteur / agitateur / lampe se trouve dans une enceinte climatique à température constante (25°C) qui sert à maintenir l'échantillon aux conditions expérimentales imposées, à refroidir l'espace d'analyse chauffé par la lampe UV et à protéger l'expérimentateur du rayonnement UV.

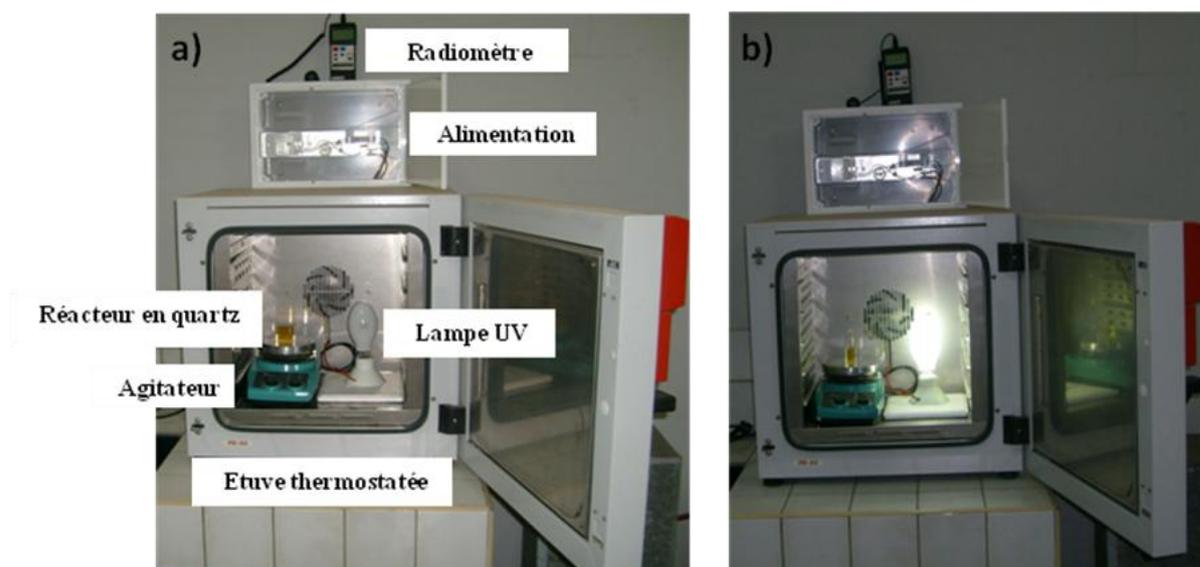


Figure II-9: Bâti de photocatalyse mis en place au Laboratoire de Matière Condensée et Nanostructures (LMCN), FSTG – Marrakech: a) Avant la mise en marche b) Après la mise en marche

II-6-2- Conditions des essais

Une masse de 25 mg de catalyseur est dispersé dans 25 ml de la solution du colorant d'orange G, puis le mélange a été placé dans une cuve en quartz à l'abri de la lumière et sous agitation pendant 30 minutes afin de permettre à l'équilibre d'adsorption des espèces sur la surface de s'établir. Après 30 minutes, la lampe atteint son intensité maximale et l'ensemble catalyseur polluant est irradié sous un flux constant de photons. Le suivi de la réaction photocatalytique se fait par photocolorimétrie en prélevant, au bout de chaque 15 mn, 2 mL de la suspension argile/solution de l'OG. Les particules argileuses ont été éliminées avec un filtre en membrane PTFE dont le seuil de coupure est de 0.45 μm et le surnageant récupéré est analysé par le biais d'un spectrophotomètre UV / Vis / NIR. A cet effet, la concentration de l'OG dans le surnageant a été déterminée, comme expliquée ci-dessus, en reportant l'absorbance correspondante mesurée à 480 nm dans la courbe d'étalonnage préétablie et en appliquant la loi de Beer – Lambert.

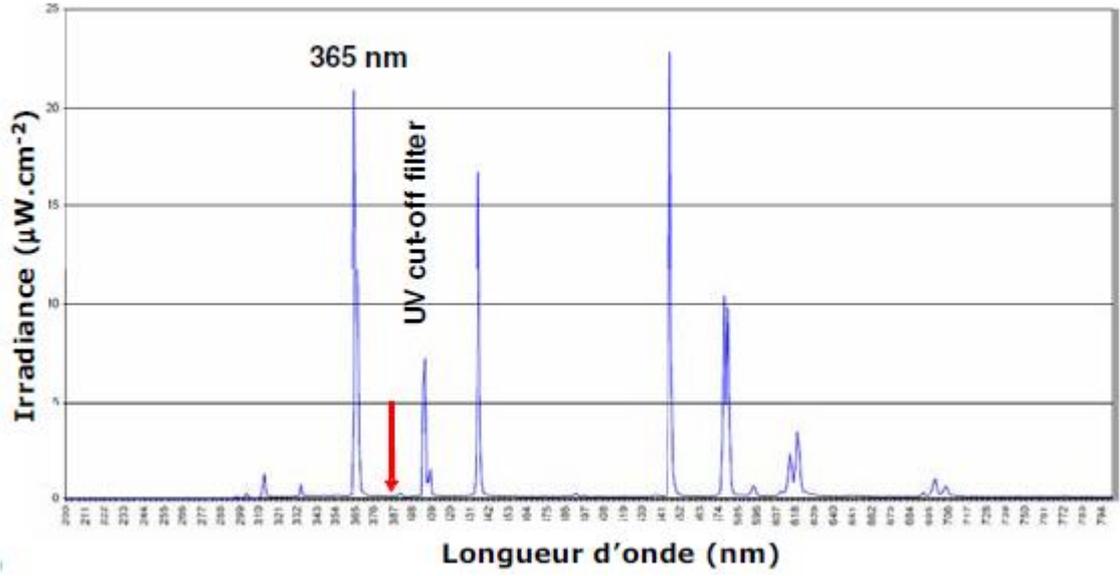


Figure II-10: Spectre d'émission de la lampe UV en fonction de la longueur d'onde.

Références bibliographiques:

- [1] M. Benammi & J.J. Jeager. Datation des formations continentales du Jbel Rhassoul à l'aide des micro-mammifères. Notes et Mémoires, Société Marocaine de Géologie du Maroc (1995), 251.
- [2] B. Rhouta, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjoud, L. Daoudi, F. Maury, F. Senocq, A. Maazouz, and J.-F. Gerard. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. *Clay minerals* (2008), 43, 393–404.
- [3] L. Daoudi et J.F. Deconninck. Contrôles paléogéographique et diagénétique des successions sédimentaires argileuses du bassin atlasique au Crétacé (Haut Atlas occidental, Maroc). *Journal of African Earth Sciences* (1994), 18, 123-134.
- [4] M. Marzoqi, thèse de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech "Les systèmes sédimentaires marins paléogènes d'Ait Ourir; Séquences de faciès-Modèle de paléomilieux-Géochimie des carbonates-Approche eustatique", (1990).
- [5] E.H. Chellai, M. Marzoqi, A. Pascal, M. Mouflih. Stratigraphy and evolution of Upper Cretaceous-Paleogene sedimentary systems in the Marrakech High Atlas (Morocco). *Comptes Rendus Académie des Sciences-Paris* (1995), 321, 745-752.
- [6] A. Benaboud, A. Lopez Galindo, P. Fenoll Hach-Ali, E. H. Chellai, L. Daoudi. The presence, genesis and significance of palygorskite in some Moroccan Tertiary sequences. in: M. Ortega, A. López-Galindo, I. Palomo (Eds), *Advances in Clay Minerals, Spanish-Italian Meeting on Clay Minerals, Granada* (1996), 87-89.
- [7] L. Daoudi. Palygorskite in the uppermost Cretaceous-Eocene Rocks from Marrakech High Atlas, Morocco. *J. African Earth Sciences* (2004), 39, 353-358.
- [8] L. Daoudi, A. Knidiri, and B. Rhouta. Structure, properties and genesis of Moroccan palygorskite. *Oriental J. Chemistry* (2009), 25, 855-862.
- [9] T. Holtzapffel. Les minéraux argileux: préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du nord* (1985), 12, 1543.
- [10] M. L. Jackson. (1977) *Soil chemical analysis advanced course 2nd edition 11th printing* Published by the author, Madison, WI dans Shariatmadarim. Interactions of phosphates and selected organic molecules with palygorskite and sepiolite, thèse PhD, Université de Saskatchewan, Canada (1998), 213 pages.

- [11] J. Briant. Les phénomènes électriques aux interfaces. Pp.153-207 in: Phénomènes d'interface. Agents de surface. Principes et modes d'action. Editions Technip, Paris et l'Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison (1989), 340 pages.
- [12] J.P. Jolivet. De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. International. editions/CNRS edition Paris, (1994), 387 pages.
- [13] B.A. Goodman, J.D. Russel, and A.R. Fraser. A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals* (1976), 24, 53–59.
- [14] O. P. Mehra, and M. L. Jackson, Iron oxide removal from soils and clays by a dithionide-citrate system buffered with sodium bicarbonate. Seventh national conference on clays and clay minerals (1956), 317-327.
- [15] F. Bergaya. Matériaux argileux ; structure, propriétés et applications. Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, (1990), 511-537.
- [16] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras. Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites. *Microporous Mater* (1994), 2, 525–535.
- [17] J.L. Valverde, A. de Lucas, F. Dorado, A. Romero, P B. García. Influence of the operating parameters on the selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons using Cu-ion-exchanged titanium pillared interlayer clays (Ti-PILCs). *Ind. Eng. Chem. Res* (2005), 44, 2955-2965.
- [18] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat, H. Khalaf. The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti/Zr-pillared bentonites as photocatalyst. *Am. J. Appl. Sci*, (2005), 2, 1136–1140.
- [19] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu. Solvothermal preparation of TiO₂/ montmorillonite and photocatalytic activity. *Applied Clay Science* (2009), 43, 156–159
- [20] P. Aranda, R. Kun, M. A. Martin-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány, and E. Ruiz-Hitzky. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater* (2008), 20, 84-91.
- [21] I. Mantin et R. Glaeser. Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. *Bulletin du Groupe Français des Argiles* (1960), 50, 83-88.

- [22] J. E. Kogel, and S.A. Lewis. Baseline studies of the clay minerals society source clays: chemical analysis by inductively coupled plasma-mass spectroscopy (ICP-MS) *Clays and Clay Minerals* (2001), 49(5), 387-392.
- [23] J.-P. Eberhart. *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Bordas, Paris (1989), p 614.
- [24] H. P. Klug, L. E. Alexander, *X-Ray diffraction procedures*, John Wiley & Sons, New York (1974).
- [25] V.C. Farmer, *The Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor (1974).
- [26] S. Petit, J-L. Robert, A. Decarreau, G. Besson, O. Grauby, and F. Marton. Rapport des méthodes spectroscopiques à la caractérisation des phyllosilicates 2:1 Contribution of spectroscopic methods to 2:1 clay characterization *Bull Centre Rech Explor- Prod Elf Aquitaine* (1995), 19(1), 119-147.
- [27] L.J. Janick, J.O. Skjemstad, R.H. Merry. Can mid infrared diffuse reflectance analysis replace soil extraction. *Australian Journal of Experimental Agriculture* (1998), 38(7), 681-696.
- [28] J. Madéjova, and P. Komadel. Baseline studies of the clay minerals society source clays: infrared methods *Clays and Clay Minerals* (2001), 49(5), 410-432.
- [29] J. Bishop, J. Madéjova. The influence of structural Fe, Al and Mg on the infrared OH bands in spectra of dioctahedral smectites. *Clay Minerals* (2002), 37(4), 607-616.
- [30] J. Madejová. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* (2003), 31, 1-10.
- [31] V. Gionis, G.D. Kacandes, I.D. Kastritis, and G.D. Chryssikos. On the structure of the palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. *American Mineralogist* (2006), 91, 1125-1133.
- [32] V. Gionis, G.D. Kacandes, I.D. Kastritis, and G.D. Chryssikos. Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and Clay Minerals* (2007), 55(6), 543-553.
- [33] J. Sanz. Nuclear magnetic resonance spectroscopy. dans: F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly (Eds), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Elsevier, (2006), 1, 919-938.
- [34] P.F. Barron, R.L. Frost et J.O. Skjemstad. ^{29}Si spin-lattice relaxation in aluminosilicates. *J Chem. Soc., Chem. Commun* (1983), 581-583

- [35] G. Engelhardt et D. Michel. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. Wiley (1987).
- [36] A.R. Grimmer, R. Peter, E. Fechner et G. Molgedey. Highresolution ^{29}Si NMR in solid silicates. Correlations between shielding tensor and Si-O bond length. Chemical Physics Letters (1981), 77(2), 331-335.
- [37] A.R. Grimmer et R. Radeaglia. Correlation between the isotropic ^{29}Si chemical shifts and the mean siliconoxygen lengths in silicates. Chemical Physics Letters (1984), 106, 262-265.
- [38] J. Smith et C.S. Blackwell. Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs. Nature (1983), 303, 223-225.
- [39] M. Magi, E. Lippmaa, A. Samoson, G. Engelhardt, et A.R. Grimmer. Solid-state high-resolution silicon-29 chemical shifts in silicates. J. Phys. Chem. (1984), 88, 1518-1522.
- [40] G. Engelhardt et R. Radeaglia. A semi-empirical quantum-chemical rationalization of the correlation between Si-O-Si angles and ^{29}Si NMR chemical shifts of silica polymorphs and framework aluminosilicates (zeolites). Chemical Physics Letters (1984), 108, 271-274.
- [41] S. Komarneni, C.A. Fyfe, C.J. Kennedy and H. Strobl. Characterization of synthetic and naturally occurring clays by ^{27}Al and ^{29}Si magic-angle spinning NMR spectroscopy. Journal of the American Ceramics Society (1986), 69, 45-47.
- [42] D.E. Woessner, Characterization of clay minerals by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy. American Mineralogist (1989), 74, 203-215.
- [43] R.W. O'Brien, and R.W. White. Electrophoretic mobility of a spherical colloidal particle. J. Chem. Soc. Faraday Trans (1978), 2(74), 1607-1626.
- [44] W.W. Tscharnuter, Mobility measurements by phase analysis. Applied optics (2001), 40(24), 3995-4003.
- [45] A. Jada, A. Ait Chaou. Surface properties of petroleum oil polar fraction as investigated by Zetametry and DRIFT spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering (2003), 39, 287-296.
- [46] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller. Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of American Chemical Society (1938), 60, 309-319
- [47] H. Seyama, M. Soma, and B.K.G. Theng. X-ray Photoelectron spectroscopy. dans: F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly (Eds), Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Elsevier (2006), 1, 865-878.

- [48] C. Sarantopoulos. Photocatalyseurs a base de TiO_2 préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux. Thèse de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (France) (2007) 204 pages.
- [49] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* (2004), 32, 33–177.
- [50] A. Fujishima, K Hashimoto, T. Watanabe. TiO_2 Photocatalysis Fundamentals and Applications. BKC, Tokyo May (1999).

Chapitre III: Caractérisation des argiles et de leurs fractions argileuses

III-1 L'argile Rhassoul, sa fraction argileuse Na⁺-Rhassoul et étude de ses interactions avec des colorants organiques

III-1-1 Le Rhassoul et sa fraction argileuse Na⁺-Rhassoul

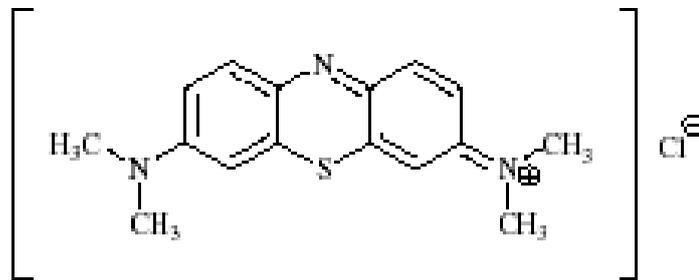
Comme il a été défini dans le chapitre II, le Rhassoul est une argile naturelle commerciale ancrée dans le patrimoine marocain en raison de son utilisation depuis fort longtemps par nos ancêtres dans le domaine du cosmétique. La première étude sur le Rhassoul a été effectuée par Dammour [1] et, depuis de nombreuses études [2-6], focalisées en particulier sur la genèse et les caractéristiques géologiques de cette argile, ont suivi. Très récemment, une étude minutieuse portant sur les caractérisations minéralogiques et physico-chimiques de cette argile ainsi que de sa fraction fine (< 2 µm) homoionisée par Na⁺ (Na⁺-Rhassoul) a été effectuée par Rhouta *et col.* [7]. Ces auteurs [7] ont trouvé que le Rhassoul brut est majoritairement composé d'une fraction argileuse de phyllosilicates monominérale associée à de petites quantités de quartz (2%) et de calcite (< 5%). L'élucidation de la cristallographie de la fraction argileuse (< 2 µm) homoionisée par le sodium (Na⁺-Rhassoul) a montré qu'elle est exclusivement formée d'une smectite triocatédrigue magnésienne correspondant à la stévensite. Elle présente la particularité d'être très riche en Al (% pds (Al₂O₃) = 4 %) par rapport aux stévensites d'autres provenances (Springfield, New Jersey, Etats Unis; Prócida Island, Italie) dont la teneur en Al₂O₃ communément reportée n'excède pas 1 % pds [8]. La formule structurale de cette stévensite est du type (Na_{0.25}K_{0.20})(Mg_{5.04}Al_{0.37}Fe_{0.20}□_{0.21})_{5.61}(Si_{7.76}Al_{0.24})₈O₂₀(OH)₄. Sa capacité d'échange cationique, sa surface spécifique et son volume poreux sont de l'ordre de 60 m_{eq}/100 g, 150 m²/g et 0,1057 cm³/g. Le label de la fraction argileuse du Rhassoul (Na⁺-Rhassoul) sera remplacé dans la suite de ce rapport par Na⁺-stévensite.

Nous avons réobtenus les mêmes résultats de caractérisations de la fraction argileuse du Rhassoul que ceux publiés par Rhouta *et col.* [7]. De ce fait, nous avons opté de les présenter dans le chapitre IV consacré à la fonctionnalisation des argiles, et ce en guise de comparaison et de référence pour vérifier si la modification chimique et/ou la fonctionnalisation de la stévensite a été effectivement accomplie. En revanche, nous présentons dans ce chapitre plutôt les résultats issus de la caractérisation électrocinétique (charge de surfaces, mobilité électrophorétique,..) de la fraction argileuse Na⁺-stévensite et de leur corrélation avec l'interaction de la stévensite avec des colorants ioniques. Cette étude

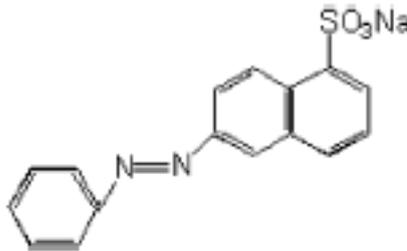
permettrait en fait de faire au préalable le choix judicieux du colorant modèle à mettre en jeu dans nos essais de photocatalyse afin de pallier au problème d'interférence des phénomènes d'adsorption et de photocatalyse.

III-1-2- Etude des interactions de Na⁺-stévensite avec des colorants organiques

L'étude d'adsorption sur Na⁺-stévensite a porté d'une part sur le bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique dont la masse molaire est de 356 g/mol, la longueur d'onde de la bande d'absorption principale est de 660 nm et la structure est schématisée ci-dessous.



D'autre part, elle a concerné également l'orange G (OG) qui est en revanche un colorant anionique dont la masse molaire est de 350.33, l'absorption maximale est à une longueur d'onde de 495 nm et il présente la structure ci-après :



Les conditions des essais d'adsorption ainsi que la méthode de détermination des concentrations des colorants adsorbés par la fraction argileuse (Na⁺-stévensite) sont explicitées dans le chapitre II (paragraphe II.5). Les figures III.1 et III.2 représentent l'évolution des spectres d'absorption, déterminés par spectrophotométrie sur le surnageant des prises d'essai prélevées à des temps de contact variables de Na⁺-stévensite avec l'OG et le BM respectivement. Il est à noter que l'absorbance de l'OG, restant dans la solution après différentes durées d'adsorption sur Na⁺-stévensite, (Figure III.1), demeure inchangée, indiquant ainsi que l'adsorption de ce colorant sur Na⁺-stévensite est quasiment nulle. En revanche, l'absorbance du BM restant dans la solution diminue fortement au fur et à mesure

que la durée de son maintien en contact sous agitation avec des particules de Na^+ -stévensite augmente (Figure III.2). En effet, le spectre d'absorbance mesuré sur la prise d'essai prélevée après 23 min d'essai d'adsorption est quasiment aplatie indiquant que presque toute la concentration initiale du BM est retenue par les particules du minéral argileux, comme en témoigne d'ailleurs la transparence du surnageant. Ce résultat confirme une forte adsorption du BM sur les particules de Na^+ -stévensite. Cette différence de comportement de Na^+ -stévensite vis-à-vis de l'adsorption des deux types de colorants peut être expliquée sur la base des considérations électrostatiques. En effet, comme il a été évoqué au chapitre IB, paragraphe I.B.2.2.2., les particules de Na^+ -stévensite étant chargées négativement, elles manifestent des forces de répulsion vis-à-vis du colorant anionique OG et des forces d'attraction vis-à-vis du colorant cationique BM. Cette explication est davantage consolidée en suivant les charges de surfaces des particules en dispersion aqueuse de la fraction argileuse (Na^+ -stévensite) lors de leur titration avec du BM, comme on va le voir dans le paragraphe suivant.

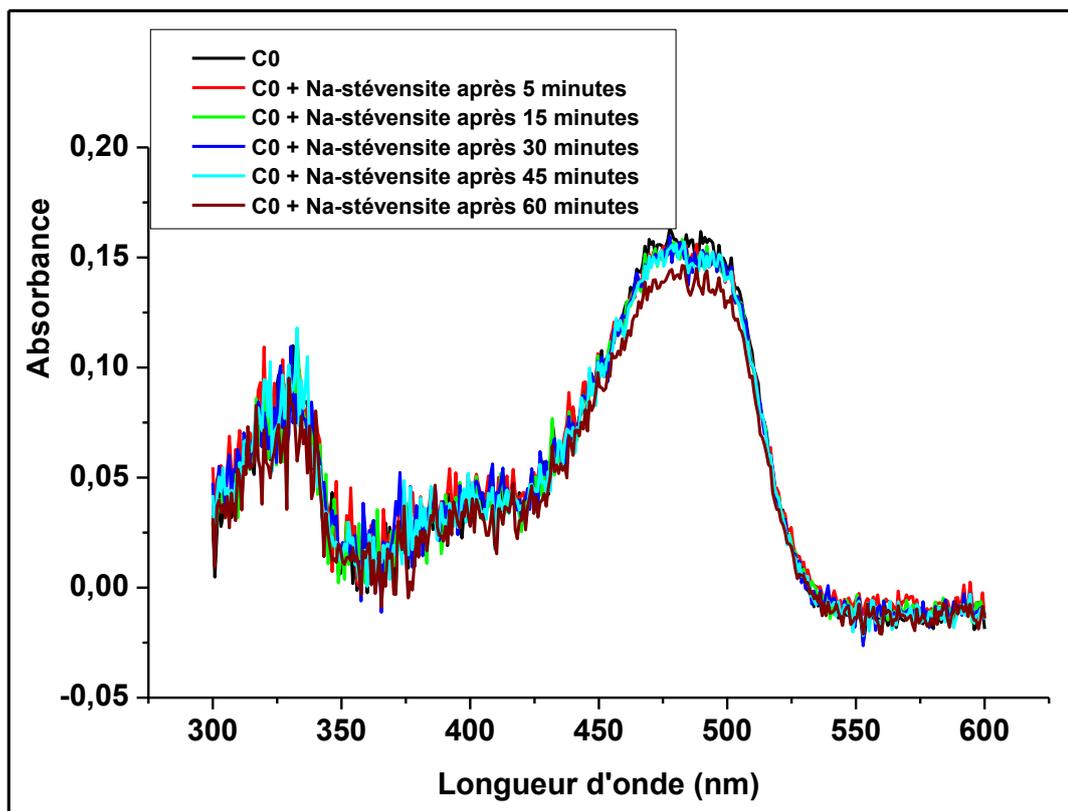


Figure III.1 : Evolution des spectres d'absorption de l'Orange G dans les surnageants issus des essais d'adsorption sur Na^+ -stévensite en fonction du temps de contact.

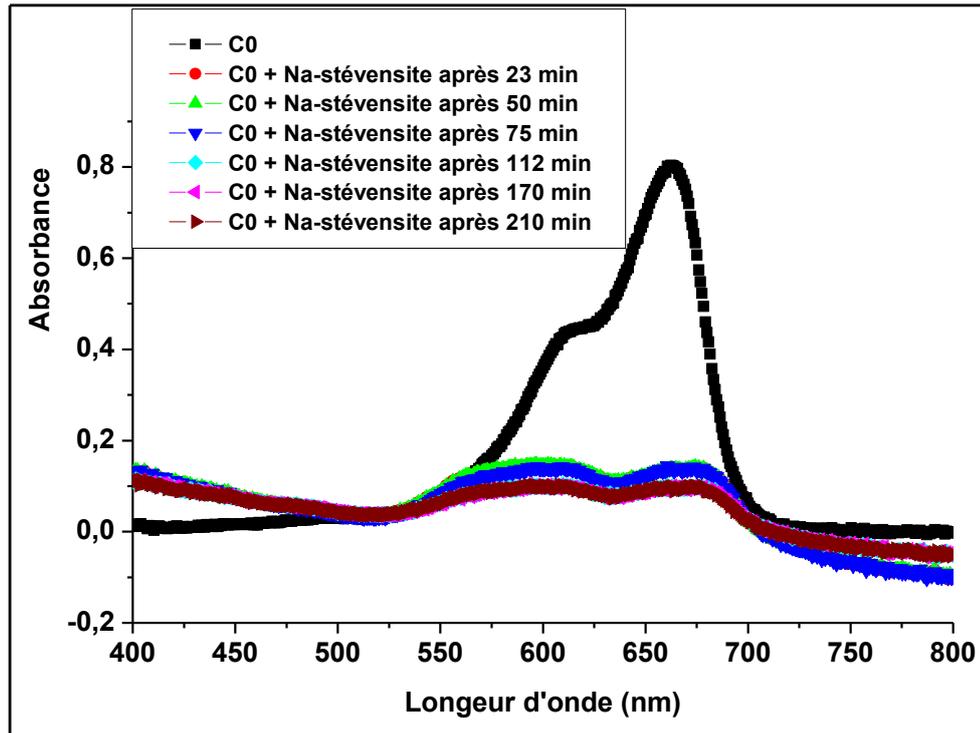


Figure III.2 : Evolution des spectres d'absorption du BM dans les surnageants issus des essais d'adsorption sur Na^+ -stévensite en fonction du temps de contact.

III-1-3- Propriétés électriques des dispersions aqueuses de particules de Na^+ -stévensite

III-1-3-1- Aire de surface spécifique et charges de surface des particules de Na^+ -stévensite par titration au bleu de méthylène.

La figure III.3 représente la variation du potentiel d'écoulement induit des particules de Na^+ -stévensite, dont le principe est explicité dans le chapitre II, paragraphe II-4-9, en fonction de la quantité de bleu de méthylène ajoutée à la dispersion aqueuse du minéral argileux. La valeur arbitraire négative du potentiel d'écoulement induit observée avant tout ajout de bleu de méthylène confirme le fait que les particules de Na^+ -stévensite présentent initialement des excès de charges négatives sur leurs faces basales ou sur leurs bords en raison des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques et/ou de la déprotonation des sites silanols de bords respectivement. Au fur et à mesure que des quantités croissantes de BM sont ajoutées à la dispersion aqueuse de Na^+ -stévensite, l'ordre de grandeur du potentiel d'écoulement des particules argileuses diminue. Cette observation

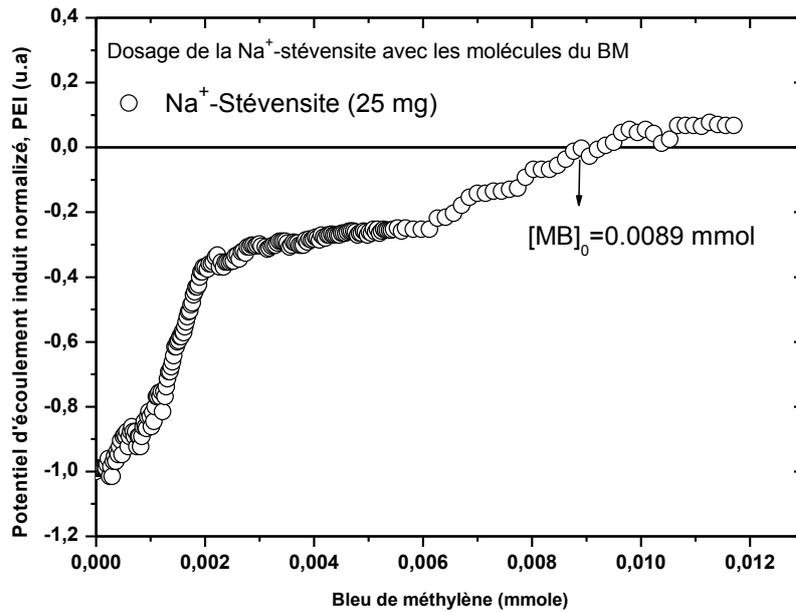


Figure III.3: Variation du potentiel d'écoulement induit en fonction de la concentration du bleu de méthylène (BM) pour les particules de Na⁺-stévensite en dispersion aqueuse.

permet de déduire que les charges négatives des particules de stévensite se compensent progressivement en adsorbant des quantités croissantes de BM. Après avoir ajouté $8,9 \cdot 10^{-3}$ mmol de BM, le potentiel d'écoulement des particules de Na⁺-stévensite s'annule. Ce qui indique que la densité de charges négatives initialement présentes sur les surfaces des particules de Na⁺-stévensite est totalement neutralisée par la quantité de BM ajoutée à ce point dit point de charge nulle (PCN) ou point isoélectrique (PIE). Ce résultat confirme parfaitement l'affinité accrue du BM pour les particules de Na⁺-stévensite en tant qu'adsorbant comme le révèle la transparence du surnageant. Jusqu'à ce point PCN, le mécanisme d'adsorption du BM sur les particules argileuse s'opère vraisemblablement par le processus d'échange cationique des ions interfoliaires du phyllosilicates par des cations du colorant. Au-delà du PCN, le potentiel d'écoulement induit continue de croître en se transformant en valeurs positives, indiquant l'adsorption spécifique de l'excès des molécules cationiques de BM sur les surfaces externes des particules de Na⁺-stévensite, vraisemblablement sous forme d'agrégats (dimères, trimères,...) [9,10] ou sur d'autres sites actifs, tels que les groupes silanols Si-OH, par des liaisons hydrogène [11].

III-1-3-2- Mobilité électrophorétique

Comme il a été défini dans le chapitre II, paragraphe II.4.8, la microélectrophorèse (ou zétamétrie) est une technique permettant de déterminer, à partir de la vitesse de mobilité (U_e) des particules chargées en suspension sous l'effet d'un champ électrique appliqué, le potentiel électrocinétique zeta (ζ) selon l'équation simplifiée suivante [12]:

$$\zeta = \frac{\eta U_e}{\varepsilon}$$

Où η et ε désignent respectivement la viscosité et la permittivité du milieu aqueux.

Comme il a été expliqué dans le chapitre IB, paragraphe I.B.5.2., le potentiel électrocinétique zeta correspond, dans le cadre du modèle de la double couche, au potentiel mesuré à l'interface entre la couche compacte de Stern et la couche diffuse. Il représente en quelques sortes la charge de surface des particules. Les conditions et la procédure expérimentales de mesures de microélectrophorèse est détaillée dans le chapitre II, paragraphe II.4.8.

La figure III.4 représente la variation de la mobilité (U_e) des particules de la fraction argileuse Na^+ -stévensite en dispersion aqueuse en fonction du pH. Il est à remarquer que les particules d'argile demeurent chargées négativement sur tout l'intervalle de pH exploré [2.5-12]. Entre les valeurs de pH 2,5 et 7,5 (zone 1), les valeurs négatives de la mobilité demeurent constantes d'environ $-1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour des valeurs de pH comprises entre 7,5 et 10,5 (zone 2), l'ordre de grandeur de la mobilité croît de $-1,6 \cdot 10^{-8}$ à $-2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour rester enfin constante dans l'intervalle de pH [10,5 – 12] (zone 3). Ces résultats sont différents de ceux récemment reportés par Gürses et col [13] relatifs à un mélange de smectites (montmorillonite et nontronite) d'origine turque. La variation de la mobilité (U_e) en fonction du pH obtenue par ces auteurs révèle la présence de deux points PCN. Néanmoins, nos résultats sont en parfait accord avec ceux reportés dans la littérature pour la montmorillonite [14, 15], montrant que la charge de surface du phyllosilicate demeure négative pour toutes les valeurs du pH. Comme expliqué dans le chapitre IB, paragraphe I.B.2.2.2, les valeurs de mobilité observées dans l'intervalle du pH [2,5 – 7,5] indiquent la

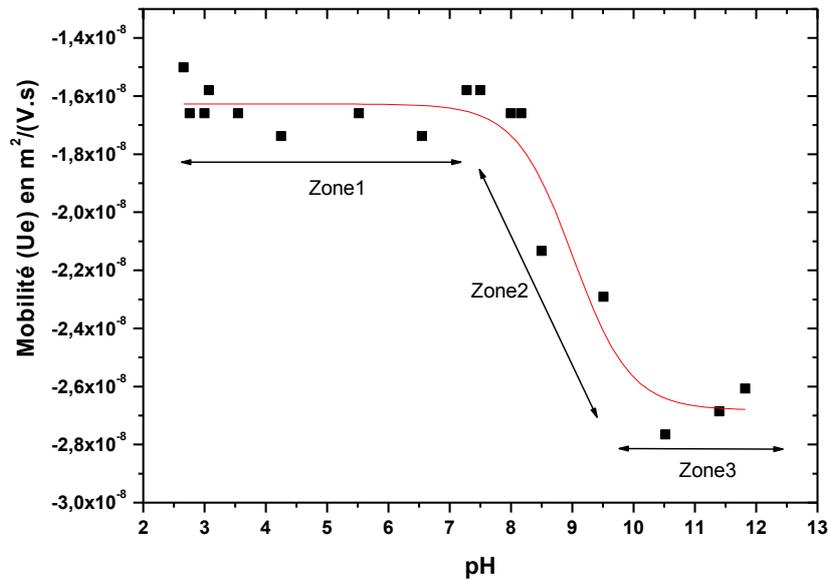


Figure III.4: Variation de la mobilité électrophorétique des particules de Na⁺-stévensite en fonction du pH de la dispersion aqueuse.

présence prédominante d'un excès de charges de surface négatives permanentes dues aux substitutions isomorphiques de Si⁴⁺ par Al³⁺ dans les sites tétraédriques et de Al³⁺ par Mg²⁺ dans les sites octaédriques comme en témoigne clairement la formule chimique de Na⁺-stévensite, déterminée par Rhouta *et col.* [7] et rappelée ci-dessus. Cette charge est localisée sur les surfaces basales {001} des plaquettes des particules de stévensite ne comportant que des sites Si-O-Si insensibles au pH [16]. Au-delà de pH 7,5 jusqu'au pH 10,5, les groupes silanols (Si-OH) de bords se déprotonnent en milieu basique et se transforment en sites négatifs Si-O⁻ qui font augmenter la charge négative totale des particules de stévensite et par conséquent la mobilité des particules. A partir de pH 10,5, le milieu est si basique que tous les sites silanols de bords se déprotonnent et la mobilité atteint la valeur maximale de $-2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ environ.

III-1-4- Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur Na⁺-stévensite

III-1-4-1- Effet de la concentration initiale

L'adsorption du BM sur les particules de Na⁺-stévensite a été étudiée en faisant varier la concentration initiale du colorant cationique tout en maintenant constants la température et

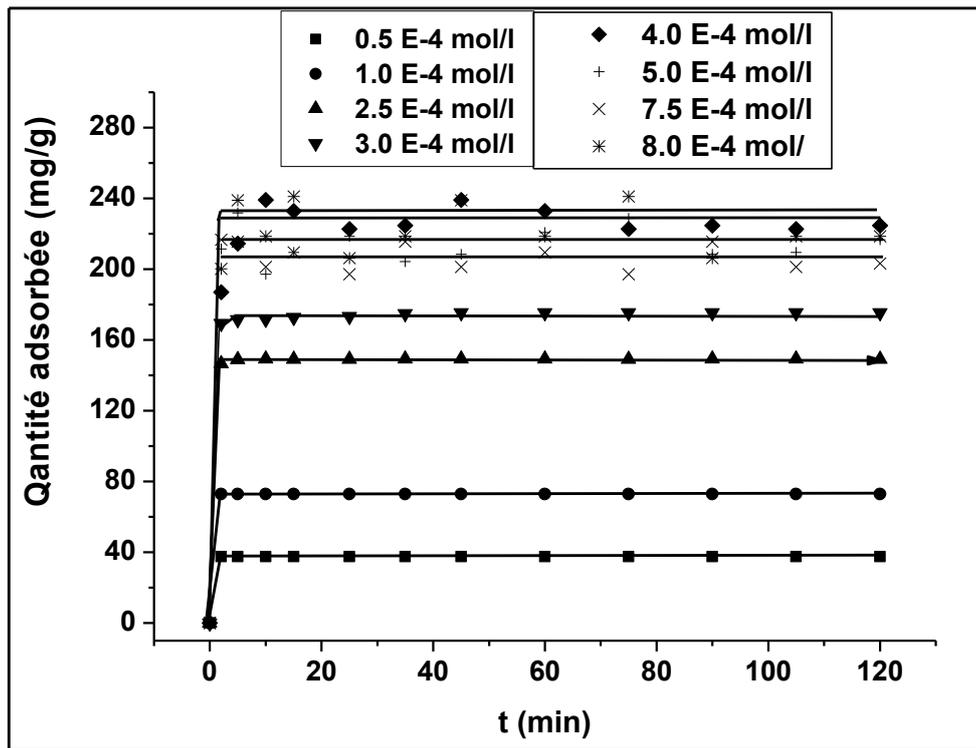


Figure III-5: Variation de la quantité adsorbée du BM en fonction du temps pour des concentrations initiales du BM différentes.

le pH à 20 °C et 7 respectivement. La figure III-5 représente l'évolution de la quantité adsorbée du BM en fonction du temps à des concentrations initiales du colorant cationique différentes, variant de $0.5 \cdot 10^{-4}$ à $8 \cdot 10^{-4}$ M. Il est à remarquer que pour toutes les concentrations initiales du BM considérées, la quantité adsorbée augmente très rapidement pour atteindre la saturation au bout de 5 min. Cela prouve une fois de plus la grande affinité d'adsorption du BM sur les particules de Na^+ -stévensite en parfait accord avec les résultats de micromüteck sus-mentionnés. Par ailleurs, il importe de noter qu'au pH 7 auquel ces essais d'adsorption ont été réalisés, les charges négatives des surfaces des particules argileuses prédominantes sont celles localisées sur leurs surfaces basales (c'est-à-dire sur les couches tétraédriques) comme l'a montré ci-dessus le suivi de la mobilité électrophorétique de la dispersion des particules argileuses (Figure III.4). De ce fait, l'adsorption du BM sur Na^+ -stévensite résulte de l'attraction du colorant cationique par ces charges négatives du phyllosilicate et ce par le biais d'échange cationique des ions Na^+ interfoliaires par des cations du BM. La représentation de la quantité du BM adsorbée à l'équilibre en fonction de la quantité initiale du colorant (Figure III.6) révèle que la capacité d'adsorption limite de Na^+ -

stévensite d'environ 221 mg/g est atteinte pour une concentration initiale minimale du BM de l'ordre de 120 mg/l. Ce qui signifie que pour toute solution du BM dont la concentration est inférieure à cette valeur, la totalité du soluté est retenue par l'adsorbant.

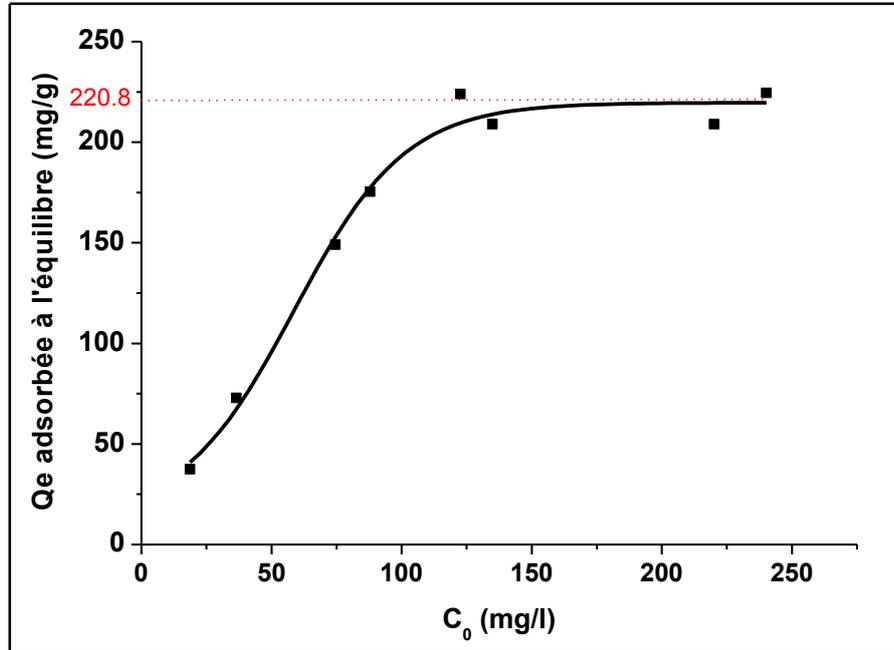


Figure III.6: Variation de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du BM.

III-1-4-2- Modèle d'adsorption

L'obtention d'un seul palier dans l'isotherme d'adsorption, représentant la quantité adsorbée du BM sur Na^+ -stévensite en fonction de sa concentration initiale (Figure III.6) permet de déduire qu'à la saturation, la surface de l'adsorbant est vraisemblablement recouverte d'une monocouche d'adsorbat. Dans ce cas, il est fort plausible que cette isotherme soit décrite par le modèle de Langmuir dont l'équation est donnée par [17]:

$$C_e/Q_e = C_e/Q_0 + 1/(Q_0b)$$

Avec : C_e (mg/l) : la concentration de l'adsorbat restant dans la solution, Q_e (mg/g) : la quantité de l'adsorbat adsorbée à l'équilibre, Q_0 (mg/g) : quantité d'adsorption maximale (mg/g), b (l/mg) : constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir.

La représentation de C_e/Q_e en fonction de C_e (Figure III.7) montre une allure linéaire avec un coefficient de régression linéaire R^2 avoisinant 0,9982, confirmant que l'isotherme d'adsorption du BM sur Na^+ -stévensite obéit effectivement au modèle de Langmuir. La quantité d'adsorption maximale Q_0 et de la constante d'équilibre d'adsorption b , déterminées

graphiquement à partir de la pente ($1/Q_0$) et de l'ordonnée à l'origine ($1/Q_0b$), sont de l'ordre de 217 mg/g et 2,87 l/mg respectivement.

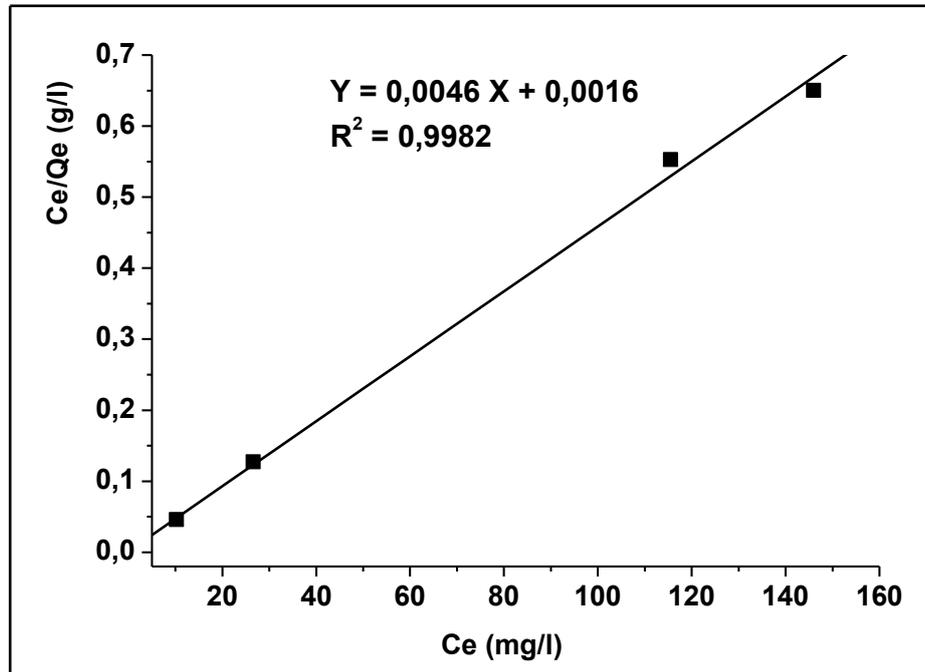


Figure III.7: L'équation linéaire de Langmuir pour l'adsorption de BM sur Na-stévensite.

III-1-4-3- Effet du pH

L'influence du pH sur l'adsorption du BM sur la fraction argileuse Na⁺-stévensite a été étudiée à la température ambiante en considérant la solution du colorant cationique de concentration initiale $C_0 = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/l (122.62 mg/l). La procédure de réalisation de cette étude a été détaillée dans le chapitre II, paragraphe II-5. La figure III.8 représente la variation de la quantité adsorbée du BM sur Na⁺-stévensite en fonction du pH. La quantité adsorbée varie peu et demeure quasi-constante aux alentours de 220 mg/g pour les valeurs de pH comprises entre 2 et 9. Au delà de pH 9, la quantité adsorbée augmente considérablement pour atteindre environ 240 mg/g à pH 11 à partir duquel elle reste constante jusqu'à pH 12. Ce comportement d'adsorption du BM sur Na⁺-stévensite en fonction du pH peut être corrélé avec les résultats de mobilité électrophorétique en représentant la superposition des deux courbes de variation de la mobilité électrophorétique et de la quantité d'adsorption en fonction

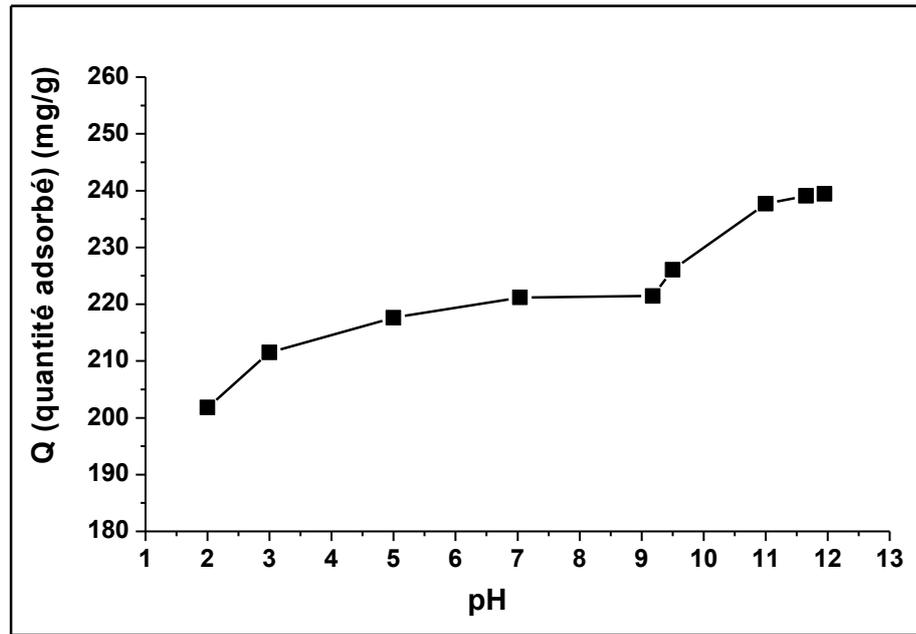


Figure III.8: Quantités adsorbées de BM par le Na-stévensite selon le pH

du pH (Figure III.9) [18]. En effet, en tenant compte du fait que l'adsorption du BM est régie par le mécanisme d'attraction électrostatique entre les espèces positives du colorant et les feuillets chargés négativement du phyllosilicate, la faible variation de la quantité adsorbée du BM dans l'intervalle du pH [2,9] peut être expliquée par le fait que la densité de charges négatives de surface des particules argileuses demeure quasiment constante dans cet intervalle du pH. En revanche, la forte augmentation de la quantité d'adsorption du BM observée au-delà du pH 9 est due à l'augmentation de la densité de charges négatives des particules argileuses suite à la déprotonation des groupes silanols des bords des feuillets du phyllosilicate.

III-1-4-4- Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption du BM sur les particules de Na⁺-stévensite a été étudié à pH = 7 et en considérant la solution du BM de concentration initiale $C_0 = 4.10^{-4}$ mol/l (122.62 mg/l). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.10. Nous remarquons que les différentes courbes, obtenues pour toutes les températures comprises entre 10 et 60 °C, ne présentent pas de différences notables et se coïncident quasiment. Ce résultat est différent de celui obtenu par Gürses *et col.*, [13] dans le cas de l'étude d'adsorption de BM sur une argile Turque composée de montmorillonite et de nontronite

ainsi que de celui de Mohan *et col.*, [19] dans le cas de l'étude d'adsorption des colorants sur des cendres volants.

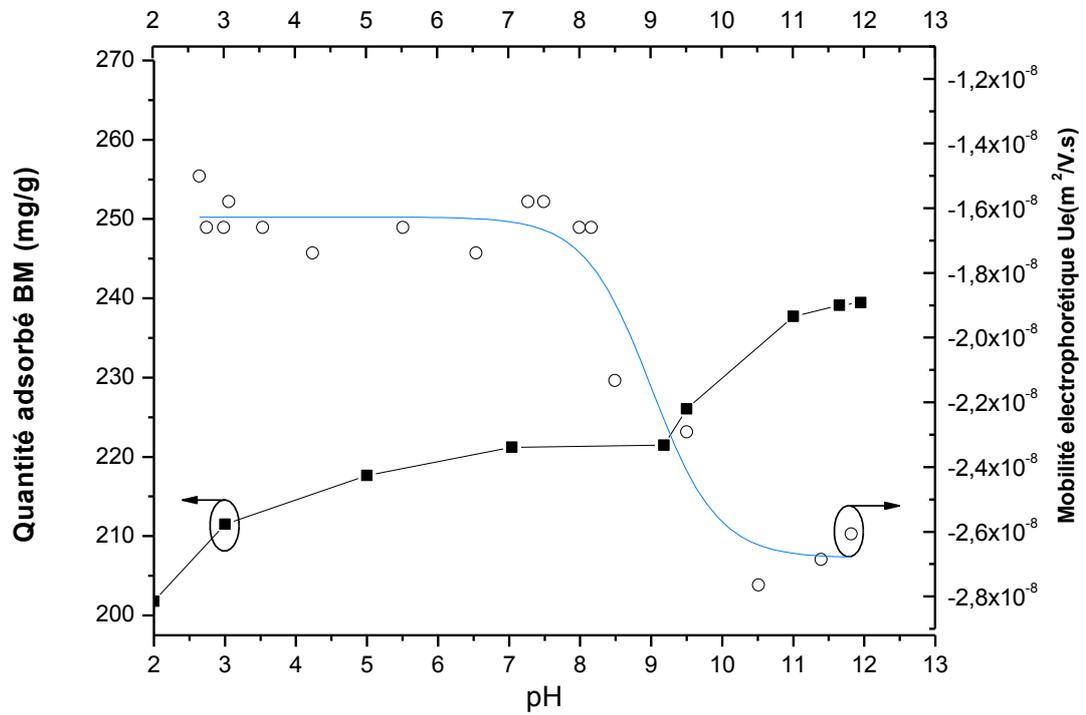


Figure III.9: Superposition des courbes de variation de mobilité électrophorétique de Na^+ -stévensite et de quantité adsorbée du BM sur Na^+ -stévensite.

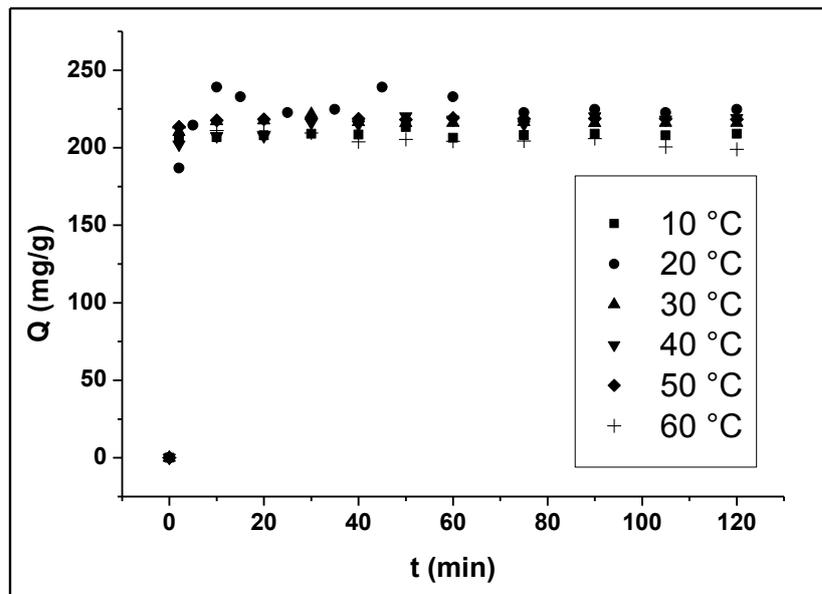


Figure III.10: Effet de la température sur la quantité adsorbée du BM

III-2- Caractérisations de l'argile TAG et de sa fraction argileuse Na⁺-TAG

La deuxième argile considérée dans nos études est désignée TAG, par référence aux trois premières initiales du nom Taghazout dans le bassin d'Agadir d'où elle a été prélevée, comme précisé dans le chapitre II, paragraphe II-1-2. Cette argile a principalement fait l'objet d'études portant sur le mécanisme de sa genèse [20]. En revanche, on ne relève pas dans la littérature de travaux consacrés aux caractérisations de cette argile et de sa fraction fine du point de vue minéralogique et physico-chimique. Dans ce chapitre, nous présenterons l'ensemble des résultats issus de ces caractérisations.

III-2-1 Analyse radiocristallographique

La Figure III.11 reporte la superposition des spectres de diffraction des rayons X (DRX) enregistrés pour l'argile brute (TAG) et sa fraction fine inférieure à 2 µm (Na⁺-TAG). Pour les deux échantillons, on observe des pics caractéristiques des phyllosilicates à $2\theta = 6,04, 12,30$ et $24,85^\circ$ correspondant respectivement aux distances réticulaires 15,2, 7,2 et 3,58 Å. La réflexion à 15,2 Å paraît considérablement plus intense que celles observées à 7,2 et 3,58 Å. La distance 15,2 Å est typique de la distance basale d_{001} d'une argile smectite saturée avec un cation divalent tel que Ca^{2+} dont la sphère d'hydratation contient deux équivalents de couches d'eau dans les conditions usuelles d'humidité du laboratoire [21, 22]. Ces pics apparaissent notamment larges et moins intenses, ce qui indique que les phyllosilicates présents dans l'argile TAG présentent une faible cristallinité et leurs cristallites sont de petites tailles. Les pics à 4,27 Å ($20,76^\circ$ en 2θ) et 3,35 Å ($26,58^\circ$ en 2θ) suggèrent la présence du quartz (JCPDS fichier: 99-101-2545). Les pics à 3,85 Å ($23,07^\circ$ en 2θ), 3,03 Å ($29,44^\circ$ en 2θ), 2,49 Å ($35,99^\circ$ en 2θ), 2,28 Å ($39,5^\circ$ en 2θ), 2,09 Å ($43,19^\circ$ en 2θ), 1,91 Å ($47,53^\circ$ en 2θ) et 1,87 Å ($48,54^\circ$ en 2θ) correspondent à la calcite $\text{Mg}_{0,03}\text{Ca}_{0,97}\text{CO}_3$ (fichier JCPDS: 01-089-1304). La calcite semble être la phase minérale associée la plus abondante dans cette argile. Son taux déterminé par la méthode de calcimétrie de Bernard est estimé à environ $20 \pm 5\%$ (v/v). Dans le diffractogramme de la fraction argileuse ($< 2 \mu\text{m}$) (Na⁺-TAG) (Figure III.11), les pics correspondant à la calcite disparaissent tandis que quelques uns relatifs au quartz subsistent mais avec des intensités relativement plus faibles que ceux observés dans l'argile brute. Cette observation confirme l'élimination de l'impureté calcite et la réduction notable de la quantité du quartz dans la fraction argileuse extraite (< 2

μm). En revanche, les réflexions des phyllosilicates paraissent mieux résolues et plus intenses dans le diffractogramme de la fraction purifiée (Na^+ -TAG) par comparaison à celui de l'argile brute (TAG). De plus, la distance basale observée à $15,2 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,04^\circ$) dans l'argile brute diminue à $12,48 \text{ \AA}$ ($2\theta = 6,4^\circ$) pour la fraction argileuse échangée par Na^+ (Na^+ -TAG). Contrairement à l'argile brute (TAG), ce résultat indique la saturation des espaces interfoliaires du phyllosilicate dans Na^+ -TAG par des ions Na^+ entourés d'un équivalent de monocouches de molécules d'eau dans les conditions usuelles d'humidité du laboratoire [21, 22].

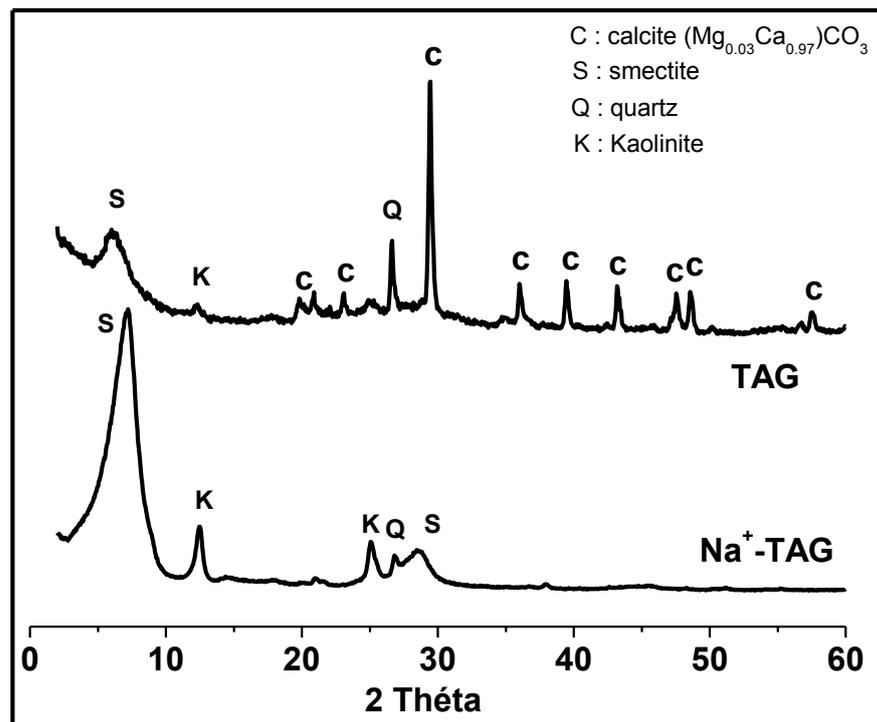


Figure III.11: Superposition des diagrammes de DRX des échantillons (a) d'argile brute (TAG) et de (b) sa fraction fine homoionisée (Na^+ -TAG).

Néanmoins, les positions des réflexions à $7,2$ et $3,58 \text{ \AA}$ demeurent inchangées indiquant qu'elles ne correspondent pas à une smectite. La figure III.12 montre la superposition des spectres de la diffraction des rayons X obtenus à partir des lames orientées de la fraction argileuse purifiée (Na^+ -TAG) après saturation avec l'éthylène glycol ou recuite à $490 \text{ }^\circ\text{C}$. Lors du traitement avec l'éthylène glycol, la distance basale d_{001} augmente de $12,48 \text{ \AA}$ à $17,00 \text{ \AA}$, indiquant l'accessibilité des molécules polaires aux espaces interlamellaires du phyllosilicate dans Na^+ -TAG entraînant leur gonflement. De même, le traitement thermique entraîne la diminution de la distance basale d_{001} de $12,48 \text{ \AA}$ à $9,92 \text{ \AA}$ due à la déshydratation

des cations interfoliaires et à l'affaissement conséquent des feuillets entre eux. Le degré d'affaissement (2,56 Å) est en parfait accord avec l'hydratation des cations (Na^+) interfoliaires d'un équivalent d'une monocouche d'eau [21-23]. Ces résultats confirment parfaitement la nature smectite prédominante des phyllosilicates contenus dans la fraction argileuse ($< 2\mu\text{m}$) (Na^+ -TAG) [22]. Cependant, il importe de noter que le pic à 7,2 Å ne subit aucun déplacement à la suite du traitement spécifique par éthylène glycol. De plus, ce pic disparaît après traitement thermique à 490 °C. Ce résultat confirme la présence d'un phyllosilicate non gonflant, correspondant à la kaolinite comme il sera prouvé ci-après par spectroscopie IR. De plus, un pic très petit (désigné I) à environ 10 Å (8,85° en 2θ) est à peine observé particulièrement dans le diffractogramme correspondant à la fraction argileuse (Na^+ -TAG) saturée par l'éthylène glycol (Figure II.12). D'après le contexte géologique du site de prélèvement de l'argile TAG décrit dans le chapitre II, paragraphe II.1.2, le pic I correspond vraisemblablement à l'illite. Les estimations semi-quantitatives, basées sur le rapport des intensités des pics (Peak-height-ratios) [22, 24-26], des réflexions principales des différentes espèces minérales, déduites des diffractogrammes des figures III.11 et III.12, indiquent que la fraction argileuse (Na^+ -TAG) est composée d'environ 98% de fraction de phyllosilicates et 2% de quartz. La fraction des phyllosilicates à son tour est formée d'à peu près de 93% de smectite, 7 % de kaolinite et des traces d'illite.

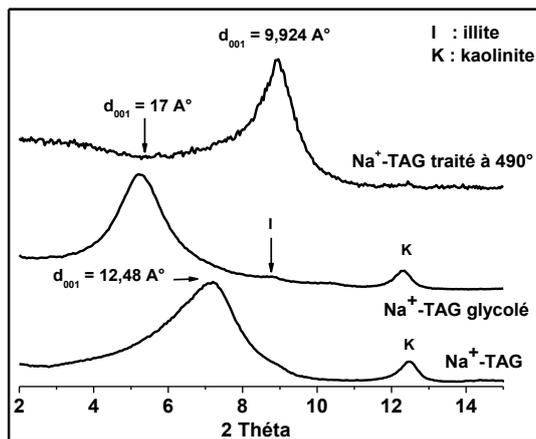


Figure III.12: diffractogrammes dans l'intervalle de petits angles de la fraction fine (Na^+ -TAG) après les différents traitements spécifiques

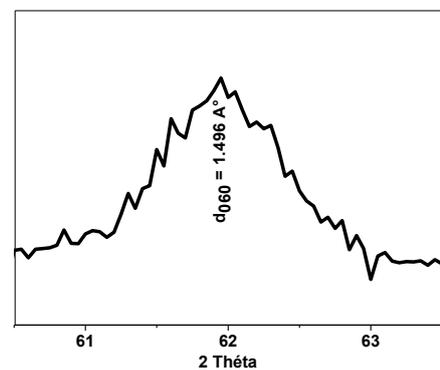


Figure III.13: diffractogramme de la fraction fine (Na^+ -TAG) dans la région de diffraction [60, 64°] en 2θ .

Le spectre de la DRX enregistré dans l'intervalle angulaire [58 ° -66 ° en 2 θ] sur la poudre désorientée de la fraction argileuse (Na⁺-TAG) est donné dans la figure III.13. Il montre une réflexion (060) correspondant à une distance réticulaire d_{060} d'environ 1,50 Å à partir de laquelle la valeur du paramètre b calculé est aux alentours de 8,98 Å. Ces valeurs sont inférieures à 1,51 Å et 9,09 Å respectivement et par conséquent elles prouvent que le minéral smectite prépondérant dans la fraction argileuse (Na⁺-TAG) est de type dioctaédrique [21, 22, 27, 28].

Dans le sous groupe dioctaédrique montmorillonite – beidellite – nontronite de la famille des smectites, il est aisé de discerner la nontronite puisque c'est un minéral argileux très riche en fer [29, 30]. En revanche, la distinction entre la montmorillonite et la beidellite est si ambiguë que le terme beidellite a soulevé par le passé des controverses parmi les minéralogistes [31]. Il est à présent admis que la beidellite est le variant dioctaédrique limite des smectites aluminifères (riches en Al) présentant une charge moyenne du feuillet comprise entre 0,6 et 0,7 quasi entièrement induite par la substitution des cations Si⁴⁺ par Al³⁺ dans les sites tétraédriques [32]. Par contre, la montmorillonite représente le variant diocatédrigue limite des smectites aluminifères dans laquelle la substitution des cations Al³⁺ par Mg²⁺ dans les positions octaédriques est la principale source de chargement du feuillet [21]. Ainsi, la formule structurale générale proposée pour une beidellite idéale est de type (0,5Ca, Na, K)_xAl₄(Si_{8-x}Al_x)O₂₀(OH)₄.nH₂O [33]. La beidellite peut être séparément identifiée par rapport à la montmorillonite en réalisant le test de Greene-Kelly [34-36]. Ce test, utilisant l'effet de Hofmann-Klemen [37], consiste en la saturation des espaces interfoliaires du minéral argileux par des ions Li⁺, suivie d'un traitement thermique à 240 °C pendant 24 h. Lors de l'exposition à l'éthylène glycol, si le minéral argileux est une montmorillonite, il ne se gonflera pas en raison de la localisation de l'excès de charges négatives principalement dans la couche octaédrique. En revanche, s'il correspond à une beidellite, il gonflera du fait que l'excès de charges négatives est essentiellement localisé sur les couches tétraédriques. Les diffractogrammes aux petits angles enregistrés sur les lames orientées de la fraction argileuse saturée par Li⁺ (Li⁺-TAG) et recuite à 240 °C pendant 24 h avant et après saturation à l'éthylène glycol sont reportés dans la figure III.14. Nous remarquons que la distance basale d_{001} d'environ 9,9 Å dans le cas de l'échantillon Li⁺-TAG traité à 240 °C augmente considérablement pour atteindre une valeur d'environ 16,7 Å à l'issue de la saturation avec l'éthylène glycol. Ce résultat indique que la totalité des ions interfoliaires Li⁺, compensateurs de la charge négative du feuillet, ne diffusent pas vers les sites octaédriques vacants, mais

restent dans les espaces interlamellaires pour neutraliser l'excès de charges négatives engendrées dans les couches tétraédriques suite aux substitutions isomorphiques de Si^{4+} par des cations de valence inférieure (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...). Cette observation permet de déduire que la charge négative des feuillets de la smectite contenue dans la fraction argileuse (Na^+ -TAG) est principalement portée par les surfaces basales des couches tétraédriques du phyllosilicate en parfait accord avec l'étude reportée par Malla et Douglas [38]. Ainsi, la smectite contenue dans Na^+ -TAG correspond vraisemblablement à la beidellite ou à la nontronite.

Par ailleurs, il importe de noter que le petit pic à environ 10 Å attribué à l'illite susmentionné apparaît relativement mieux résolu dans le diffractogramme de Li^+ -TAG 240°C glycolé.

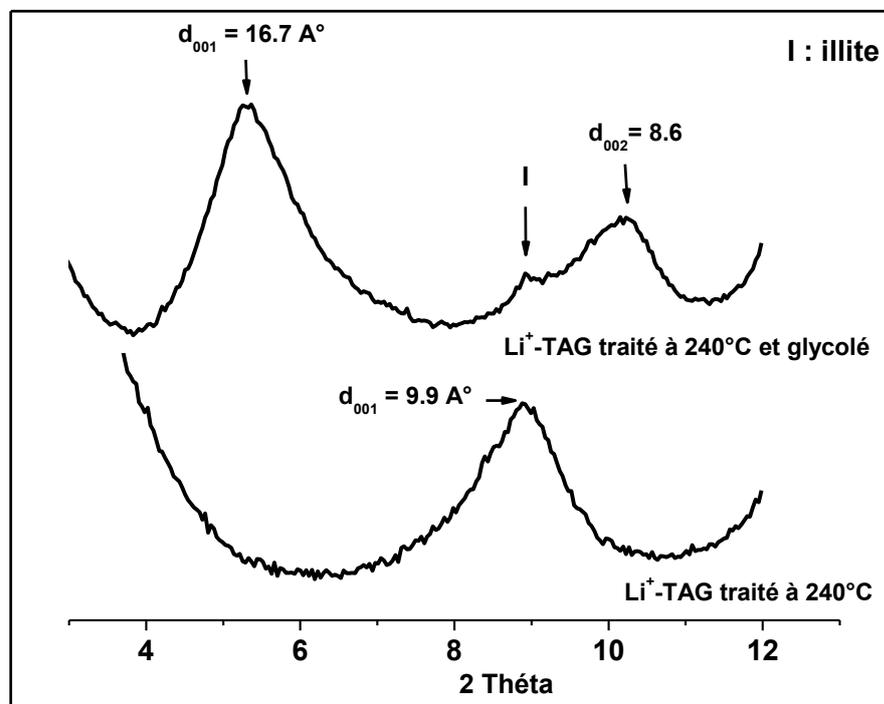


Figure III.14: Superposition des diffractogrammes dans la région des petits angles de la fraction argileuse Na^+ -TAG après saturation avec Li^+ suivie de recuit à 240 °C pendant 24 h (Li^+ -TAG-240°C) et solvataion à l'éthylène glycol (Li^+ -TAG-240°C glycolé).

III-2-2 Caractérisations microstructurales

III-2-2-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les observations au MEB de l'argile brute TAG (Figure III.15a) et de sa fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) (Figure III.15c) révèlent la prédominance de particules exhibant une microstructure

pétalloïde caractéristique des minéraux argileux smectites [39-41], en accord avec la DRX (Figure III.12); la taille de ces particules est majoritairement comprise entre 1 et 2 μm . D'après Daoudi *et col.*, [42], cette smectite du bassin d'Agadir est vraisemblablement d'origine détritique, ce qui explique par conséquent son abondance par comparaison aux beidellites originaires de Black Jake Mine (USA) ou Unterrupsroth (Allemagne) dont le mécanisme de genèse est hydrothermal et existe donc en faible quantité sous forme de filons (sous forme de veines dans les roches ignées hydrothermalement altérées). L'analyse EDAX effectuée sur les particules des smectites (Figure III.15d) indique qu'elles se composent

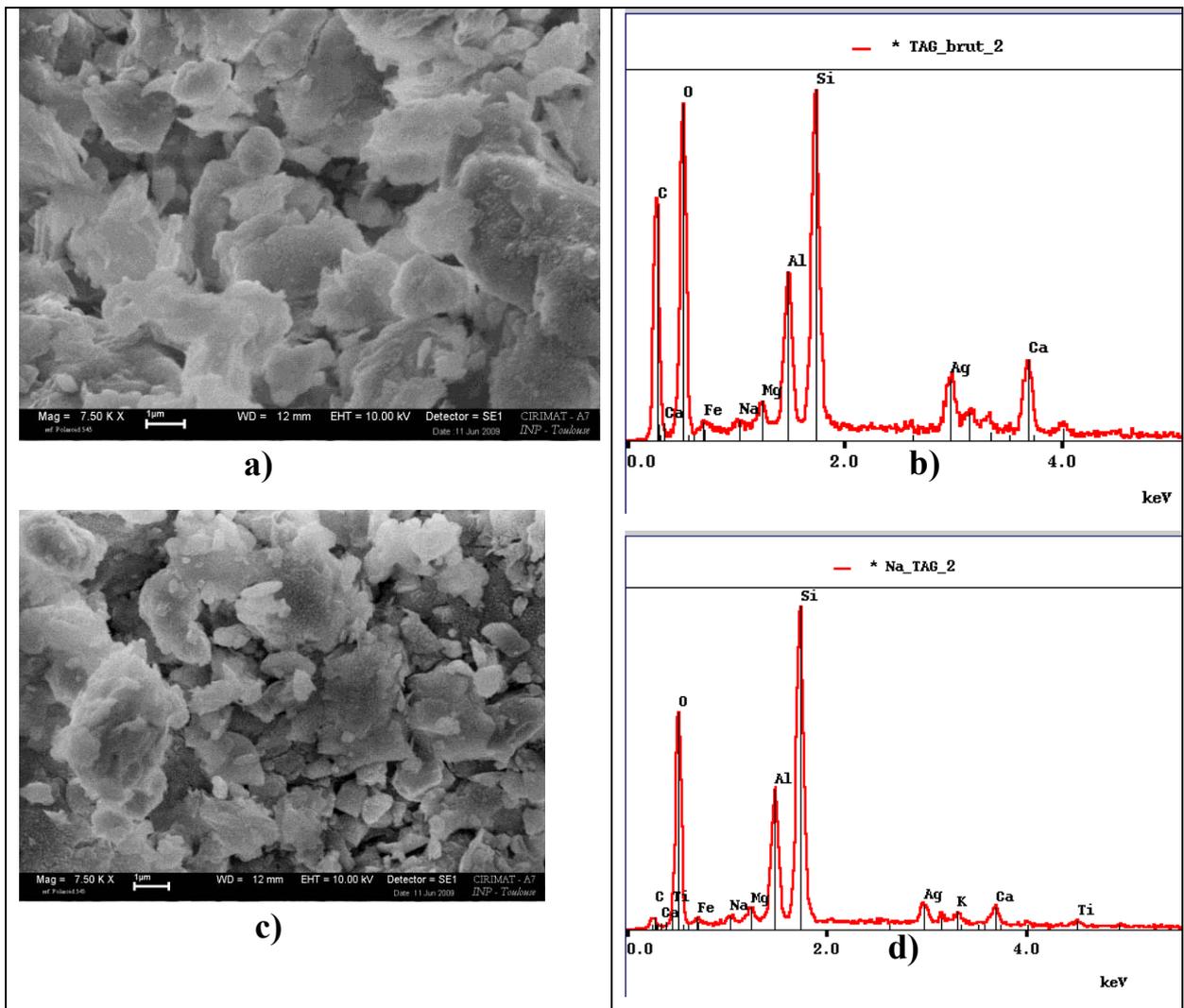


Figure III.15: Micrographies MEB et spectres EDAX de l'argile brute TAG (a- et b- respectivement) et de sa fraction fine purifiée ($< 2 \mu\text{m}$) (c- et d- respectivement).

essentiellement de Si, Al, Fe, Mg. De plus, la comparaison entre les spectres EDAX (Figures III.15b et III.15d) montre que le pic de carbone, dû à la matière organique et aux carbonates,

qui paraît très intense dans l'argile brute disparaît complètement dans sa fraction fine. De même, le pic de calcium, essentiellement imputable à la calcite, qui est observé très intense dans l'argile brute diminue considérablement dans sa fraction fine suite au traitement par la solution tampon ($\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$) de $\text{pH} = 4,5$. Ces remarques confirment parfaitement le succès de la purification de l'argile brute en parfait accord avec les résultats sus-décrits de la DRX.

III-2-2-2 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les observations au MET ont été réalisées uniquement sur la fraction fine purifiée inférieure à $2 \mu\text{m}$ (Na^+ -TAG). Le type de micrographies obtenues est présenté dans la figure III.16. A l'instar des micrographies MEB, les micrographies MET confirment la microstructure lattée des particules argileuses (Figure III.16a) et par conséquent leur nature

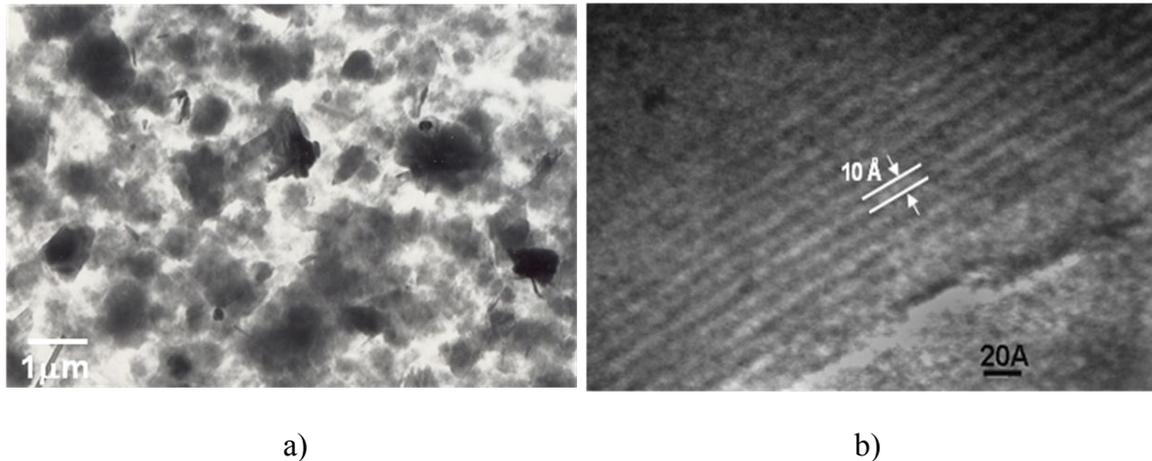


Figure III.16: Micrographies du MET a) montrant la structure lattée à contours diffus et de HREM b) révélant la structure lamellaire des particules de Na^+ -TAG.

smectite. La microscopie électronique à haute résolution (HREM) démontre la structure en feuillets de l'échantillon Na^+ -TAG (Figure III.16b) dont la distance interlamellaire mesurée est d'environ 10 Å en parfait accord avec le diffractogramme enregistré sur l'échantillon déshydraté (Figure III.12).

III-2-3 Analyse thermique

Les thermogrammes ATD-ATG enregistrés pour l'argile brute TAG et la fraction argileuse isolée (Na^+ -TAG) sont présentés dans la figure III.17. Pour les deux échantillons,

nous observons un pic endothermique avec un maximum à 115 ° C, associé à une perte de masse d'environ 6,8 % pds. Ce pic est attribué à l'élimination de l'eau physisorbée sur les surfaces des particules et/ou à la déshydratation des cations interfoliaires. Un autre pic endothermique relativement plus large est observé dans la gamme de température [300 à 600 °C], avec un maximum aux alentours de 510 °C, accompagné d'une perte de poids correspondant à environ 4,26 % pds. Ce pic correspond à la déshydroxylation des (OH) structurels des couches octaédriques du phyllosilicate. Cette valeur de température de déshydroxylation est tout de même inférieure à celles reportées pour des beidellites d'autres

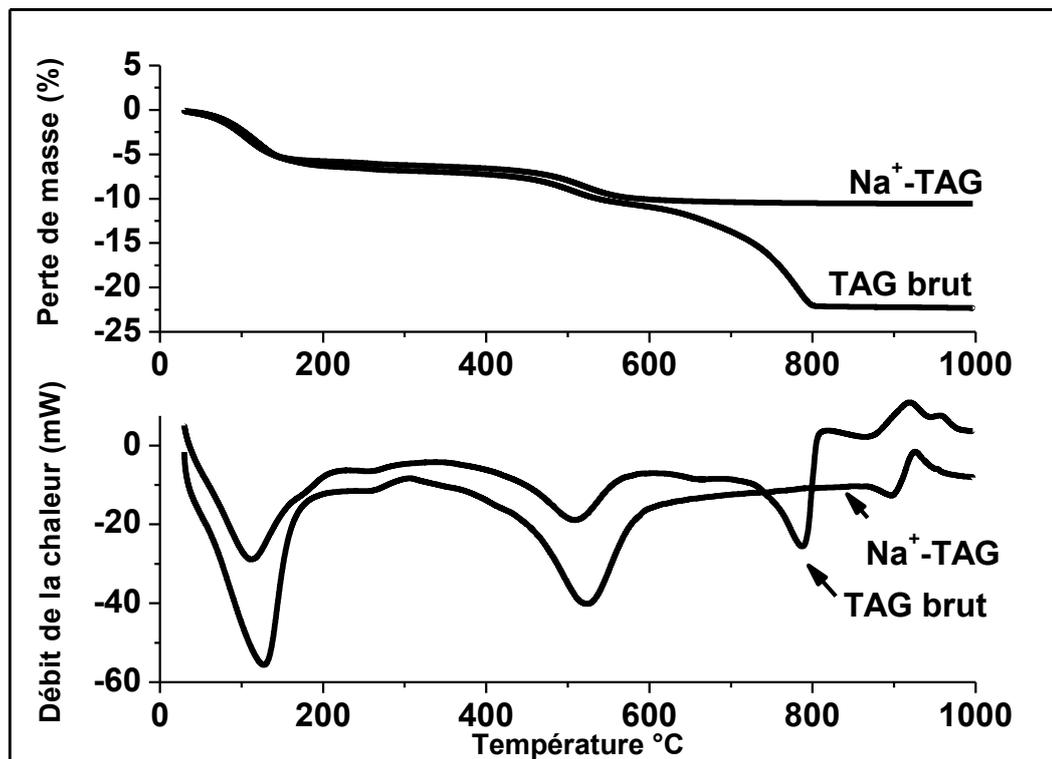


Figure III.17 : Superposition des thermogrammes d'analyse thermique (ATD/ATG) des échantillons d'argile brute (TAG) et de sa fraction fine homoionisée (Na⁺-TAG)

provenances: 560 °C [43] et 595 °C [31] en raison vraisemblablement de la structure cristalline faiblement désordonnée du phyllosilicate contenu de la fraction argileuse Na⁺-TAG. Toutefois, ce résultat consolide davantage la déduction issue du test de Greene-Kelly décrit ci-dessus dans le paragraphe d'analyse cristallographique. La fraction argileuse Na⁺-TAG est en effet essentiellement formée de beidellite plutôt que de montmorillonite pour laquelle la température de déshydroxylation se produit à des températures nettement supérieures aux alentours de 735 °C [43]. Un autre pic endothermique est observé à environ

790 °C exclusivement pour l'argile brute TAG auquel correspond une perte de masse de l'ordre de 11,41 % en poids. Ce pic est imputable à l'élimination de la calcite. L'absence de ce pic dans l'échantillon purifié Na⁺-TAG confirme l'élimination avec succès des carbonates grâce au traitement de l'échantillon avec une solution de HCl 0,2 N. Les pics endothermiques observés à 870 °C et 890 °C pour l'argile brute TAG et sa fraction fine Na⁺-TAG respectivement, auxquels sont associées de très faibles pertes de masse, correspondent probablement à l'achèvement de la déshydroxylation des minéraux argileux. Enfin, un pic exothermique, observé pour les deux échantillons à environ 920 °C et proche de celui rapporté pour la beidellite de Black Jake Mine [31,43], correspond à la recristallisation du phyllosilicate en une (ou des) nouvelle (s) phase (s) minérale (s) anhydre (s).

III-2-4 Spectroscopie infrarouge

III-2-4-1 Moyen Infrarouge

La superposition des spectres IR de l'argile brute TAG et de sa fraction fine (Na⁺-TAG), enregistrés pour des nombres d'onde λ^{-1} compris entre 400 et 4000 cm^{-1} , est reportée dans la figure III.18. Il est à remarquer que les bandes d'absorption à 1434 cm^{-1} et 872 cm^{-1} , qui paraissent très intenses dans l'argile brute TAG, disparaissent dans la fraction purifiée Na⁺-TAG. Cette observation confirme, en parfait accord avec l'analyse radiocristallographique (Figure III.11) et l'analyse thermique (Figure III.17), le succès d'élimination de cette impureté suite au traitement de l'argile brute par une solution de HCl (0,2 N). Néanmoins, les bandes d'absorption à 797 et 779 cm^{-1} , correspondant au quartz, demeurent observables dans la fraction fine purifiée Na⁺-TAG, mais avec des intensités relativement plus faibles par rapport à celles observées dans l'argile brute TAG, en parfait accord avec l'analyse radiocristallographique (Figure III.11). Ceci indique que des traces des impuretés du quartz existent encore dans l'échantillon purifié. Les bandes à 3622 et 912 cm^{-1} sont caractéristiques des smectites dioctaédriques [30] et elles sont dues aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate [44]. La bande à 912 cm^{-1} présente un épaulement à environ 878 cm^{-1} qui pourrait être imputable au mode de déformation des groupes AlFe³⁺OH [44,45]. La vibration d'élongation correspondante, généralement observée aux alentours de 3596 cm^{-1} [46], est vraisemblablement enveloppée dans la bande large d'eau centrée à 3622 cm^{-1} . Même des traitements thermiques pendant 4 h à 200 et 400 °C n'ont pas permis de résoudre nettement cette bande d'absorption. L'observation de la bande de

vibration d'élongation caractéristique de Si-O à environ 1034 cm^{-1} consolide le fait que les ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques plutôt que les sites tétraédriques en parfaite concordance avec les résultats de Goodman *et col.*, [47]. A cet effet, ces auteurs ont reporté que la position de la bande d'élongation de Si-O dans les minéraux argileux se déplace aux faibles valeurs de fréquence ($\approx 1001\text{ cm}^{-1}$) lorsque la quantité des ions Fe^{3+} dans les sites tétraédriques augmente.

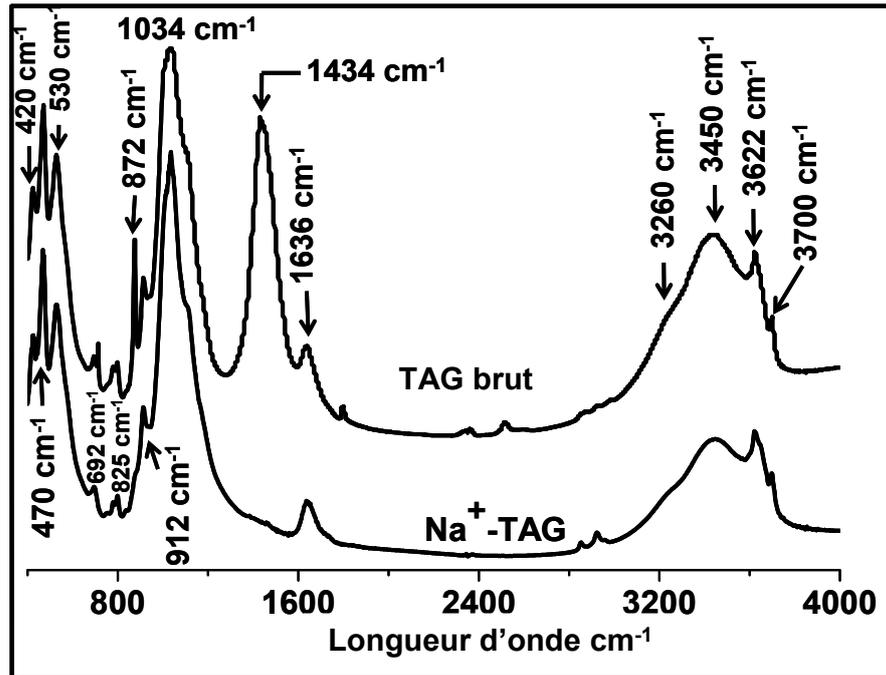


Figure III.18: Superposition des spectres des échantillons d'argile brute (TAG) et de sa fraction fine homoionisée (Na^+ -TAG) enregistrés dans la région du moyen IR

L'absence de bande vers 825 cm^{-1} , qui caractérise les vibrations de déformation des entités $(\text{Fe}^{3+})_2\text{OH}$, indique que la fraction fine de l'argile TAG ne pourrait pas être identifiée à une nontronite [48,49]. La bande centrée à 1636 cm^{-1} est due aux vibrations de déformation des molécules d'eau physisorbées. Cette bande apparaît large englobant vraisemblablement des bandes à 1680 et 1650 cm^{-1} correspondant aux modes de déformation de l'eau coordonnée aux ions interfoliaires et de l'eau dans la sphère d'hydratation des cations respectivement [46]. Les bandes de vibrations d'élongation correspondantes sont nettement observées à 3260 et 3450 cm^{-1} respectivement. Les bandes fines et intenses observées à 420 , 470 et 530 cm^{-1} sont attribuées aux bandes de déformation de Si-O. Par ailleurs, il importe de noter que les épaulements observés à 692 et 3700 cm^{-1} correspondent à la kaolinite, confirmant la présence

d'une faible quantité de ce phyllosilicate associée à la smectite prédominante dans nos échantillons, comme elle a été mise en évidence ci-haut par la diffraction des rayons X (Figures III.11 et III.12).

III-2-4-2 Proche Infrarouge

Les résultats issus de la spectroscopie du moyen infrarouge (MIR) sont parfaitement confirmés par ceux obtenus dans le domaine du proche infrarouge (PIR). En effet, les spectres PIR de l'argile brute TAG et de sa fraction fine homoionisée et purifiée (Na^+ -TAG) révèlent la présence de trois domaines caractéristiques correspondant aux premiers harmoniques des modes d'élongation des OH ($2\nu_{\text{OH}}$) [$6500 - 7500 \text{ cm}^{-1}$], les bandes de combinaison (élongation et déformation) de H_2O ($\nu + \delta$) $_{\text{H}_2\text{O}}$ [$5000 - 5500 \text{ cm}^{-1}$] et les bandes de combinaison des OH ($\nu + \delta$) $_{\text{OH}}$ [$4350 - 4700 \text{ cm}^{-1}$] [46] (Figure III.19).

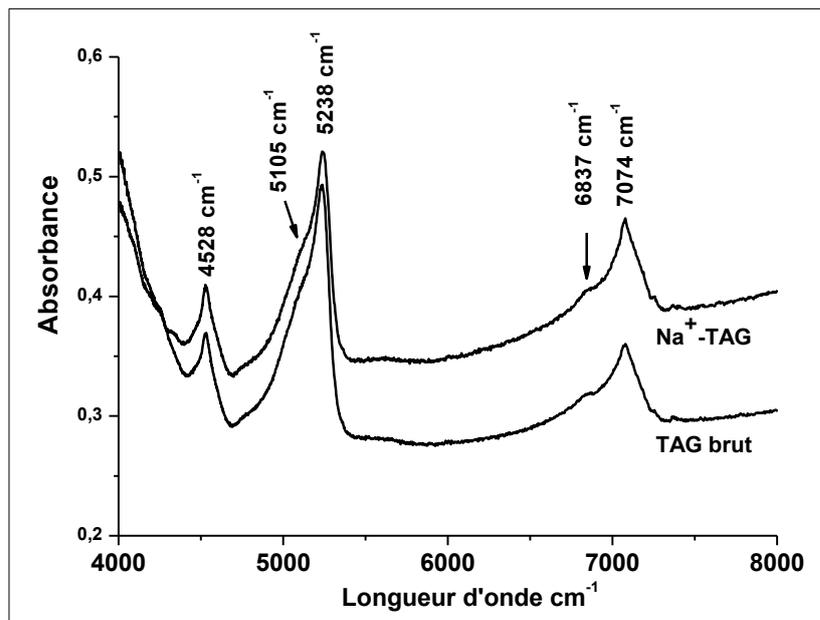


Figure III.19: Superposition des spectres dans le domaine du proche IR des échantillons d'argile brute (TAG) et de sa fraction fine homoionisée Na^+ -TAG.

L'observation des harmoniques à un nombre d'onde plus faible que le double du mode fondamental (ν_{OH}) peut être expliquée par le caractère anharmonique des vibrations [49]. Dans le domaine de haute fréquence, l'absorption principale centrée à environ 7074 cm^{-1} pourrait être attribuée à $2\nu_{\text{Al}_2\text{OH}}$ ($\nu_{\text{Al}_2\text{OH}} = 3622 \text{ cm}^{-1}$) [50-53]. Cette bande apparaît large; ce

qui permet d'envisager qu'elle pourrait inclure des contributions de différents harmoniques des OH [49]. Ainsi, elle pourrait contenir des contributions des harmoniques de $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ dont l'absorption a été reportée par Frost *et col*, [46] avoir lieu vers 7070 cm^{-1} ($\nu = 3596 \text{ cm}^{-1}$) dans le cas des smectites ferrifères. Néanmoins, en parfait accord avec l'analyse MIR, il est fort probable qu'il n'y ait pas de contribution d'harmoniques de mode d'élongation de OH correspondant aux entités Fe_2OH dont l'absorption est rencontrée à des nombres d'onde relativement plus faibles, aux alentours de 6965 cm^{-1} dans les nontronites [46]. De ce fait, la fraction fine ($< 2 \mu\text{m}$) de l'argile TAG ne pourrait pas être identifiée à une nontronite. L'épaule observé à 6837 cm^{-1} pourrait être imputé à $2\nu_{\text{OH}}$ de l'eau ($\nu_{\text{OH}} = 3450 \text{ cm}^{-1}$) coordonnée au minéral argileux [46,49]. La bande fine et intense de combinaison de OH ($\nu + \delta$)_{OH} à 4528 cm^{-1} pourrait correspondre à Al_2OH ($\nu = 3622 \text{ cm}^{-1}$ et $\delta = 912 \text{ cm}^{-1}$). La position de cette bande est plus élevée que celle correspondant à $\text{AlFe}^{3+}\text{OH}$ pour les smectites ferrifères ou celle de Fe_2OH pour les nontronites [46], mais proche de celle de Al_2OH pour les beidellites [53]. D'ailleurs, Post et Noble [54] suggèrent une relation linéaire directe de corrélation (III.3) entre la position de cette bande de combinaison des OH et la teneur en Al pour les variants de smectites dicotaédriques, y compris la montmorillonite et la beidellite, qui est la suivante:

$$(\nu + \delta)_{\text{OH}} \text{ cm}^{-1} = (5,38 \pm 0,04) \times (\% \text{Al}_2\text{O}_3) + (4412,8 \pm 0,90) \quad (\text{III.3})$$

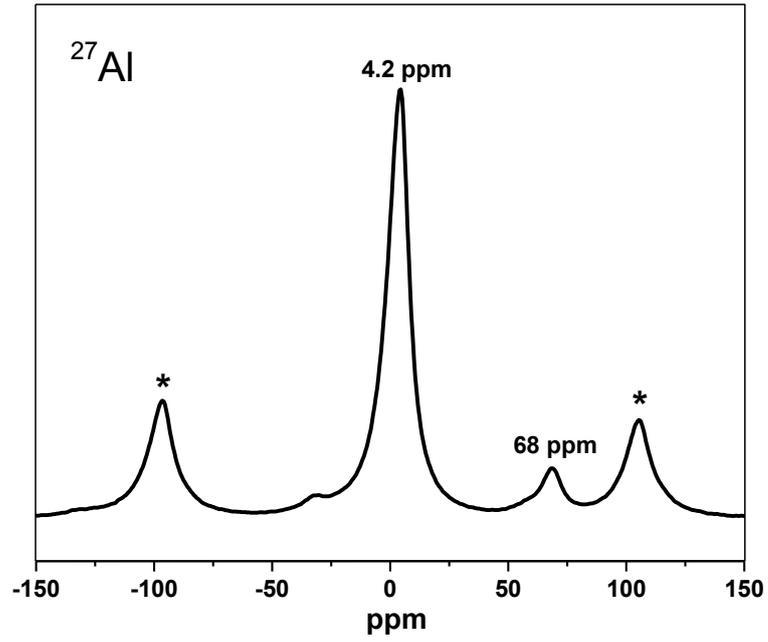
Comme la teneur en Al_2O_3 dans la fraction argileuse purifiée (Na^+ -TAG), déterminée par l'analyse chimique ICP-MS, est d'environ 21,2 % pds, la position de l'absorption calculée par la relation III.3 ($4526,9 \pm 1,8 \text{ cm}^{-1}$) est du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale trouvée par PIR (4528 cm^{-1}). Ces résultats indiquent que les positions octaédriques dans la fraction argileuse Na^+ -TAG sont principalement occupés par les ions Al^{3+} dont une proportion est substituée par Fe^{3+} . Dans le domaine de moyennes fréquences, l'absorption à 5238 cm^{-1} est attribuée à la bande de combinaison de H_2O ($\nu + \delta$)_{H₂O} provenant de l'eau coordonnée avec une fréquence de déformation fondamentale de 1680 cm^{-1} . Par ailleurs, la bande à 5105 cm^{-1} provient de l'eau interfoliaire avec une fréquence de déformation fondamentale de 1636 cm^{-1} [46,55].

III-2-5 RMN du solide ^{27}Al et ^{29}Si

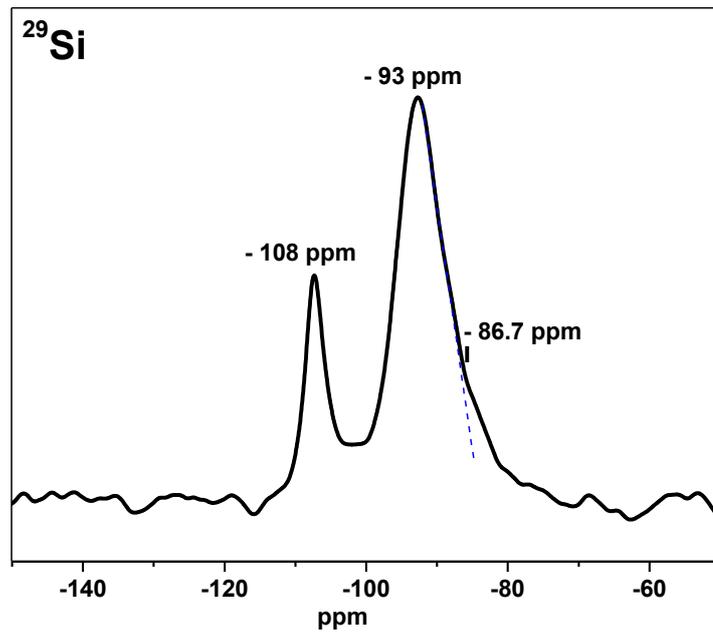
L'analyse de la RMN du solide utilisant les sondes d'aluminium (^{27}Al) et du silicium (^{29}Si) n'a pas révélé de différences entre l'argile brute TAG et sa fraction fine Na^+ -TAG. Le

type de spectre enregistré avec la sonde ^{27}Al est reporté sur la figure III.20 a. Il est similaire à ceux reportés aussi bien pour la beidellite de Black Jake (USA) [56] que pour la beidellite synthétique [33]. Il révèle la présence d'une série de pics de rotation et deux pics à 4,2 ppm et 68 ppm correspondant aux environnements octaédriques et tétraédriques de Al respectivement. Le rapport des intensités de ces deux pics ($\text{Al}_{\text{tet}} / (\text{Al}_{\text{oct}} + \text{Al}_{\text{tet}})$) est d'environ 0,21; ce qui indique que Al occupe essentiellement les sites octaédriques en parfait accord avec les résultats ci-dessus de la spectroscopie d'infrarouge. De plus, l'observation du pic bien résolu à 68 ppm constitue une évidence que la fraction argileuse Na^+ -TAG correspond à une beidellite plutôt qu'à une montmorillonite pour laquelle un tel pic, quand il est détecté, est de très faible intensité [56]. Les pics de RMN ^{27}Al paraissent fins et étroits; ce qui indique que la beidellite contenue dans l'argile TAG est vraisemblablement pure et ordonnée [56].

Le type de spectre de RMN obtenu avec la sonde de ^{29}Si est donné dans la figure III.20b. Il est similaire à ceux reportés aussi bien pour la beidellite de Unterrupsroth (Allemagne) [32] que pour la beidellite synthétique [33]. Il montre la présence de deux pics bien résolus et intenses aux déplacements chimiques d'environ -108 and -93 ppm. Le pic à -108 ppm correspond à l'impureté du quartz [57] subsistant dans la fraction argileuse purifiée et homoionisée Na^+ -TAG en parfait accord avec la diffraction des rayons X (Figure III.11) et la spectroscopie dans le moyen infrarouge (Figure III.18). Par ailleurs, le pic à -93 ppm correspond au composant ($\text{Q}^3\text{-0Al}$) de Si en coordination tétraédrique, autrement dit un Si entouré de quatre Si proches voisins [32,33,58]. Cette résonance apparaît large et asymétrique présentant vraisemblablement un épaulement vers -86,7 ppm correspondant au composant ($\text{Q}^3\text{-1Al}$) signifiant qu'un Si présente un Al proche voisin [33]. Cette observation consolide davantage la mise en jeu effective de substitution partielle de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique du phyllosilicate en parfaite concordance avec le résultat précédent issu de la RMN ^{27}Al et ceux reportés aussi bien pour la beidellite de Unterrupsroth [32] que pour la beidellite synthétique [33]. Ce résultat prouve fortement que la fraction argileuse Na^+ -TAG correspond à une beidellite plutôt qu'à une montmorillonite pour laquelle le spectre de la RMN du solide ^{29}Si montre un pic singulier symétrique à un déplacement chimique d'ordre -95 ppm correspondant au composant ($\text{Q}^3\text{-0Al}$) sans substitutions de Si^{4+} par Al^{3+} [57,58].



a)



b)

Figure III.20: Spectres typiques de RMN du solide enregistrés sur nos échantillons en utilisant la sonde de a) ²⁷Al et b) ²⁹Si.

III-2-6 Analyse chimique

Les compositions chimiques issues de l'analyse ICP-MS de l'argile brute (TAG) et de sa fraction fine homoionisée et purifiée (Na^+ -TAG), préalablement déshydratées par recuit à 800 °C pendant 2 h, sont données dans le tableau III.1. Il est à remarquer que la quantité importante de CaO dans l'argile brute TAG (19,92 % pds), correspondant à l'impureté calcite, diminue considérablement dans la fraction argileuse Na^+ -TAG (0,17 % pds). Ceci confirme parfaitement les résultats obtenus par DRX (Figure III.11), par TG-ATD (Figure III.17) et par spectroscopie MIR (Figure III.18) qui ont toutes démontré que la calcite est quasiment totalement éliminée à l'issue de traitement de l'argile brute par HCl (0,2N). En outre, la très faible quantité de Ca accompagnée de l'augmentation de la teneur en Na dans la fraction argileuse Na^+ -TAG témoignent du bon échange cationique et prouve la saturation des espaces interfoliaires du phyllosilicate par Na^+ comme il a été mis en évidence ci-dessus par DRX (Figure III.11). La comparaison de la composition chimique de la fraction argileuse Na^+ -TAG avec celles des différentes smectites dioctaédriques permet de déduire que l'échantillon Na^+ -TAG est plus riche en Al que la montmorillonite et présente une teneur en Fe relativement plus faible que la nontronite. Toutefois, la concordance de la composition chimique de Na^+ -TAG est plutôt satisfaisante avec celles de la beidellite provenant de Black Jake Mine (USA) ou Unterrupsroth (Germany) comme le montre le tableau III.1. Néanmoins, il importe de noter que la fraction argileuse Na^+ -TAG explorée dans cette étude contient une teneur en Fe_2O_3 (7,52 %pds) considérablement plus élevée, comme il a été également mis en évidence par l'analyse EDAX (Figure III.15 b) et d)), que celle contenue dans la beidellite d'autres provenances (0.5 et 0.05 % pour Black Jake Mine et Unterrupsroth respectivement), mais de même ordre de grandeur que celle reportée pour la beidellite originaire de Florida Mountain [59].

En tenant en compte des proportions du quartz (2%), de la kaolinite (6%) et de la smectite (92%) présentes dans la fraction argileuse Na^+ -TAG, la composition de SiO_2 proprement contenue dans chacune de ces phases est d'environ 1,2 % pour le quartz, 3,5 % pour la kaolinite et 54,2 % pour la beidellite (Tableau III.1). De même, d'après les pourcentages de la kaolinite (7%) et de beidellite (93%) composant la fraction des phyllosilicates dans l'échantillon Na^+ -TAG, la composition de Al_2O_3 appartenant proprement à chacun de ces deux phyllosilicates est aux alentours de 1,6 % pour la kaolinite et 21,3 % pour la beidellite (Tableau III.1). De plus, en admettant, comme il a été démontré ci-dessus par DRX (Figure III.14) et MEB (Figure III.15), que Ti et K ne sont pas contenus dans la

beidellite mais qu'ils correspondent plutôt aux impuretés d'oxyde TiO₂ et illite respectivement, les teneurs des différents éléments appartenant proprement à la beidellite ont été normalisées par rapport à 100 et sont consignées dans la 4^{ème} colonne du tableau III.1. La formule chimique a ainsi été déduite à partir des nombres des cations calculés sur la base de 22 oxygènes (c'est-à-dire sans tenir en compte de H₂O puisque, comme sus-précisé, les échantillons sont préalablement déshydratés par recuit à 800 °C pendant 2 h) à partir des compositions normalisées de Na⁺-TAG. En prenant en compte les résultats de la RMN du solide ²⁷Al et ²⁹Si (Figure III.20), la formule structurale de la beidellite contenue dans la fraction argileuse Na⁺-TAG est déterminée être de type (Si_{7,51}Al_{0,49})(Al_{2,99}Fe_{0,68}Mg_{0,33})(Ca_{0,03}Na_{0,54}Mg_{0,11})O₂₀(OH)₄. Cette formule montre qu'approximativement 60 % de déficit de charges négatives (c'est-à-dire – 0,49 e / maille élémentaire) est principalement localisée dans les couches tétraédriques par rapport à 40 % (c'est-à-dire – 0,33 e / maille élémentaire) dans la couche octaédrique; le total de ces charges

Tableau III.1: Analyse chimique de l'argile brute (TAG) et purifiée (Na-TAG)

Echantillons	TAG	Na ⁺ -TAG	Na ⁺ -TAG Compositions normalisés	Cations (22 atomes)	Black Mine Greene-Kelly, 1962	Jack Weir et Nadeau et al, 1985	Unterrupsroth et al,
Oxides	(wt %)	(wt %)	(wt %)	(22 atomes)	(wt %)	(wt %)	(wt %)
SiO ₂	50.76	58.91	62.82	7.51	59.30	48.98	
Al ₂ O ₃	16.93	22.92	24.71	3.48	36.11	24.76	
Fe ₂ O ₃	6.45	6.49	7.52	0.68	0.50	0.05	
Na ₂ O	0.73	1.96	2.27	0.54	3.98	-	
CaO	19.92	0.17	0.2	0.03	0.02	3.62	
MgO	2.4	2.14	2.48	0.44	0.10	1.93	
K ₂ O	1.28	1.54	-	-	0.11	<0.01	
MnO	1.12	1.47	-	-	-	0.01	
P ₂ O ₅	-	0.01	-	-	-	-	
LOI	-	0.08	-	-	-	-	
TiO ₂	-	4.31	-	-	-	-	
Total	99.59	100	100	12.68	100.12	79.36	

négatives étant compensé par des cations interfoliaires (+ 0,82 e / maille élémentaire). En parfait accord avec Malla et Douglas [38], Cette valeur de charge tétraédrique étant

supérieure à 50 %, ce qui conduit à identifier sans ambiguïté le phyllosilicate prédominant dans la fraction argileuse Na⁺-TAG à une beidellite. Lors de l'essai de Greene-Kelly décrit ci-dessus dans le paragraphe d'analyse radiocristallographique, une portion d'ions Li⁺ a migré, sous l'effet du traitement thermique à 240 °C pendant 2 h de l'échantillon Li⁺-TAG, à la couche octaédrique pour y compenser les 40 % environ de la charge négative octaédrique au moment où un nombre important de ces ions demeurent dans les espaces interfoliaires pour neutraliser les 60 % environ de charges négatives localisées sur les surfaces basales des couches tétraédriques et qui demeurent responsables du gonflement de Li⁺-TAG-240°C après le traitement à l'éthylène glycol comme montré par DRX (Figure III.14). Selon Desprairies [60], le paramètre b des smectites peut être évalué à partir de la somme (S) des cations Fe et Mg par demi-maille dans les positions tétraédriques et/ou octaédriques de la formule structurale suivant la relation empirique (III.4):

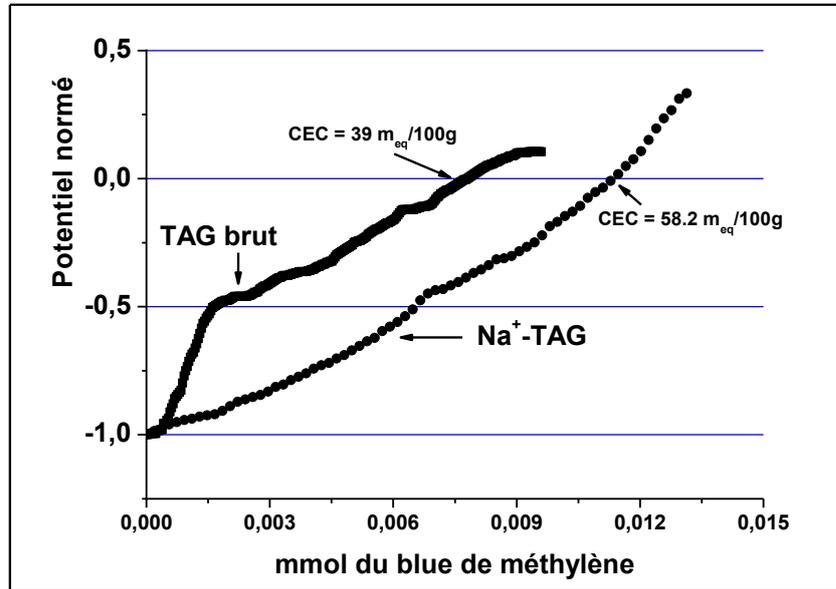
$$b (\text{Å}) = 8.953 + 0.087 S \pm 0.015 \text{ Å} \quad (\text{III.4})$$

La valeur déterminée dans notre cas ($9.00 \pm 0.02 \text{ Å}$) à partir de cette relation est presque la même que celle (8.98 Å) obtenue par DRX (Figure III.13).

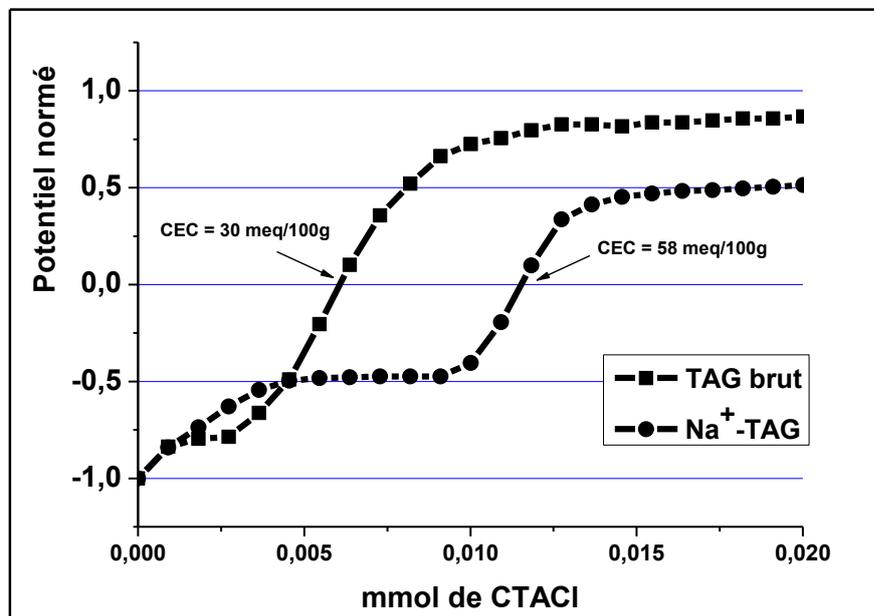
III-2-7 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les courbes de titration des dispersions aqueuses de l'argile brute TAG et de sa fraction argileuse purifiée et homoionisée Na⁺-TAG par le bleu de méthylène (BM) et par le chlorure de cétyltriméthylammonium (CTACl) sont présentées dans les figures III.21. Nous remarquons que dans les deux cas, les feuillets chargés négativement de la beidellite manifestent, comme dans le cas de la stévensite décrite précédemment, une affinité vis-à-vis de la fixation des cations de BM et CTA⁺. En effet, les charges négatives initiales de surface de la beidellite sont progressivement neutralisées au fur et à mesure que des quantités croissantes de BM (10^{-4} M) ou de CTACl (0.05M) sont ajoutées à des dispersions aqueuses (20 mg/10 ml) de l'argile brute TAG et à sa fraction fine Na⁺-TAG jusqu'à atteindre des points de charge nulle (PCN), au niveau desquels le potentiel normé s'annule. Dans ce domaine, le mécanisme d'adsorption des cations organiques sur les particules de la beidellite s'opère principalement par le processus d'échange cationique. De ce fait, les valeurs de CEC déterminées à partir des quantités de BM ou de CTACl ajoutées au niveau des PCN pour l'argile brute TAG et sa fraction fine (Na⁺-TAG) sont reportées dans le tableau III.2. Les valeurs de CEC trouvées pour les deux échantillons en utilisant le BM ou le CTACl sont

quasi similaires; ce qui indique la reproductibilité et la fiabilité de la technique micromüteck dans la détermination de cette propriété des argiles. Les valeurs moyennes de CEC de l'argile brute TAG et de sa fraction fine Na^+ -TAG sont d'environ 34 et 58 méq/100g respectivement. Il a noter que la CEC augmente une fois que les impuretés associées à l'argile sont éliminées.



a)



b)

Figure III-21: Variation du potentiel normé en fonction de la teneur ajoutée du a) colorant BM et b) tensioactif CTACI à la suspension de l'argile brute TAG et sa fraction fine purifiée (Na^+ -TAG).

Par ailleurs, la valeur de CEC déterminée selon la méthode reportée par Mantin *et col.*, [61] à partir de l'adsorption du complexe de cobalthexamine sur la fraction argileuse Na⁺-TAG est trouvée presque du même ordre de grandeur (59,7 meq/100 g) que celle évaluée par micromüteck à partir des courbes de dosage avec le BM ou le CTACl. Au-delà des PCN, les excès de BM ou de CTACl inversent le signe de la charge des feuillettes du minéral argileux du négatif au positif (Figures III.21), indiquant une adsorption spécifique de ces cations organiques sur les surfaces externes du minéral argileux. Dans le cas du BM, il est reporté que cette adsorption s'achève vraisemblablement soit sous forme d'agrégats (dimères, trimères,...) [62,63] ou par liaison hydrogène sur d'autres sites actifs tels que Si-OH [64].

Tableau III.2: Valeurs de la capacité d'échange cationique trouvées avec les différents agents cationiques.

Echantillon	Dosage micromutic par CTACl		Dosage micromutic par BM	
	Nombre de moles CTACl aux PCN	C.E.C (meq/100g)	Nombre de moles de BM aux PCN	C.E.C (meq/100g)
TAG brut	6.1 10 ⁻⁶	30	7.6 10 ⁻⁶	39
Na ⁺ -TAG-0.2N	11.5 10 ⁻⁶	58	11.4 10 ⁻⁶	58.2

III-2-8 Aire de surface spécifique et volumes poreux

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote enregistrées sur l'argile brute TAG et sa fraction fine purifiée (Na⁺-TAG) sont données dans la Figure III.22a. Pour les deux échantillons, les isothermes sont de type IV, avec une boucle d'hystérésis de type H4, conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [65]. La même allure d'isotherme a été récemment reportée pour une beidellite naturelle originaire de rock matrix (Australia) [66]. L'isotherme de type IV est caractéristique des adsorbants poreux présentant des tailles de pores dans la gamme de 15 – 100 Å°. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de type H4 est rencontrée pour des solides ayant des distributions de taille de pores étroites. L'aire de surface spécifique (S₀), la surface des micropores (S_{mic}) et l'aire de surface externe (S_{ext}) ont été déterminées à partir de ces isothermes en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de pression relative 0,02 <p/p₀<0,33. De même, le volume total des pores (V_p) ainsi que le volume des micropores (V_{mic}) à

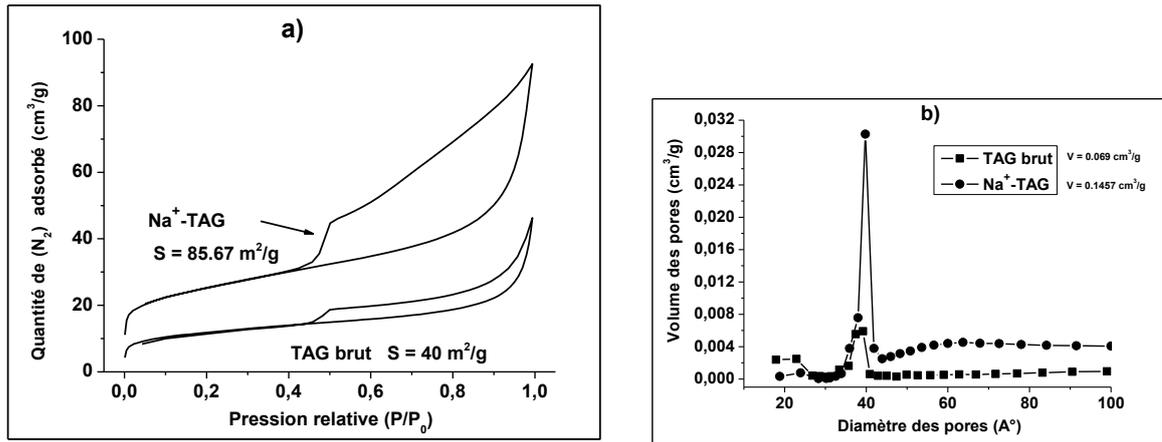


Figure III.22: a) Courbes d'adsorption-désorption de N₂ par la méthode BET, b) distribution des pores d'après la méthode BJH

partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ selon aussi bien les méthodes de BJH [67] que de Delon et Dellyes [68]. L'ensemble des résultats obtenus sont consignés dans le tableau III.3. Il apparaît qu'en comparant l'argile brute TAG à sa fraction fine purifiée Na⁺-TAG, l'aire de surface spécifique ainsi que le volume poreux total augmentent considérablement après que les impuretés soient éliminées. La distribution de porosité déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ selon les méthodes aussi bien de BJH que de t-plot [69] ne révèlent pas de différences significatives. En effet, on obtient pour les deux échantillons une distribution caractérisée par l'observation d'un seul pic fin centré à environ 4 nm indiquant la présence prédominante de mésopores (Figure III.22b)). Par ailleurs, l'aire de surface spécifique d'un minéral argileux peut être également déterminée par micromutek à partir des courbes de titration décrite ci-dessus. En effet, connaissant l'aire

Tableau III.3: Aire de surface spécifique et porosité évaluée par la méthode BET à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂

Echantillon	S ₀ (m ² /g)	r _p (nm)	V _p (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	S _{micr} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)
Argile brut TAG	43.86	4	0.0710	0.007	13.45	30.41
Na ⁺ -TAG	82.20	4	0.1357	0.012	24.52	57.68

de surface d'un cation de BM ($a_{MB} = 130 \text{ \AA}^2$) d'une part et en considérant les nombres de moles de BM ajoutés aux PCN déterminés ci-dessus d'autre part, les aires de surface spécifique de l'argile brute TAG et de sa fraction fine purifiée Na^+ -TAG sont trouvées d'environ 302 et 446 m^2/g , respectivement. Ces aires de surface spécifiques sont, comme attendues, largement supérieures aux aires de surface spécifique correspondantes déterminées par la méthode BET en raison de l'intercalation des cations de BM dans les espaces interlamellaires du phyllosilicate contrairement à la molécule de N_2 qui seulement s'adsorbe sur ses surfaces externes.

III-3- Caractérisation de l'argile PK7 et de sa fraction fine (< 2 µm) purifiée

III-3-1 Caractérisations microstructurales

III-3-1-1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les micrographies, obtenues à l'issue des observations au MEB des échantillons d'argile brute PK7 et de sa fraction fine (< 2 µm) homoionisée et purifiée par attaque à l'aide de la solution tampon (CH₃COOH/CH₃COONa de pH = 4,5) (Na⁺-PK7), sont reportées sur la figure III.23. Les micrographies relatives à l'argile brute (Figure III.23 a) et b)) montrent des cristaux rhomboédriques caractéristiques des carbonates en présence de fibres d'argiles.

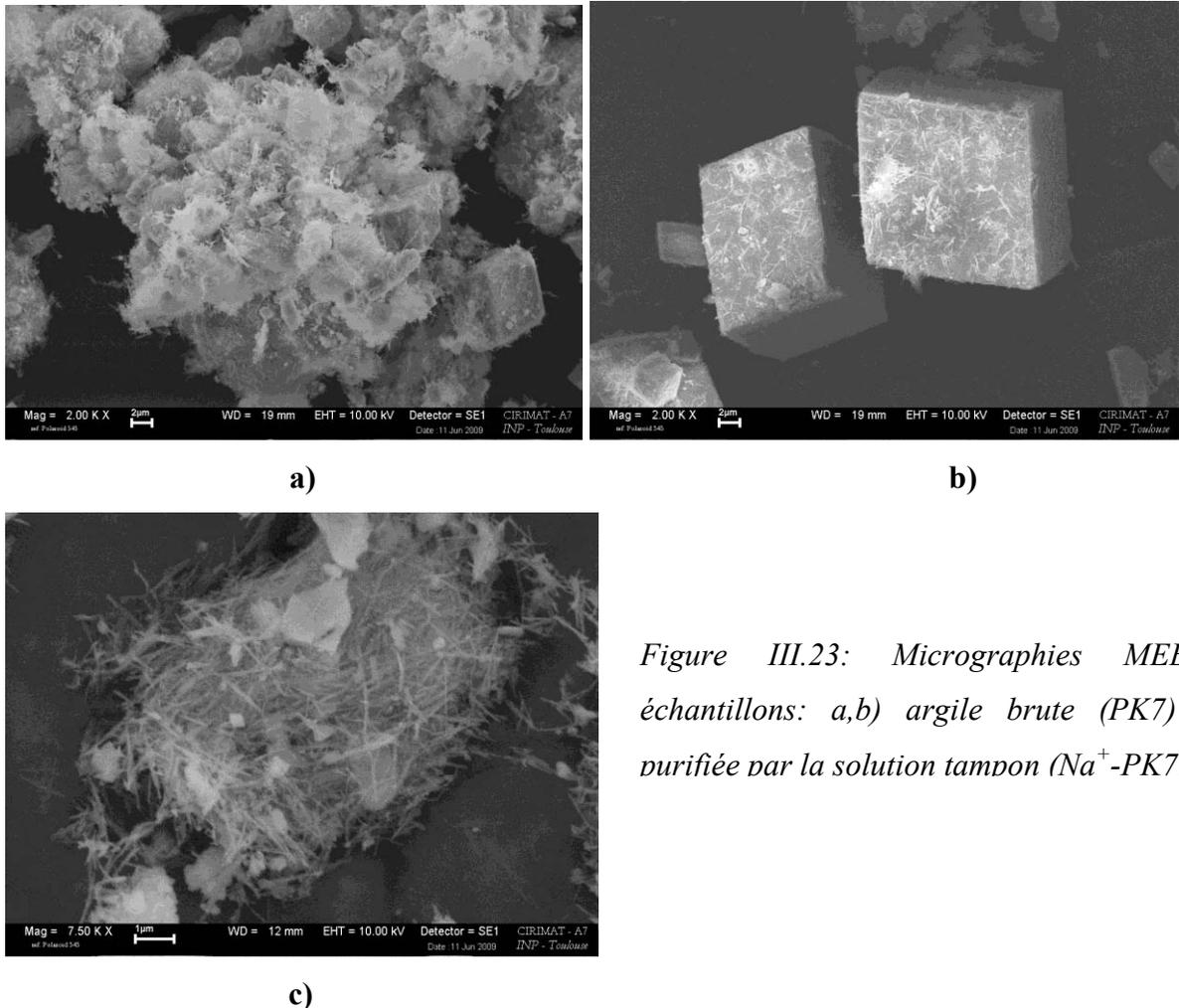


Figure III.23: Micrographies MEB des échantillons: a,b) argile brute (PK7) et c) purifiée par la solution tampon (Na⁺-PK7)

L'observation de ces carbonates est en parfait accord avec le contexte géologique du site de prélèvement de l'argile PK7 comme il a été décrit dans le chapitre II, paragraphe II-1-3. La quantité de ces cristaux de carbonates diminue vraisemblablement dans l'échantillon purifié

par la solution tampon (Na^+ -PK7) sans pour autant disparaître alors que la phase argileuse fibreuse apparaît plus concentrée dans cet échantillon comme le révèle la figure III.23 c). Ces observations sont parfaitement confirmées par l'analyse EDAX qui montre que l'intensité du pic du calcium, caractéristique des carbonates, qui apparaît très élevée dans l'argile brute (Figure III.24a), diminue considérablement dans la fraction fine purifiée (Na^+ -PK7) (Figure III.24b). Ces spectres EDAX révèlent de plus la présence de pic de phosphore, traduisant la présence également d'impuretés de phosphate dans nos échantillons, en parfait accord avec le contexte géologique du site de prélèvement de l'argile (chapitre II, paragraphe II-1-3). L'intensité de ce pic diminue considérablement dans la fraction argileuse purifiée (Na^+ -PK7) par comparaison à l'argile brute PK7. Ces impuretés de phosphates n'ont pas pu être détectées par DRX en raison vraisemblablement de leur état amorphe. Par ailleurs, il importe de noter d'après ces spectres EDAX que la composition chimique de l'argile fibreuse est prédominée par les éléments Si, Mg, Al et Fe.

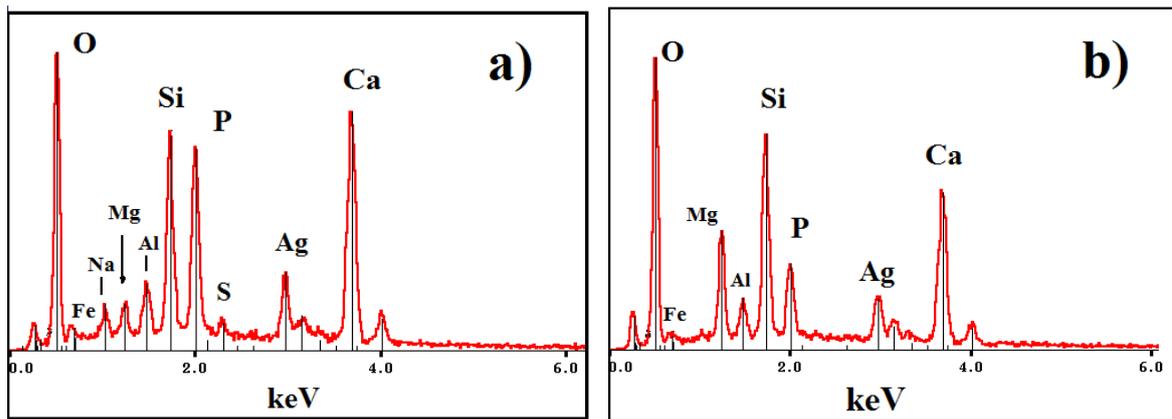


Figure III.24 : Analyse EDAX de: a) argile brute (PK7) et b) argile purifiée par la solution tampon (Na^+ -PK7).

III-3-1-2 Microscope électronique à transmission (MET)

Les observations au MET effectuées sur la fraction argileuse purifiée par la solution tampon (Na^+ -PK7) (Figures III.25) confirment la subsistance des cristaux de carbonates. De même, elles révèlent plus nettement la microstructure fibreuse du minéral argileux. Les fibres sont en moyenne de 1 μm de long et de 10 à 50 nm de diamètre. L'ensemble de ces résultats permet d'ores et déjà de déduire que le minéral composant l'argile PK7, objet de cette étude,

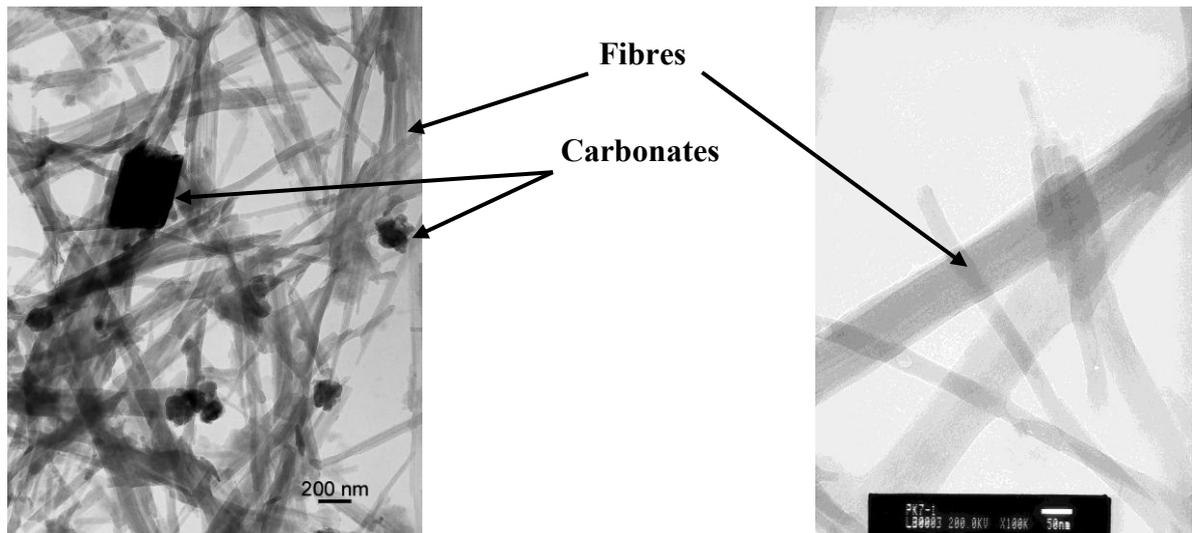


Figure III.25 : micrographies MET de l'échantillon Na⁺-PK7

appartient à la famille des minéraux argileux fibreux et peut par conséquent correspondre à la palygorskite ou à la sépiolite.

Les résultats d'analyse ponctuelle par EDAX, effectuée aussi bien sur un certain nombre de fibres que le long de certaines de celles-ci (Figure III.26), sont consignés dans le tableau III.4.

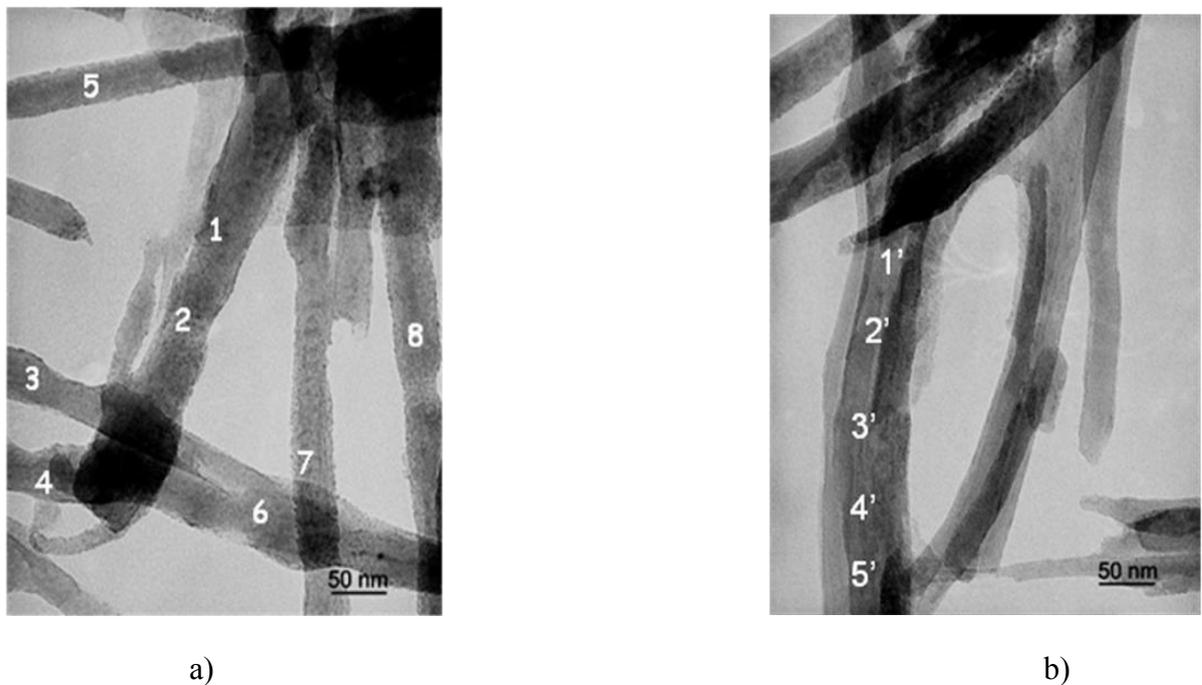


Figure III.26: Analyse ponctuelle par EDAX de a) certaines fibres et b) le long d'une fibre donnée.

Ces résultats révèlent que les fibres du minéral argileux sont principalement constituées de SiO₂, MgO, Al₂O₃ et Fe₂O₃ dont les compositions diffèrent selon le point d'analyse. En effet, on

Tableau III.4: Compositions chimiques issues d'analyses ponctuelles sur et le long des fibres du minéral argileux.

	Point d'analyse	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
Le long d'une fibre donnée					
Fibre 1	1	75	7	13	5
	2	73	8	13	7
	Moyenne	74	7,5	13	6
Fibre 2	1'	70	3	22	5
	2'	69	2	17	12
	3'	71	7	14	7
	4'	66	11	12	11
	5'	71	4	18	7
	Moyenne	69,4	5,4	16,6	8,4
Sur des fibres					
Différentes fibres	3	80	1	16	2
	4	83	4	12	1
	5	73	4	18	4
	6	85	4	10	<1
	7	68	8	18	6
	8	84	4	9	2

distingue certaines fibres dans lesquelles la teneur en MgO est remarquablement importante par rapport à celle de Al₂O₃ et/ou Fe₂O₃; ce qui indique qu'elles pourraient correspondre à la sépiolite connue pour son caractère magnésien [70]. En revanche, d'autres fibres, qui semblent être majoritaires, révèlent des compositions de silicate magnésien mais avec des teneurs relativement plus notables en Al₂O₃ et/ou Fe₂O₃, dénotant qu'elles correspondent vraisemblablement à la palygorskite.

III-3-2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X a été effectuée sur l'argile brute PK7 et sur les fractions fines ($< 2 \mu\text{m}$) homoionisée par Na^+ obtenues à la suite des traitements par la solution tampon (échantillon Na^+ -PK7) ou par les solutions de HCl de normalité 0,2 N (échantillon Na^+ -PK7-0,2N) ou 2 N (échantillon Na^+ -PK7-2N). Les diffractogrammes obtenus sont superposés dans la figure III.27. Le diagramme des RX de l'argile brute révèle principalement la présence des pics relatifs au minéral argileux fibreux et ceux correspondant aux impuretés de quartz (Fiche JCPDS: 03-065-0466), à deux types de carbonates: la calcite $\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.97}\text{CO}_3$ (Fiche JCPDS: 01-089-1304) et l'ankérite $\text{Ca}_{1.01}\text{Mg}_{0.45}\text{Fe}_{0.54}(\text{CO}_3)_2$ (Fiche JCPDS: 01-084-2066) en parfait accord avec les observations au MEB et au MET sus-

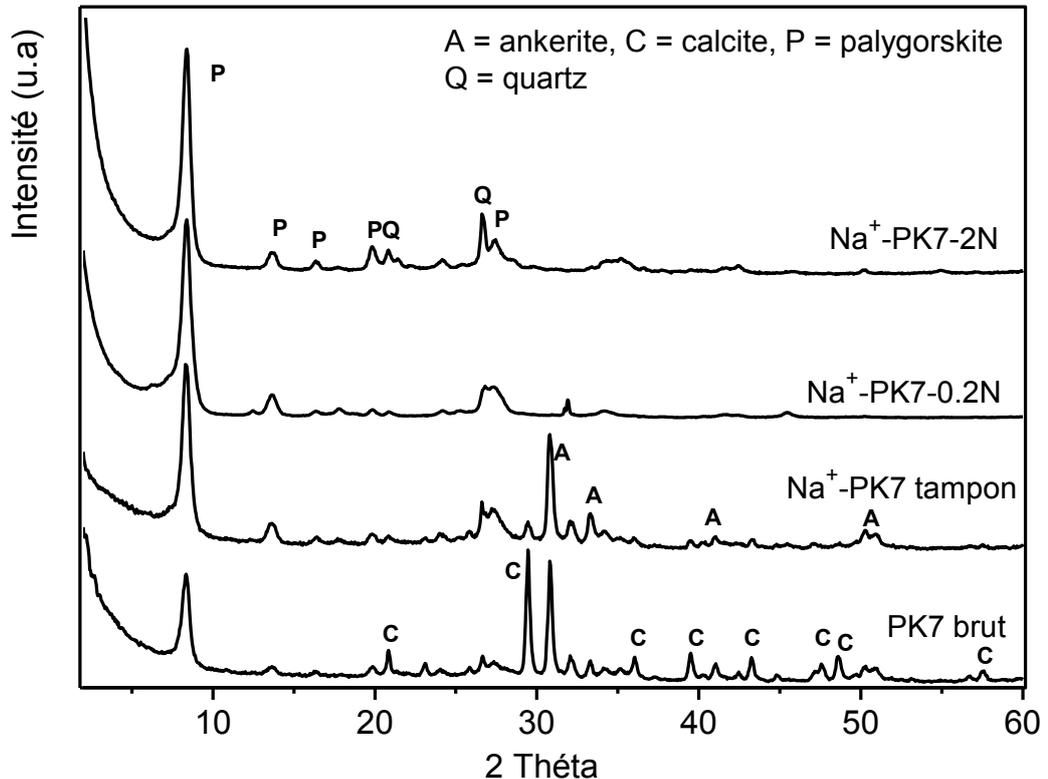


Figure III.27: Superposition des diffractogrammes des rayons X de L'argile brute (PK7) et des différentes fractions homoionisées par Na^+ et purifiées par solution tampon (Na^+ -PK7), solutions de HCl (0,2 N) (Na^+ -PK7-0,2 N) ou 2 N (Na^+ -PK7-2N).

décrites. En revanche, les pics caractéristiques de phosphate n'ont pas pu être détectés; ce qui indique que cette phase impureté existe vraisemblablement dans nos échantillons sous l'état

amorphe [71]. Les positions angulaires ainsi que les distances réticulaires correspondantes des pics de DRX du minéral argileux fibreux sont consignées dans le tableau III.5. La réflexion principale observée à $2\theta \approx 8.36^\circ$ correspondant à la distance basale $d_{110} = 10.56 \text{ \AA}$ indique que le minéral contenu dans l'argile PK7 correspond principalement plutôt à la palygorskite qu'à la sépiolite pour laquelle d_{110} est d'environ 12 \AA [72-76]. De plus, les positions angulaires des autres réflexions observées sont quasi similaires à celles reportées pour la palygorskite par de nombreux auteurs [72- 75, 77]. La structure cristalline de la palygorskite peut être soit monoclinique soit orthorhombique; la différenciation entre les deux structures étant difficiles du fait de la quasi-similitude en général de leurs diagrammes de diffraction de poudres [73-75]. Toutefois, Christ *et col* [75] ont défini deux domaines de réflexions, $4,0\text{-}4,5 \text{ \AA}$ et $2,5\text{-}2,6 \text{ \AA}$, révélant des différences entre les diagrammes des deux structures cristallines, et pouvant être explorés pour identifier laquelle des deux structures est présente dans un échantillon de palygorskite donné. En effet, dans ces régions de diffraction, les pics (121) à environ $4,25 \text{ \AA}$ et (161) à $2,54 \text{ \AA}$, qui apparaissent singuliers dans la structure orthorhombique, se dédoublent en deux pics correspondants à environ $4,36 \text{ \AA}$ (12-1), $4,13 \text{ \AA}$ (121) et (16-1) aux alentours de $2,56 \text{ \AA}$, (161) à $2,49 \text{ \AA}$ respectivement dans la structure monoclinique. De plus, Post et Crawford [76], lors de l'étude d'une série de palygorskites de compositions différentes, ont récemment reporté que la structure cristalline des palygorskites, et par conséquent les positions des raies de diffraction, varient en fonction de la teneur en Al_2O_3 dans le minéral fibreux. A titres d'exemples, ces auteurs ont montré que la palygorskite originaire des carrières de Silver Bell (Etats Unis), dont la teneur pondérale en Al_2O_3 est d'environ 4,8%, présente une distance basale d'environ $10,57 \text{ \AA}$ et une structure cristalline de type orthorhombique. En revanche, la palygorskite, échantillonnée dans Pamona, CA (Etats Unis), comportant 16,3 % pds de Al_2O_3 , présente une distance basale relativement plus faible d'à peu près $10,30 \text{ \AA}$ et cristallise dans la structure monoclinique. Pour la palygorskite du Haut Atlas de Marrakech, il importe de noter que d'une part le pic (121) observé à $4,27 \text{ \AA}$ apparaît singulier et la distance basale $d_{(110)}$ d'environ $10,56 \text{ \AA}$ observée est relativement élevée et de même ordre que celle reportée pour la palygorskite de Silver Bell (Etats Unis). Ces observations concordent parfaitement pour déduire que la palygorskite du Haut Atlas de Marrakech est de symétrie plutôt orthorhombique que monoclinique. La comparaison des diffractogrammes des différentes fractions argileuses ($< 2 \mu\text{m}$), obtenues à la suite de traitements de purification par différentes solutions acides,

montre que les réflexions relatives au quartz demeurent observables dans tous les échantillons purifiés; ce qui indique que cette phase, représentant environ 5% des phases

Table III.5: Résultats d'indexation des pics de diffraction des RX de poudre de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech.

2θ	d_{hkl}	hkl	I/I ₀
8.36	10.56	110	100
13.6	6.51	200	14
16.34	5.42	130	6
19.83	4.47	400	8
20.8	4.27	121	7
24	3.70	221	9
33.3	2.69	411	18
45.5	1.99	402	3

présentes dans Na⁺-PK7-0,2N, est difficile à éliminer à cause vraisemblablement de la taille de ses particules inférieure à 2 µm. Par ailleurs, il importe de remarquer que les traitements avec HCl (0.2N ou 2N) sont plus efficaces que le traitement avec la solution tampon puisqu'ils permettent l'élimination totale des carbonates aussi bien la calcite que l'ankérite, comme en témoignent la disparition de tous leurs pics correspondants. En revanche, si le traitement par solution tampon a permis l'élimination de la calcite, il n'en demeure pas moins qu'il est inefficace dans l'élimination de l'ankérite comme le confirme l'observation de pics intenses de cette phase accessoire dans l'échantillon Na⁺-PK7. Toutefois, il est primordial de souligner que tous ces traitements acides ne portent pas atteinte à l'intégrité structurale du minéral argileux: la palygorskite dont les réflexions apparaissent mieux résolues et intenses dans les diffractogrammes des différents échantillons purifiés.

Toutefois, il importe de noter par ailleurs l'observation tout de même d'un très petit épaulement à $2\theta = 7,25^\circ$ correspondant à une distance réticulaire d'environ 12,2 Å, relativement nettement mieux visible dans le diffractogramme de l'échantillon Na⁺-PK7-0,2N. Cet épaulement correspond vraisemblablement à une quantité mineure de sépiolite présente dans l'argile PK7, confirmant la déduction faite ci-dessus des analyses EDX lors des observations au MET des fibres argileuses ((Figure III.26) et tableau III.4)). En effet, comme il a été décrit dans le contexte géologique du site du prélèvement de l'argile (chapitre II,

paragraphe II.3), la proportion de la sépiolite par rapport à la palygorskite diminue dans les échantillons en partant des strates profondes (PK2) vers celle de la surface (PK7) de la coupe lithologique du site (Figure II.3). Cette observation est confirmée par les diffractogrammes enregistrés sur des échantillons de PK3, PK4 et PK7 dont la superposition est reportée dans la figure III.28. La détermination des proportions de la sépiolite et de la palygorskite, à partir du rapport des hauteurs des pics des deux minéraux fibreux, montre que l'échantillon PK3, prélevé dans une strate plus profonde, est formé d'environ 54% de sépiolite et de 46% de palygorskite, alors que l'échantillon PK4, prélevé dans la strate qui suit, est presque constitué de 25% de sépiolite et de 75% de palygorskite et enfin l'échantillon PK7, prélevé vers la surface, est composé d'à peu près 5% de sépiolite et de 95% de palygorskite.

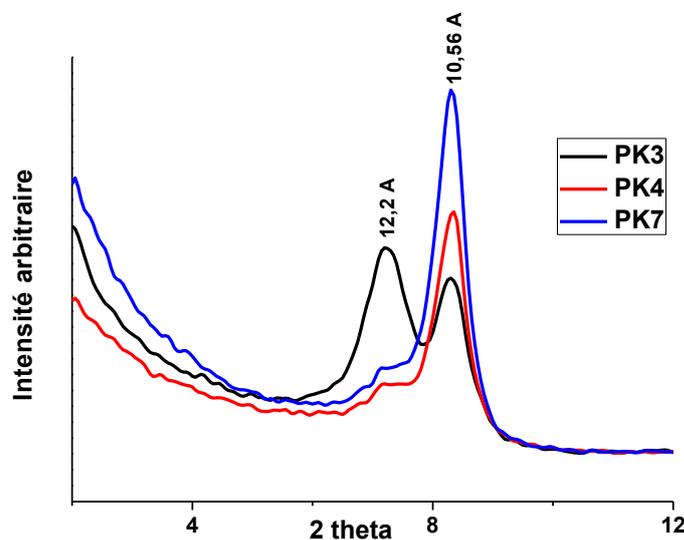


Figure III.28: Superposition des diffractogrammes dans la région angulaire (110) des échantillons d'argiles fibreuses PK3, PK4 et PK7 prélevés dans des strates différentes de la coupe lithologique du site du haut Atlas de Marrakech.

La figure III.29 représente la superposition des diffractogrammes enregistrés sur des lames orientées de la fraction argileuse homoionisée et traitée par la solution tampon (Na^+ -PK7) ayant subi au préalable des traitements spécifiques consistant à les saturer par l'éthylène glycol pendant 6 h ou à les recuire à 490 °C durant 2 h. Ces spectres de RX ne révèlent pas de déplacement aussi bien de la raie basale d_{110} de la palygorskite que de son harmonique d_{200} suite à ces traitements spécifiques. De même, ces traitements ne causent pas de déplacement du petit épaulement à d_{110} de la sépiolite, mieux résolu dans le diffractogramme de l'échantillon recuit. Ce résultat indique l'absence de tout phénomène de gonflement ou

d'affaissement de la structure du minéral argileux normalement causés par les traitements à l'éthylène glycol ou de recuit respectivement; ce qui est en parfait accord avec les propriétés des minéraux argileux fibreux en général et la palygorskite en particulier [22]. Aussi, ce résultat démontre que la fraction fine de l'argile brute (PK7) du Haut Atlas de Marrakech est composée principalement de palygorskite associée à une très faible quantité de sépiolite (5%), contrairement à la palygorskite originale des dépôts de phosphorite de Gantour (Maroc) reportée par Chahi *et col* [78] qui renferme environ 17% de smectite connue pour son gonflement.

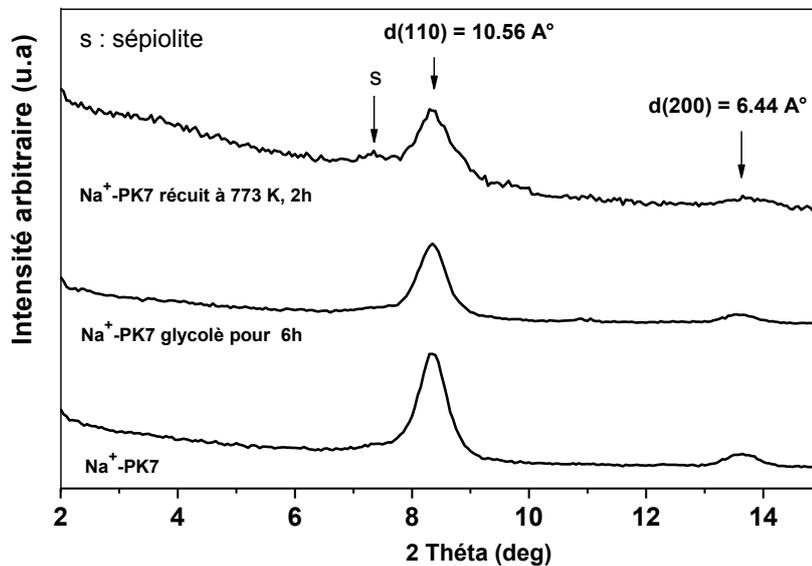
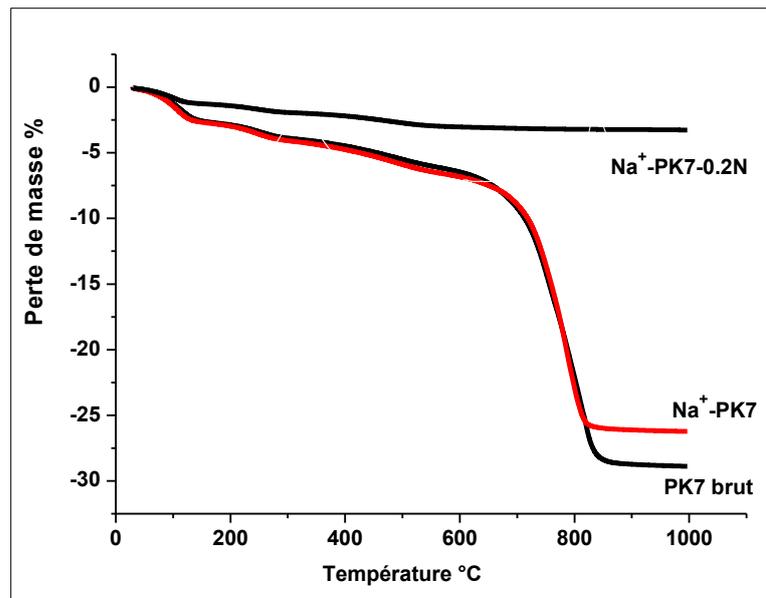


Figure III.29: Diffraction des rayons X de Na^+ -PK7 après les traitements spécifiques.

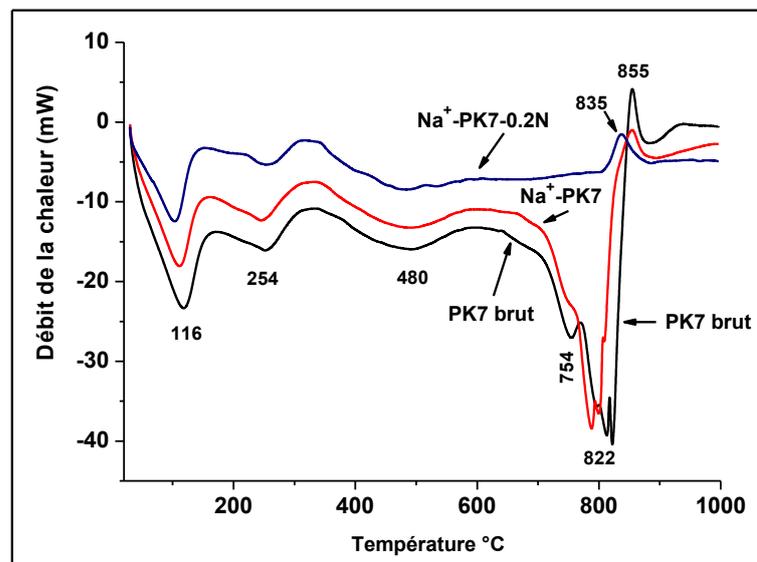
III-3-3 Analyse thermique ATD/ATG

La figure III.30 regroupe les résultats d'analyse thermique effectuée sur l'argile brute PK7, les fractions argileuses traitées par la solution tampon (Na^+ -PK7) et par la solution d'acide HCl (0,2 N) (Na^+ -PK7). Les thermogrammes d'analyse thermogravimétrique ATG (Figure III.30a) et différentielle ATD (Figure III.30b) sont caractéristiques de la palygorskite [79, 80]. En effet, on distingue pour les trois échantillons un pic endothermique à 116 °C associé à une perte de masse de 2,6 % pds pour les échantillons PK7 et Na^+ -PK7 et de 1,3 % pds pour Na^+ -PK7-0,2N. Ce pic est attribué à l'élimination de l'eau physisorbée et une partie de l'eau zéolitique remplissant les tunnels de la palygorskite [79, 80]. La différence entre les pertes de masses associées à ce pic endothermique entre les échantillons PK7 et Na^+ -PK7

d'une part et Na^+ -PK7-0,2N d'autre part est vraisemblablement due à la différence du taux d'humidité régnant dans le laboratoire au moment de la réalisation des mesures. Un autre pic endothermique observé entre 160 et 330 °C a un maximum à environ 250 °C accompagné d'une perte de masse de l'ordre de 2% pour les 3 échantillons. Il est attribué à l'élimination de l'eau zéolitique restante [79] et/ou de l'eau coordonnée aux cations des sites M3 de bord, décrits dans le chapitre IB, paragraphe IB.3, de la couche octaédrique du minéral fibreux



a)



b)

Figure III.30: Thermogrammes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) des différents échantillons argileux fibreux.

[80]. La valeur de la température à laquelle survient cet effet endothermique dans nos échantillons est supérieure à celle ($\approx 205\text{ }^{\circ}\text{C}$) reportée par Gionis *et col* [81] pour des palygorskites Gr-1 (dépôt Pefkaki, Greece) et PFI-1 (Gadsden County, Florida USA) et inférieure à celle caractéristique de la sépiolite ($> 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) [82]. La valeur de cette température, trouvée intermédiaire entre celles caractéristiques des deux minéraux fibreux, peut être expliquée par la présence de 5% de la sépiolite associée à notre palygorskite, mise d'ailleurs en évidence ci-dessus par DRX, qui participe vraisemblablement à cet effet endothermique en induisant le déplacement de la température de sa survenue aux valeurs supérieures. Entre 330 et 590 $^{\circ}\text{C}$, un large pic endothermique centré à 480 $^{\circ}\text{C}$, associé à une perte de poids d'environ 2,5 % pour l'argile brute PK7 et la fraction argileuse traitée par la solution tampon (Na^+ -PK7) et de 1 % pour la fraction argileuse traitée par HCl (0,2N) (Na^+ -PK7-0,2N), est attribué à l'élimination de l'eau coordonnée résiduelle et/ou à l'eau cristalline par désydroxylation des cations octaédriques intérieurs logés dans les sites M1 et/ou M2, décrits dans le chapitre IB, paragraphe IB.3, du minéral fibreux [80]. Selon Huang *et col.* [80], l'allure large de ce pic peut être expliquée par le recouvrement entre des pics secondaires susceptibles d'être attribués à la désydroxylation des différents cations occupant les sites octaédriques M1 et/ou M2 tels que Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , ou la lacune.

Dans l'intervalle de température [600-830 $^{\circ}\text{C}$], un pic endothermique complexe est composé de quatre pics à 755, 787, 796 et 814 $^{\circ}\text{C}$ avec une perte de masse globale de 22,2% pour l'échantillon d'argile brute PK7. Ces pics secondaires correspondent vraisemblablement à une série de phénomènes d'élimination des carbonates (calcite ou ankerite) et également à la réaction de transformation de l'ankerite en calcite [83]. Il importe de noter que dans le cas de la fraction argileuse Na^+ -PK7, le pic endothermique 755 $^{\circ}\text{C}$, correspondant vraisemblablement à la décomposition de la calcite, qui est nettement observé dans l'argile brute, disparaît alors que les autres pics endothermiques relatifs à la décomposition de l'ankérite demeurent. Cette observation confirme que la calcite a pu être éliminée par traitement à la solution tampon tandis que l'ankérite y est réfractaire en parfait accord avec la diffraction des rayons X (Figure III.27). En tenant compte que la perte de masse accompagnant ces effets endothermiques est de 19% pour l'échantillon Na^+ -PK7, on en déduit que la calcite représente environ 3,2 % des carbonates dans l'argile brute PK7. Par ailleurs, il importe de noter que ces effets endothermiques ne sont pas observés dans le cas de la fraction argileuse traitée par la solution de HCl (0,2N) (Na^+ -PK7-0,2N), ce qui indique l'efficacité de ce traitement de purification dans l'élimination de tous les carbonates (calcite et

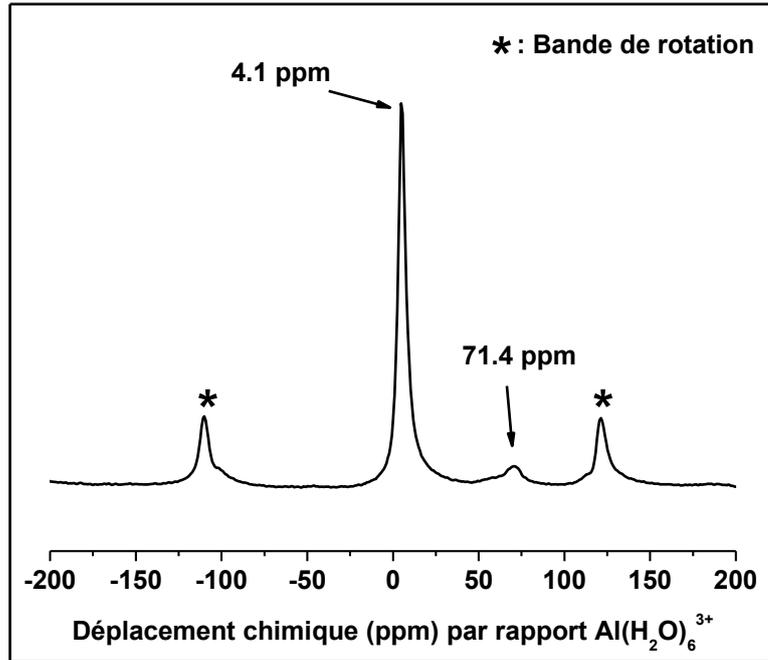
ankérite) de l'échantillon brut. Enfin, un pic exothermique, observé à environ 855 °C pour les échantillons PK7 et Na⁺-PK7 et aux alentours de 835 °C pour l'échantillon Na⁺-PK7-0,2N, correspond à la recristallisation de la palygorskite.

III-3-4 RMN du solide des éléments ²⁷Al et ²⁹Si

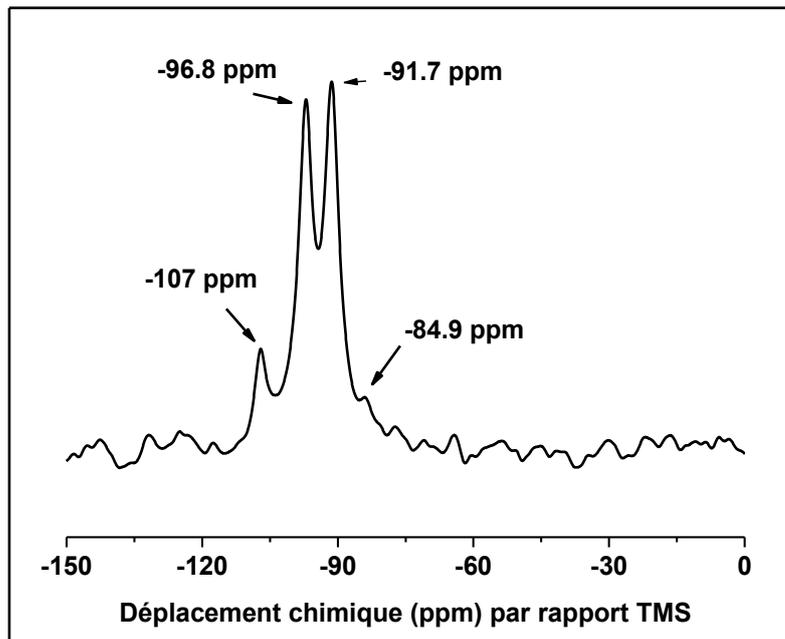
La RMN du solide a été effectuée sur un échantillon de la fraction argileuse (Na⁺-PK7) traitée par une solution tampon (CH₃COOH/CH₃COO⁻). Le spectre de la RMN de ²⁷Al enregistré (Figure III.31 a) révèle la présence d'un pic à 4.1 ppm correspondant à l'occupation de l'Al au site octaédrique (Al_{oct}) [56, 57]. L'autre pic à 71.4 ppm indique que des ions d'Al occupent des sites tétraédriques (Al_{tet}) en substitution aux ions Si⁴⁺ [56, 57]. La forte intensité du pic à 4.1 ppm par comparaison à celle du pic à 71.4 ppm démontre que l'occupation d'Al est principalement octaédrique. En effet, le rapport Al_{tet} / (Al_{oct} + Al_{tet}), obtenu par intégration des surfaces des deux pics, montre qu'approximativement juste 5% d'aluminium occupe les sites tétraédriques. Par ailleurs, le spectre RMN de ²⁹Si (Figure III.31 b) de la fraction argileuse homoionisée (Na⁺-PK7) montre la présence d'un doublet à -91,7 et -96,8 ppm correspondant à deux sites cristallographiques tétraédriques du Si non équivalents Q3(0Al) [57]. Le petit pic à -84.9 ppm correspond vraisemblablement au composant Q3(1Al) [57] indiquant la présence de Al dans le site tétraédrique. Le pic à -107 ppm correspond aux traces de quartz [84] demeurant tout de même dans tous les échantillons, après les différents traitements de purification par différentes attaques acides, comme prouvé également ci-dessus par l'analyse DRX (Figure III.27).

III-3-5 Analyse chimique par ICP

Le tableau III.6 reporte les résultats d'analyse chimique par ICP obtenus sur les échantillons d'argile brute et d'argile purifiée dans différentes conditions d'attaque acide. En parfait accord avec les résultats de la DRX (Figure III.27) et de l'analyse thermique (Figure III.30), ces résultats montrent une diminution très nette de la teneur pondérale en CaO, correspondant au carbonate, de 37.62 % dans l'argile brute à 0.27% dans l'argile purifiée par attaque acide avec HCl (0.2N). Ce traitement est plus efficace que le traitement avec une solution tampon et il ne porte pas atteinte à l'intégrité structurale du minéral argileux. De même, comme la palygorskite est connue pour contenir très peu ou pas de cations



a)



b)

Figure III.31: Spectres de RMN du solide de la fraction argileuse Na^+ -PK7 traitée par une solution tampon $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$: a) ^{27}Al et b) ^{29}Si .

interfoliaires de K^+ [78, 85], le pourcentage élevé de K_2O observé dans notre cas ne peut être attribué qu'à l'impureté d'illite comme permet de le prévoir le contexte géologique décrit en

chapitre II, paragraphe II.1.3. La réflexion principale ($\approx 10 \text{ \AA}$) de cette impureté n'a pas pu être identifiée par DRX du fait qu'elle est vraisemblablement masquée par celle relativement plus intense ($\approx 10,56 \text{ \AA}$) de la palygorskite. De plus, ces résultats révèlent que la palygorskite de l'argile du Haut-Atlas de Marrakech, faisant l'objet de cette étude, est principalement formée de Si, Mg, Al et Fe en parfait accord avec les analyses EDAX présentées ci-dessus. Comme démontré ci-dessus par la DRX, la forte teneur en Al permet de conclure que le minéral argileux correspond majoritairement plutôt à la palygorskite qu'à la sépiolite du fait que ce dernier minéral est un silicate quasiment purement magnésien. En tenant compte que la fraction argileuse Na^+ -PK7 (0.2 N) est composée de quartz, sépiolite et palygorskite, les compositions chimiques propres à la palygorskite ont été calculées à l'aide de la relation du bilan de masse (III.5) [86-90]:

$$a_i x + b_i y + c_i z = 100k_i \quad (\text{III.5})$$

où a_i , b_i et c_i sont les pourcentages de l'oxyde i dans les phases minérales quartz, sépiolite et palygorskite et k_i représente le % de l'oxyde i dans le mélange de ces minéraux. x , y et z sont les proportions de ces minéraux dans la fraction argileuse Na^+ -PK7-0.2N, déterminées ci-dessus à partir des diagrammes des RX être égales à environ 5% pour le quartz, 5% pour la sépiolite et 90% pour la palygorskite. La détermination de la composition chimique propre de la palygorskite (désignée dorénavant Na^+ -Pal) nécessite de connaître celle de la sépiolite. Comme les deux minéraux sont fibreux, il est difficile de séparer entre eux afin de pouvoir les analyser séparément comme en témoignent les résultats d'analyses ponctuelles par EDAX déterminées ci-dessus (Tableau III.4) sur des fibres isolées observées au MET (Figure III.26). Pour cela, on considère en première approximation pour la composition de la sépiolite celle donnée dans la bibliographie. Seulement, comme cette composition varie en fonction de l'origine de l'échantillon de sépiolite, on a opté pour la composition chimique moyenne calculée à partir des compositions chimiques de 22 échantillons de sépiolite d'origines différentes de partout dans le monde étudiées par Garcia-Romero et Suarez [85] et qui se présente comme suit: SiO_2 : 67,97; Al_2O_3 : 2,28; Fe_2O_3 : 1,43, MgO : 27,07, CaO : 0,53, Na_2O : 0,16, TiO_2 : 0,13 et K_2O : 0,39. Ainsi, la composition chimique propre à la palygorskite (Na^+ -Pal) calculée après avoir déduit les contributions des impuretés de quartz et de sépiolite, est reportée dans le tableau III. 6. Le nombre de cations par maille des différents éléments constituant le minéral fibreux est calculé en négligeant le K considéré a priori correspondre plutôt à l'impureté d'illite comme expliqué ci-dessus et en retenant en revanche le Ti reporté

présent dans la composition chimique de plusieurs palygorsites [85,91]. La formule structurale par demi-maille de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech, déterminée à

Tableau III.6: Compositions chimiques déterminées par ICP des échantillons d'argile brute (PK7), d'argile purifiée par solution tampon (Na⁺-PK7) et d'argile purifiée par HCl (0.2N) (Na⁺-PK7-0,2N) et calculées pour la palygorskite pure (Na⁺-Pal) par la méthode de bilan de masse à partir de celles de quartz et de sépiolite (voir plus d'explications dans le texte). P.F: Perte au feu.

Echantillon	Argile brute (PK7)	Na ⁺ -PK7 (tampon)	Na ⁺ -PK7-0.2N	Na ⁺ -Pal	Nombre cations / maille
Oxydes	% poids	% poids	% poids	% poids	
SiO ₂	33	35.79	66.26	64,29	7.92
Al ₂ O ₃	8.35	9.9	9.83	10,23	1.48
Fe ₂ O ₃	4	4.66	4.18	4.32	0.40
MgO	11.76	14.1	12.51	11,74	2.15
CaO	37.62	26.22	0.27	0,26	0.03
Na ₂ O	0.65	0.92	0.32	0.32	0.08
K ₂ O	1.37	1.76	2.01	2,01	-
TiO ₂	0.28	0.33	0.6	0.6	0.05
P.F	2.97	6.32	4.04	6.23	-
Total	100	100	100	100	

partir de ces résultats, est de type: $(\text{Si}_{7.92}\text{Al}_{0.08})_8(\text{Mg}_{2.15}\text{Al}_{1.4}\text{Fe}_{0.4}\text{Ti}_{0.05}\square_1)_5(\text{Ca}_{0.03}\text{Na}_{0.08})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_{4,4}(\text{H}_2\text{O})$. En parfait accord avec la RMN du solide, cette formule met en évidence la substitution d'environ 0,08 cations de Si⁴⁺ par Al³⁺, soit environ 1% des sites tétraédriques par demi-maille, dans la couche tétraédrique en y engendrant un excès de charges négatives de l'ordre de -0,08 e : maille. Le rapport entre le nombre de cations de Al dans les sites tétraédriques et celui occupant les sites octaédriques est d'après cette formule structurale d'environ 5%, remarquablement égal à celui ($\text{Al}_{\text{tet}} / (\text{Al}_{\text{oct}} + \text{Al}_{\text{tet}})$), déterminé ci-dessus par la RMN du solide à partir des surfaces des pics de ²⁷Al. De plus, cette formule révèle que la couche octaédrique est majoritairement composée de trois cations Mg²⁺, Al³⁺ et Fe³⁺ avec une

quantité très faible de Ti^{4+} dont la somme des nombres de cations correspondants avoisine 4, occupant donc 4 sites parmi les 5 positions disponibles alors que le 5^{ème} site est vacant.

Le rapport R^{3+} / R^{2+} entre la somme des nombres de cations trivalents (Al^{3+} et Fe^{3+}) et le nombre de cation divalent (Mg^{2+}) dans la couche octaédrique de la palygorskite du haut Atlas est d'environ 0,84. Selon le modèle de Bradley [92], $(Si_8Mg_5O_{20}(OH)_2(OH_2)_4,4(H_2O))$, relatif à une palygorskite purement trioctaédrique, la charge positive de la couche octaédrique, assurée par les 5 Mg^{2+} , est de +10 e/ demi-maille. Le bilan de charges positives de la couche octaédrique de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech, déterminé à partir de sa composition chimique dans la formule structurale ci-dessus, accuse un déficit de charges positives et par conséquent un excès de charges négatives d'environ -0,1. Ainsi, l'excès de charges négatives total engendrées par les substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech est d'environ -0,18 / demi-maille qui n'est pas d'ailleurs totalement compensé par la charge positive +0,14e / demi-maille apportée par les cations interfoliaires Ca^{2+} et Na^+ d'après la formule structurale donnée ci-dessus. Cet écart est dû à l'approximation, supposée ci-dessus, attribuant toute la quantité de K à l'impureté d'illite. Ainsi, dans l'impossibilité de déterminer pratiquement la quantité de K propre à la palygorskite du haut Atlas de Marrakech, la formule structurale déterminée ci-dessus peut être corrigée en y introduisant le K et ce afin d'en assurer l'électroneutralité. La formule chimique la plus vraisemblable est par conséquent de type $(Si_{7.92}Al_{0.08})_8(Mg_{2.15}Al_{1.4}Fe_{0.4}Ti_{0.05}\square_1)_5(Ca_{0.03}Na_{0.08}K_{0.04})O_{20}(OH)_2(OH_2)_4,4(H_2O)$. Le nombre de cations de K ainsi déduit est du même ordre de grandeur que ceux reportés pour plusieurs palygorskites [78,85]. La composition chimique de la couche octaédrique déterminée dans notre cas est très proche de la composition idéale de celle d'une palygorskite purement dioctaédrique et qui est reportée être de type (Mg_2Al_2) [78, 85, 93], dans laquelle les 5 sites disponibles par demi-maille sont occupés par 4 cations (2 Al^{3+} dans M_2 et 2 Mg^{2+} dans M_3 , M_1 étant vide) avec le rapport des cations R^{3+}/R^{2+} égal à l'unité. L'ensemble de ces données confirme le caractère dioctaédrique très prédominant de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech dans laquelle vraisemblablement les sites M_1 de la couche octaédrique sont occupés par des lacunes, les sites M_2 sont occupés à 90% par les cations Al^{3+} (78%) et Fe^{3+} (22%), à 7,5% par les cations Mg^{2+} et 2,5% par les cations Ti^{4+} ; tous liés aux hydroxyles (OH^-) structuraux alors que les cations de Mg^{2+} restants (2 cations / par demi-maille) occupent les sites M_3 de bords et sont coordonnées aux molécules H_2O . La figure III.32 illustre la composition de la couche octaédrique de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech.

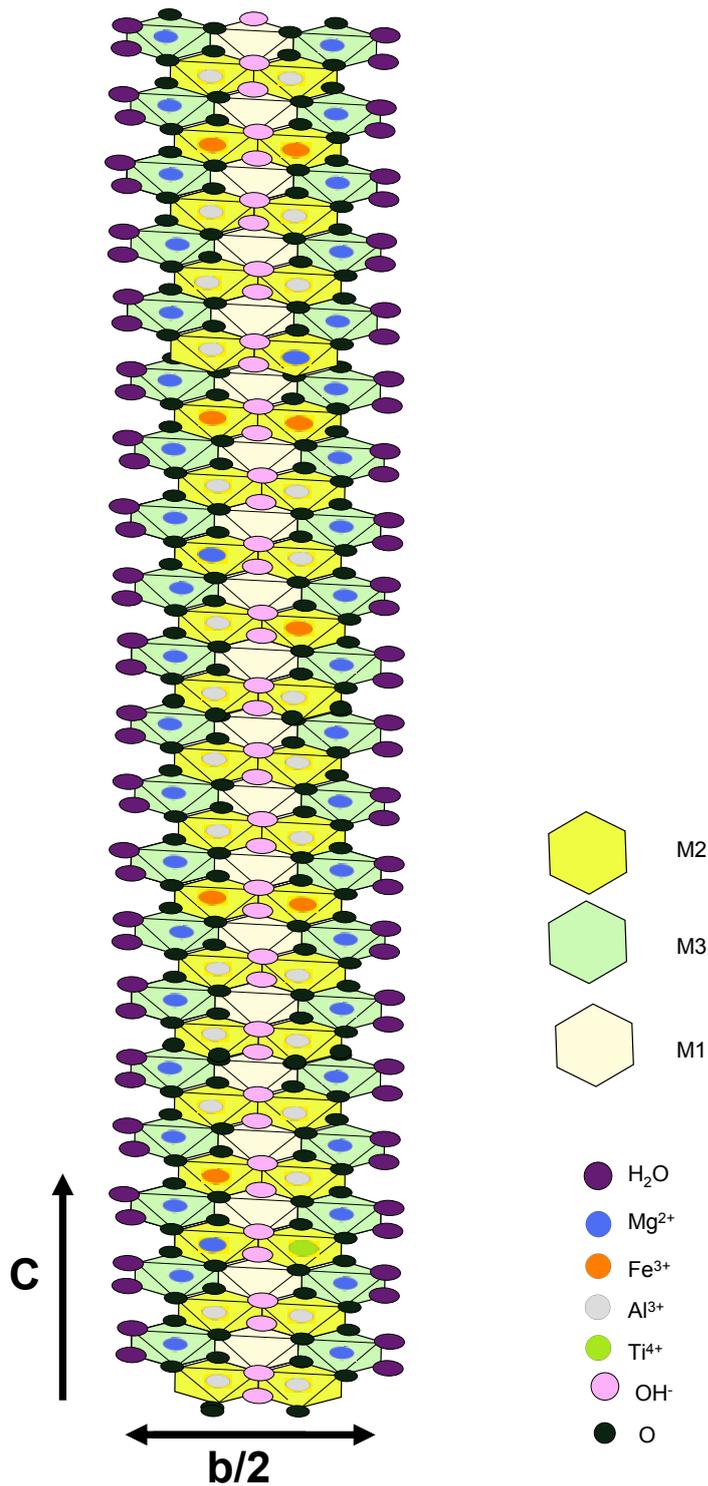
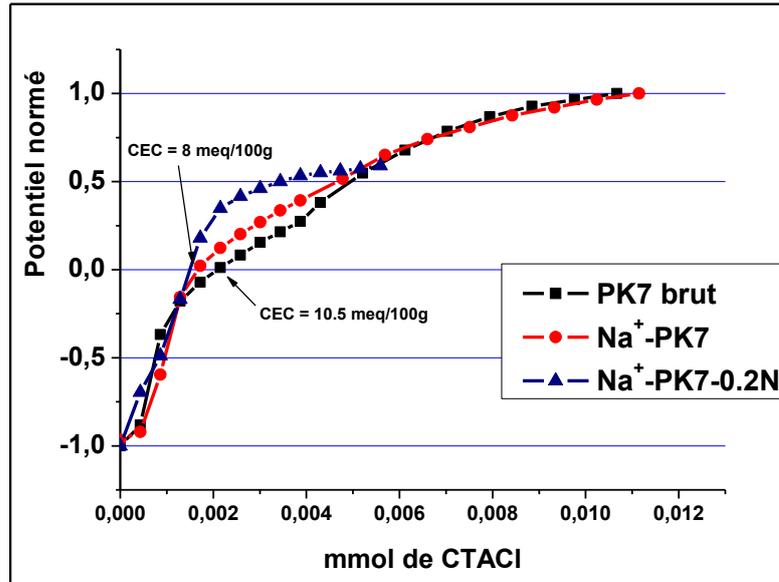


Figure III.32: Schéma de la couche octaédrique illustrant les sites M_1 occupés par des lacunes, les sites M_2 occupés par 90% de (Al^{3+} (78%) et Fe^{3+} (22%)), 7,5% de Mg^{2+} et 2,5% de Ti^{4+} et M_3 par 2 cations Mg^{2+} .

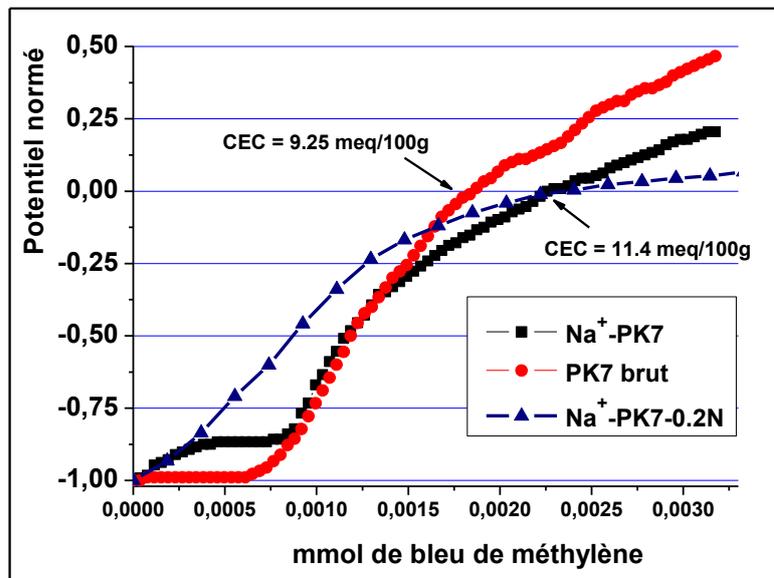
III-3-6 Mesure de la capacité d'échange cationique

Les courbes du dosage, par ajout progressif de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTACl) ou de bleu de méthylène (BM) aux dispersions aqueuses de l'argile brute PK7 et de sa fraction argileuse purifiée par attaque acide à l'aide de la solution tampon (Na^+ -PK7) ou par la solution de HCl (0,2N), sont représentées dans les figures III.33. Comme expliqué ci-dessus, ces courbes représentent la variation du potentiel d'écoulement induit, correspondant en quelque sorte à la charge de surface des particules argileuses, en fonction du nombre de moles de titrant ajouté. Nous remarquons que, comme dans les cas de la stévensite et de la beidellite, les particules argileuses sont initialement chargées négativement. Au fur et à mesure que des quantités croissantes de BM ou de CTACl sont ajoutées, la valeur absolue de cette charge négative diminue en raison de l'adsorption de ces cations sur les particules argileuses jusqu'à s'annuler aux points de charge nulle (PCN) (ou isoélectriques (PIE)). Les valeurs de CEC déterminées à partir des quantités de BM ou de CTACl ajoutées au niveau de ces points ne révèlent pas de différences significatives en fonction de la nature du titrant et ce pour l'argile brute PK7 et pour ses fractions fines isolées par différents traitements acides. La valeur moyenne de CEC calculée est de l'ordre de 10 méq/100 g. Cette valeur est, comme prévu, plus faible que celles de la stévensite et de la beidellite. De plus, elle est en parfait accord avec le nombre très faible de cations interfoliaires ($0,03\text{Ca}^{2+}$, $0,08\text{Na}^+$ et $0,04\text{K}^+$), compensateurs de l'excès de charges négatives des feuillets de la palygorskite (-0,18 e / demi-maille) engendrées par les substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques, parfaitement mises en évidence ci-dessus dans la formule structurale. Toutefois, elle reste relativement plus faible que celles reportées pour des palygorskites d'autres provenances (Palygorskite du Gantour (Maroc): 31 méq/100 g [78], Palygorskite de Georgie (USA): 25 méq/100 g [94], Palygorskite de Cáceres (Espagne): 42,5 méq/100 g et palygorskite de Sacramenia (Espagne): 25,8 méq/100 g [91]).

Par ailleurs, la capacité d'échange cationique de l'argile brute PK7 et de ses fractions fines Na^+ -PK7 et Na^+ -PK7-0,2N a été déterminée également par la méthode d'adsorption du complexe de cobalthexamine [61]. Les valeurs trouvées pour les trois échantillons sont très proches dont la moyenne calculée est, quoi que légèrement plus faible que celle déterminée ci-dessus par micromüteck, demeure faible d'environ 6 méq/100 g.



a)



b)

Figure III.33: Variation de potentiel d'écoulement normé en fonction de quantités ajoutées de a) chlorure de cétyltriméthylammonium et b) bleu de méthylène.

III-3-7 Spectroscopie infrarouge

III-3-7-1 Moyen infrarouge

La figure III.34 représente la superposition des spectres d'IR enregistrés dans l'intervalle de nombres d'onde [400 – 4000 cm⁻¹] de l'argile brute et de l'argile purifiée dans

les différentes conditions de solutions acides. Ces spectres révèlent que les bandes d'absorption observées aux nombres d'onde 1440, 870 et 714 cm^{-1} et qui correspondent aux carbonates sont plus intenses dans l'argile brute, diminuent considérablement d'intensité dans la fraction argileuse purifiée par la solution tampon (Na^+ -PK7) et disparaissent dans les fractions traitées par les solutions de HCl de normalités 0,2N (Na^+ -PK7-0,2N) et 2N (Na^+ -PK7). En parfait accord avec la diffraction des rayons X (Figure III.26) et l'analyse thermique (Figure III.28), ces résultats confirment une fois de plus que le traitement par la solution tampon permet d'éliminer une partie des carbonates, en l'occurrence la calcite alors que la purification par les solutions de HCl est efficace dans l'élimination aussi bien de la calcite que la phase la plus réfractaire des carbonates: l'ankérite. Hormis ces bandes d'absorption des carbonates, les spectres des différents échantillons présentent des bandes d'absorption à des positions quasi-similaires mais dont la résolution est meilleure et les intensités sont plus élevées dans les fractions argileuses traitées avec les solutions de HCl par rapport à celle purifiée par la solution tampon. Ces bandes d'absorption sont identiques à celles reportées dans la littérature pour la palygorskite [78,81,91,93,95]. En quête d'une meilleure indexation des bandes afin qu'elles soient correctement attribuées aux différents groupes fonctionnels du minéral argileux fibreux, nous avons opté à la subdivision du spectre total en trois régions de fréquences:

- **dans l'intervalle [3000 – 3800 cm^{-1}]** correspondant au domaine des modes de vibration d'élongation des groupes hydroxyles (Al et/ou Fe et/ou Mg)-OH (Figure III.35), on observe un pic parfaitement net et intense centré à 3618 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des OH dans Al_2OH . Ce pic est particulièrement caractéristique de la palygorskite et dénote clairement sa nature dioctaédrique [91,93,81,95,96]. Une bande relativement large centrée à 3555 cm^{-1} avec un épaulement vers 3580 cm^{-1} sont observées. D'après Gionis *et col*, [81], la première bande peut être attribués aux vibrations des OH dans le groupement Fe-Fe-OH tandis que le deuxième pic est susceptible de correspondre aux vibrations des OH dans Al-Fe-OH. Chahi *et col*, [78] reporte pour la palygorskite du Gantour (Maroc) l'observation d'une bande à 3583 cm^{-1} qu'elle attribue, en accord avec Ausburger *et col* [97], plutôt aux vibrations des hydroxyles dans l'eau coordonnée aux cations octaédriques Mg^{2+} de bords et dans le groupement Al-Fe-OH. Serena *et col*, [94] attribue la bande observée à 3595 cm^{-1} dans la palygorskite de Georgia (Etats Unis) aux vibrations des OH dans Al-Fe-OH ou Al-Mg-OH. Néanmoins, comme l'ont suggéré Blanco *et col*, [91] dans le cas de la palygorskite de Serradilla (Cáceres, Espagne), la contribution de Al-Mg-OH n'est pas significative dans la

palygorskite du haut Atlas de Marrakech en raison de la faible proportion (7,5%) de Mg^{2+} localisée dans les sites M2 de la couche octaédrique, comme il a été déterminé ci-dessus dans la formule structurale. Suarez *et col* [93] ont observé, pour une série de palygorskites de

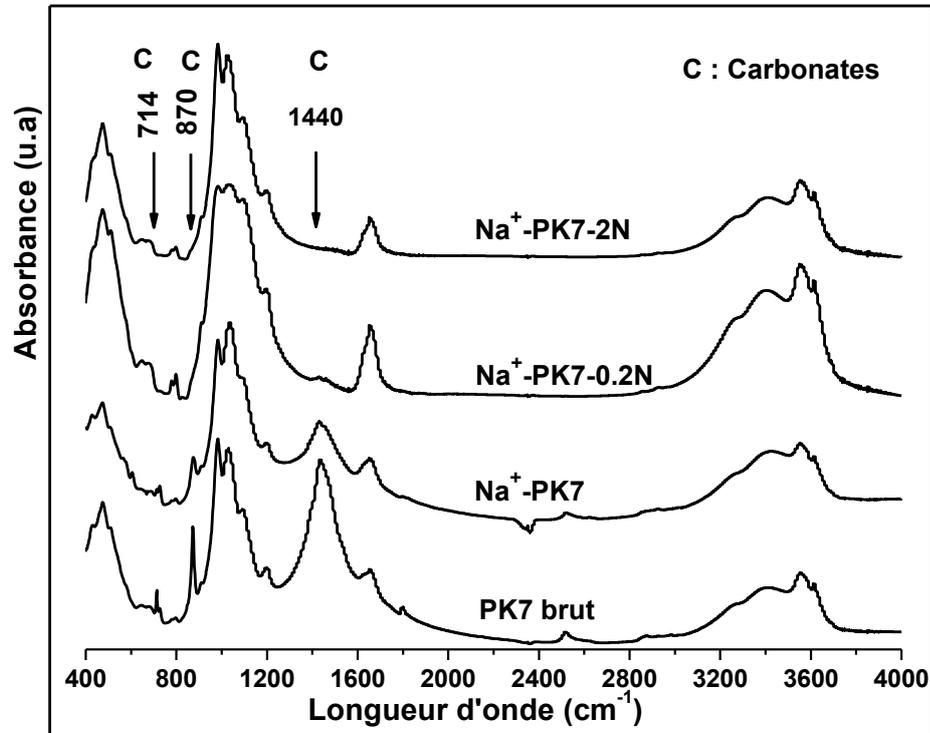


Figure III.34: Superposition des spectres IR de l'argile brute (PK7), de l'argile purifiée par la solution tampon (Na^+ -PK7), de l'argile traitée avec HCl (0.2N) (Na^+ -PK7-0.2N) et l'argile traitée avec HCl (2N) (Na^+ -PK7-2N)

compositions différentes étudiées, que l'intensité de ce pic, observé dans leur cas à 3580 cm^{-1} , augmente avec la diminution de la teneur en Mg et l'augmentation de celle du Fe dans l'échantillon. Toutefois, comme toutes les bandes observées dans ce domaine de fréquences sont larges en raison de la contribution des vibrations de l'eau zéolitique et coordonnée dans la palygorskite, il convient de réaliser des spectres d'IR sur des échantillons traités à haute température en vue d'une meilleure interprétation des pics observés dans cette région [78,93]. La figure III. 36 représente la superposition des spectres en fonction de la température de la fraction argileuse recuite pendant 2 h. Contrairement à de nombreux auteurs [78,81], ces spectres révèlent que ces traitements thermiques n'affectent pas la position des bandes et n'induisent pas l'apparition de nouvelles bandes mais présentent un effet sur leurs intensités. En effet, les bandes correspondant aux groupements hydroxyles, en l'occurrence Al_2OH ,

AlFeOH et Fe₂OH diminuent progressivement d'intensités au fur et à mesure que la température du recuit augmente pour disparaître complètement à 500 °C. Cette disparition est due à la déshydroxylation qui survient, d'après l'analyse thermique (Figure III.28), dans l'intervalle de température [330 – 590 °C]. Par ailleurs, il importe de noter la présence d'un faible pic à peine détectable à environ 3680 cm⁻¹ qui est communément connu correspondre aux vibrations d'élongation de OH dans le groupement Mg₃OH. L'observation de cette bande

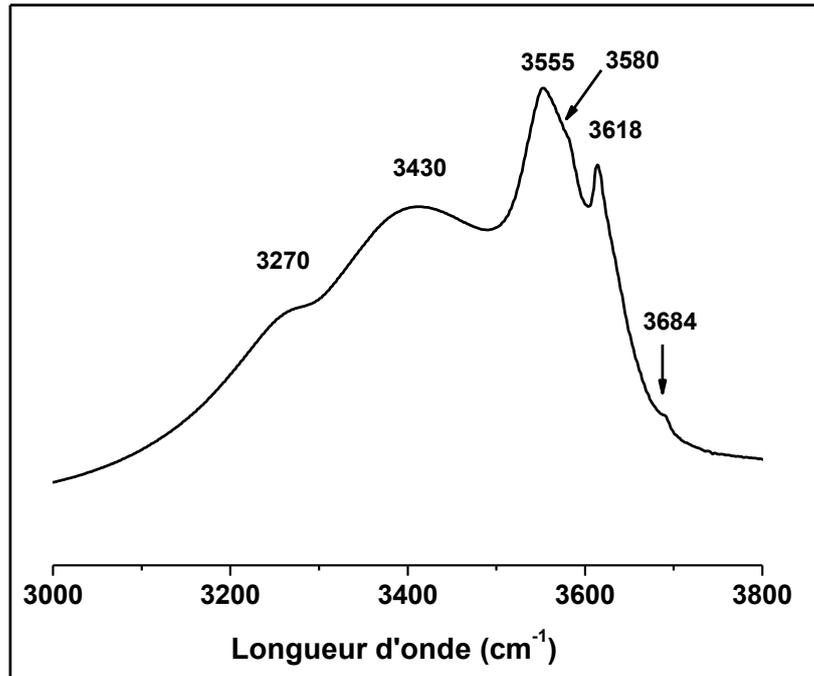


Figure III.35: Spectre IR-TF dans la région [3000 – 3800 cm⁻¹] de l'échantillon Na⁺-PK7-0.2N

ne traduit pas vraisemblablement la présence de certains domaines trioctaédriques au sein de la couche octaédrique de la palygorskite de l'argile du haut Atlas de Marrakech due à la localisation de certains cations Mg²⁺ dans tous les sites octaédriques disponibles (M₁, M₂ et M₃). Dans notre cas, cette bande est plutôt la signature de la sépiolite, qui existe associée à la palygorskite à hauteur d'à peu près 5% comme déterminé ci-dessus par DRX. Contrairement aux bandes des autres groupes hydroxyles Al₂-OH, AlFeOH et Fe₂OH, la bande de Mg₃OH n'est pas affectée par le traitement thermique et apparaît même mieux résolue après calcination de l'échantillon à 500 °C. Ce résultat peut être expliqué par la différence dans les températures de déshydroxylation des groupements dioctaédriques, en l'occurrence Al₂OH, et des groupements trioctaédriques, à savoir Mg₃OH [78].

Les bandes d'absorption à environ 3430 et 3270 cm^{-1} (Figure III.35) correspondent à la vibration de l'eau physisorbée de surface ou zéolitique qui interagissent entre elles en raison de la liaison hydrogène [91]. Ces bandes sont considérablement affectées par le traitement thermique comme l'illustre la figure III.30 suite à la déshydratation de l'échantillon.

- **Dans la région [1800-750 cm^{-1}]** (Figure III.37), on observe une bande large et asymétrique à 1660 cm^{-1} avec un épaulement à 1640 cm^{-1} qui peuvent être attribués au mode de déformation des eaux coordinée, adsorbée et zéolitique [91,93]. En procédant à la représentation de la dérivée seconde du spectre IR, Gionis *et col* [81] ont pu résoudre très nettement une bande quasi similaire en un triplet de pics de fréquences 1675, 1654 et 1625 cm^{-1} qu'ils ont attribués aux trois types d'eau présents dans la palygorskite: l'eau interagissant avec les groupes silanols (SiOH) de bords, l'eau physisorbée et l'eau coordinée et zéolitique respectivement. Le pic à 1200 cm^{-1} est caractéristique des minéraux argileux fibreux, en l'occurrence la palygorskite et la sépiolite, du fait qu'il est attribué à la liaison Si-O-Si au niveau d'oxygène apical représentant le point d'inversion entre les rubans tétraédriques au sein de la structure de ces minéraux. La bande à 1093 a été observée par Blanco *et col* [91] qu'ils ont attribuée aux vibrations d'élongation de Al-O dans la couche octaédrique. Ces auteurs ont remarqué de plus que l'intensité de cette bande est d'autant plus élevée que la teneur en Al dans la palygorskite est importante. Les bandes d'absorption observées aux nombres d'onde 1028 et 985 cm^{-1} sont caractéristiques des modes antisymétriques d'élongation des liaisons Si-O et Al-O dans la couche tétraédrique de la palygorskite [93,97]. Ce résultat confirme que certains cations Al^{3+} existent dans des positions tétraédriques en substitutions aux ions Si^{4+} , en parfait accord avec la RMN du solide et la formule structurale déterminée ci-dessus. Les bandes d'absorption observées entre 950 et 800 cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation des groupements hydroxyles structurels (Al et/ou Fe et/ou Mg)-OH. En effet, la bande large et asymétrique à 910 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation du groupement Al_2OH [78,91,81,93] dont la vibration d'élongation correspondante est observée, comme citée ci-dessus, à 3620 cm^{-1} . La bande de vibration de déformation de AlFeOH apparaît moins clairement que la bande d'élongation correspondante (3580 cm^{-1}), et pourrait correspondre à la cassure observée à environ 860 cm^{-1} et qui épaulement la bande large de 910 cm^{-1} de Al_2OH . La faible intensité de la bande AlFeOH dans notre cas pourrait être due à la faible proportion ($\approx 20\%$), déterminée ci-dessus dans la formule structurale, des cations Fe^{3+} dans les sites intérieurs M_2 de la couche octaédrique de la

palygorskite du haut Atlas de Marrakech [93]. En outre, un doublet de pics à peine observables aux fréquences 800 et 780 cm^{-1} peuvent correspondre aux vibrations de

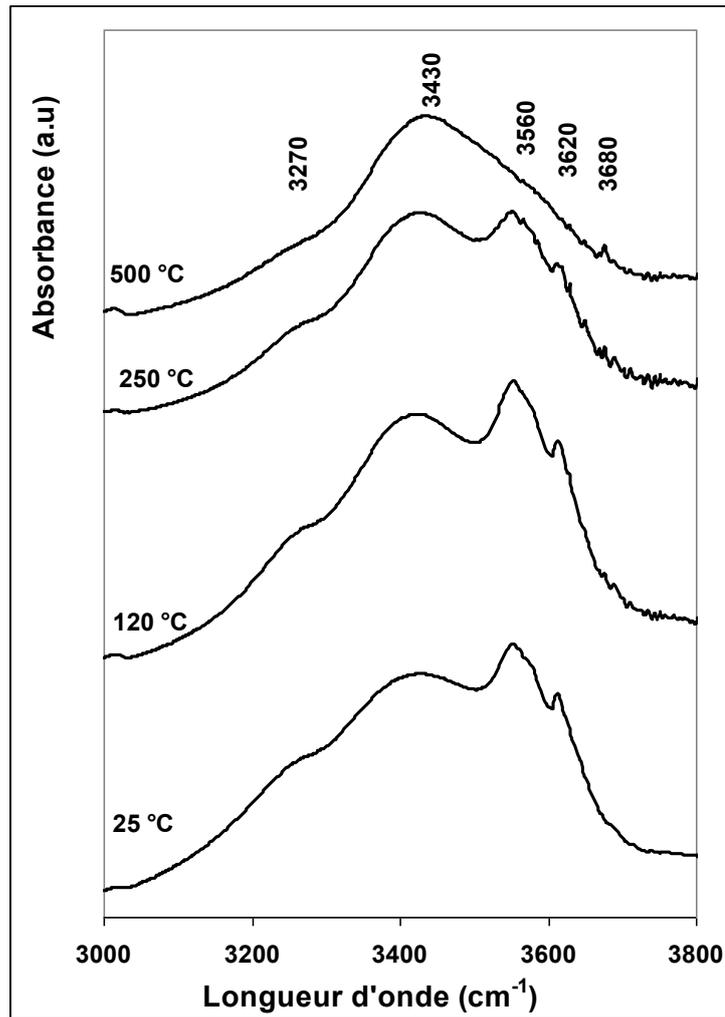


Figure III.36: Evolution du spectre IR-TF dans la région $[3000 - 3800\text{ cm}^{-1}]$ en fonction des différents traitements thermiques de l'échantillon Na^+ -PK7-0.2N

déformations des groupements Fe-Fe-OH et Mg-Fe-OH respectivement [91] dont les bandes d'élongation correspondantes sont vraisemblablement enveloppées dans la bande large à 3555 cm^{-1} décrite ci-dessus. Il importe de noter que ces bandes n'ont pas pu être observées dans la palygorskite prélevée dans les dépôts phosphorites du Gantour (Maroc) étudiée par Chahi *et col*, [78]. L'observation de l'ensemble de ces bandes des groupements hydroxyles confirme davantage la prédominance du caractère dioctaédrique de la palygorskite du haut Atlas de Marrakech.

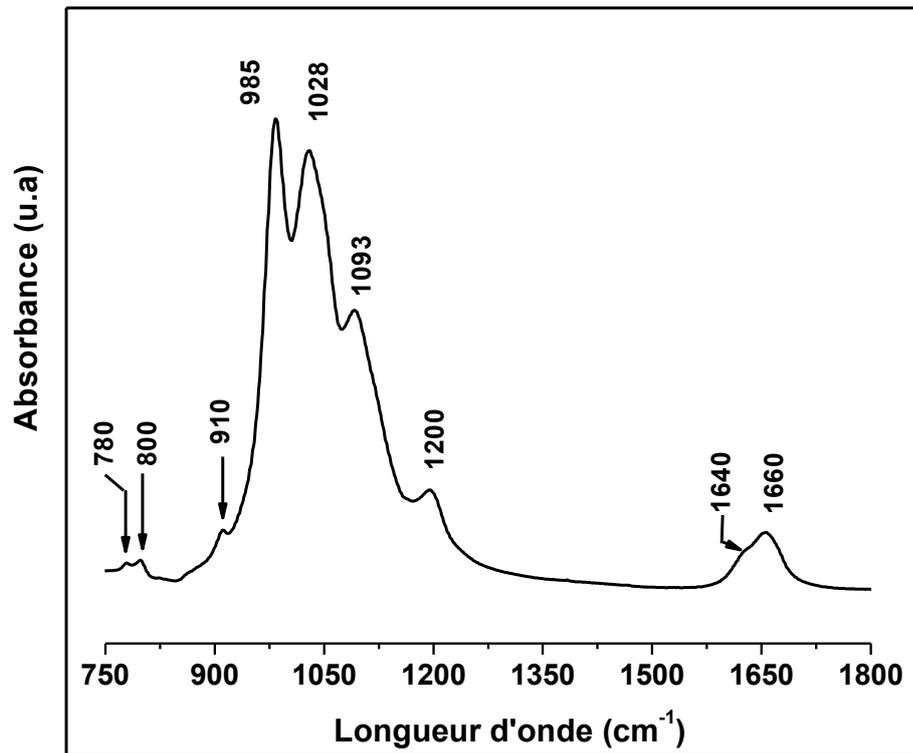


Figure III.37: Spectre IR-TF dans la région [1800-750 cm^{-1}] de l'échantillon Na^+ -PK7-0.2N

- Dans la région [750 à 400 cm^{-1}] (Figure III.38), la bande à 428 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de Si-O-Si. Les bandes à 474 et 580 cm^{-1} peuvent être attribuées aux modes de déformation des liaisons Si-O. La bande à 509 cm^{-1} a été également observée par Suarez *et col* [93] dans le cas des palygorskites comportant une teneur en Al importante et qu'ils ont attribuée pour la première fois aux vibrations des liaisons Al-O-Si dans les couches tétraédriques. Cette bande apparaît nettement résolue et relativement intense, ce qui indique, comme reporté par Suarez *et col*, [93] que la palygorskite explorée dans cette étude est aluminique. De même, la présence de cette bande dans notre cas confirme la substitution partielle de Si^{4+} par Al^{3+} en parfait accord avec la RMN du solide (Figure III.31a) et la formule structurale déterminée ci-dessus. Par ailleurs, il importe de noter la détection d'un doublet large de pics à 680 cm^{-1} et 646 cm^{-1} qui, d'après Chahi *et col*, [78], sont caractéristiques d'un minéral argileux trioctaédrique et correspondent aux vibration de Si-O et de Mg_3OH respectivement. Dans notre cas et contrairement à Chahi *et col*, [78] la détection de ce doublet ne signifie pas l'existence de domaines trioctaédriques dans la palygorskite du haut Atlas de Marrakech. Ce doublet correspond vraisemblablement plutôt à la sépiolite présente dans nos échantillons avec une proportion de 5% déterminée ci-dessus par DRX.

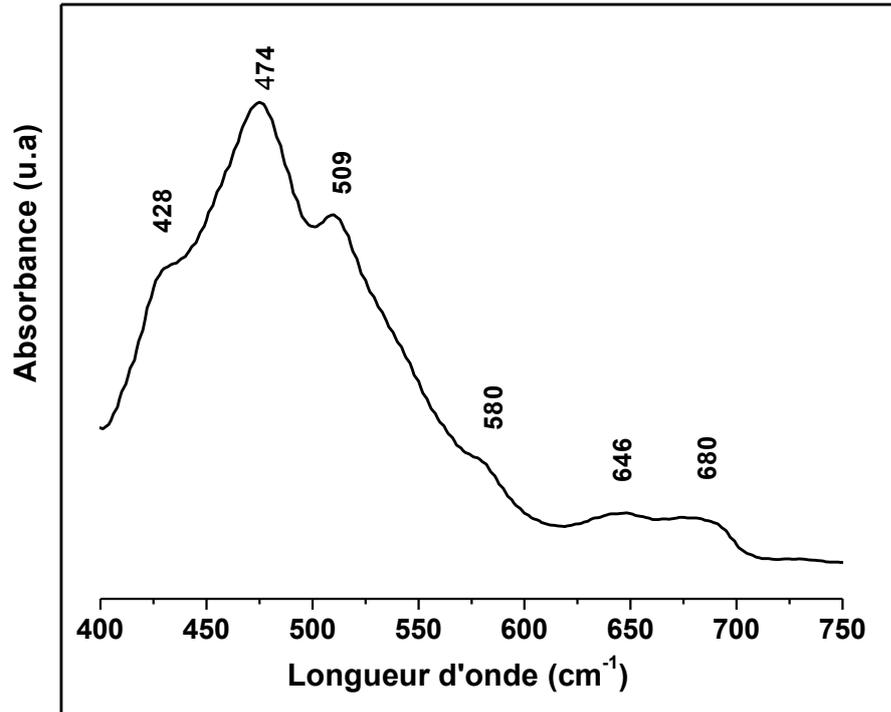


Figure III.38: Spectre IR-TF dans la région [750-400 cm⁻¹] de l'échantillon Na⁺-PK7-0.2N

III-3-7-2 Proche infrarouge

La superposition des spectres des échantillons de l'argile brute PK7 et de ses fractions argileuses traitées par la solution tampon (Na⁺-PK7) et par la solution de HCl (0,2N) (Na⁺-PK7-0,2N), représentée dans la figure III.39, ne révèlent pas de différences notables entre les 3 échantillons. Ces spectres peuvent être analysés en les subdivisant en trois intervalles de fréquences: [6000, 7300 cm⁻¹], [4800, 5400 cm⁻¹] et [4000, 4600 cm⁻¹] correspondant aux domaines de modes de vibrations d'élongation des harmoniques (2ν_{OH}) des hydroxyles, de combinaison de déformation (δ) et d'élongation (ν) (δ + ν) de H₂O et de combinaison de déformation (δ) et d'élongation (ν) (δ + ν) des hydroxyles respectivement.

Dans l'intervalle [6000, 7300 cm⁻¹], on distingue une bande large au sein de laquelle on décèle un triplet de petits pics bien visibles dans les trois échantillons aux fréquences 7059, 7000 et 6926 cm⁻¹. Certains auteurs [81,95] ont observé le même triplet et aux mêmes positions pour 300 échantillons de palygorskites originaires de différentes localités. Ces auteurs ont pu éliminer la contribution des vibrations d'élongation des harmoniques des molécules d'eau (2ν_{H₂O}), responsables de l'allure large de cette bande en calculant la dérivée seconde des spectres à l'aide de l'algorithme de Savitzky-Golay [98] et à mieux résoudre par

conséquent les pics des hydroxyles. Comme attribuées par plusieurs auteurs [81,95], les bandes à 7059, 7000 et 6926 cm^{-1} correspondent aux groupements Al_2OH , AlFeOH et Fe_2OH respectivement. L'observation de ce triplet constitue une signature de la palygorskite et une preuve irréfutable du caractère dioctaédrique prédominant du minéral fibreux [81,95]. Par ailleurs, il importe de noter la présence d'une petite inflexion à une fréquence d'environ 7215 cm^{-1} . Cette bande est sans ambiguïté caractéristique du groupement Mg_3OH dont la vibration fondamentale correspondante a été reportée ci-dessus être observée à 3680 cm^{-1} . Comme réitéré ci-dessus, la présence de cette bande ne signifie pas l'existence de domaines trioctaédriques au sein de la couche octaédrique de notre palygorskite mais elle correspond plutôt à la sépiolite trioctaédrique présente en tant qu'impureté (5%) dans nos échantillons. Dans la gamme de fréquences [4800, 5400 cm^{-1}], on observe une bande avec un pic intense à environ 5210 cm^{-1} et un épaulement aux alentours de 5045 cm^{-1} . Ces bandes correspondent aux vibrations de combinaison de l'eau coordonnée et zéolitique [81,95].

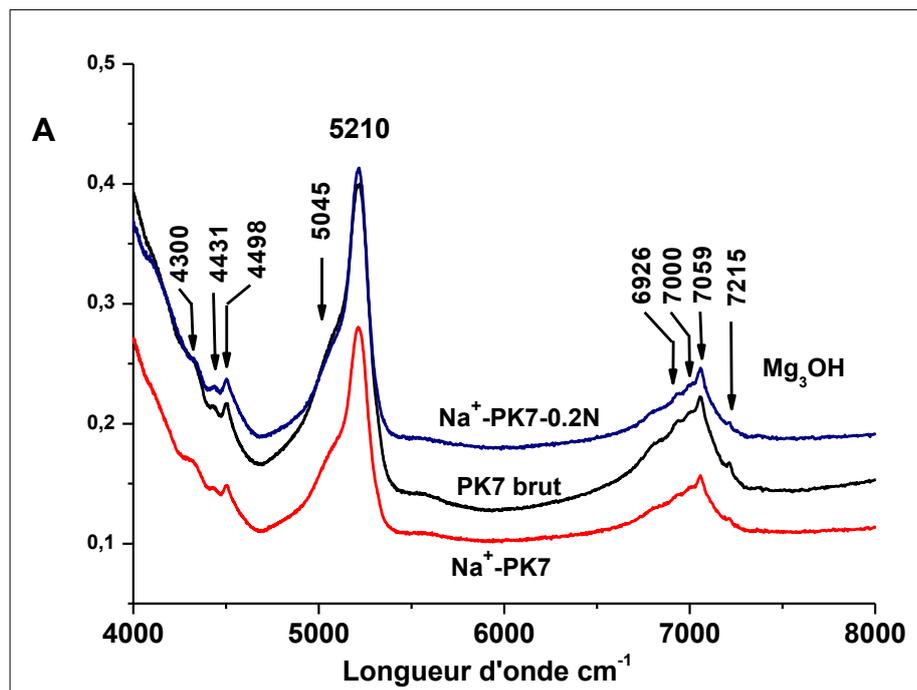


Figure III.39: Superposition de spectres proche infrarouge de l'argile PK7 traitées dans différentes conditions acides.

Dans le domaine [4300-4500 cm^{-1}], on discerne la présence de trois petits pics aux fréquences 4498, 4431 et 4300 cm^{-1} correspondant aux groupements Al_2OH , AlFeOH et

Fe₂OH respectivement. La bande de combinaison de Mg₃OH correspondant à la sépiolite, apparaissant normalement aux fréquences 4365 et/ou 4322 cm⁻¹ [81,95], n'est pas clairement détectée dans nos échantillons en raison vraisemblablement de la faible proportion de la sépiolite ou elle pourrait être dissimulée par le pic voisin à 4300 cm⁻¹ de Fe₂OH.

III-3-8 Mesure de la surface spécifique

La Figure III.40 représente la superposition des isothermes d'adsorption - désorption de l'azote enregistrées sur l'argile brute PK7 et ses fractions fines purifiées par attaque à la solution tampon (Na⁺-PK7) ou par traitement à la solution de HCl(0,2N) (Na⁺-PK7-0,2N). Pour les trois échantillons, les isothermes sont similaires et de type II, conformément à la classification de l'IUPAC [65], présentant une faible boucle d'hystérésis. Le tableau III. 7 regroupe les différentes valeurs d'aire de surface spécifique (S_{BET}), déterminées à partir de ces isothermes en appliquant l'équation de BET dans l'intervalle de pression relative 0,02 < p/p₀ < 0,33. Le volume total des pores (V_p) ainsi que le volume des micropores (V_{mic}),

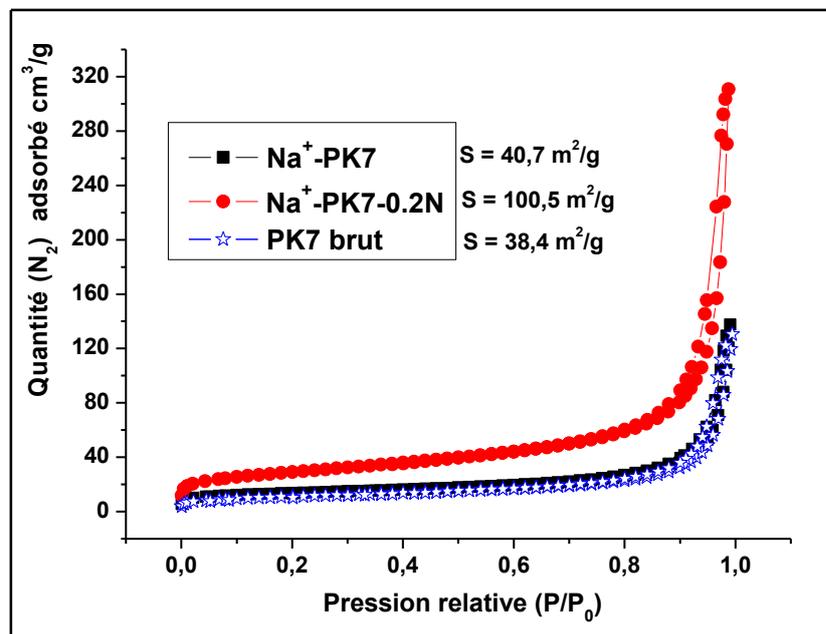


Figure III.40 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ sur les argiles PK7.

évalués à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ en appliquant aussi bien la méthode de BJH [67] que celle de Delon et Dellyes [68], sont également reportés dans le tableau III.7. Il apparaît de ces résultats que l'aire de surface spécifique ainsi que le volume

poreux total augmentent considérablement après que les impuretés soient éliminées totalement. En effet, les valeurs de surface spécifique et du volume poreux d'environ 38 m²/g et 0,2 cm³/g respectivement pour l'argile brute PK7 contenant du quartz, de la calcite et de l'ankérite en tant qu'impuretés, sont presque de même ordre de grandeur (41 m²/g et 0,21 cm³/g respectivement) pour l'échantillon traité avec la solution tampon Na⁺-PK7 dans lequel l'ankérite en particulier subsiste comme confirmé ci-dessus par DRX (Figure III.26). En revanche, l'échantillon traité avec la solution de HCl (0,2N) (Na⁺-PK7-0,2N), pour lequel la DRX confirme la disparition de toutes les phases impuretés des carbonates (Figure III.26), présente une aire de surface spécifique et un volume poreux total très importants d'environ 100 m²/g et 0,46 cm³/g respectivement. Cette valeur de surface spécifique demeure tout de même inférieure à celles reportées pour des palygorskites originaires d'autres localités (Palygorskite de Cáceres (Espagne): 153 m²/g et palygorskite de Sacramenia (Espagne): 138 m²/g [91]) alors que le volume poreux déterminé dans notre cas (0,46 cm³/g) est très inférieur à celui (2,08 cm³/g) de la palygorskite de Cáceres (Espagne) et supérieur à celui (0,34 cm³/g) de la palygorskite de Sacramenia (Espagne) [91].

Tableau III.7: Valeurs de la surface spécifique et des différents volumes poreux des échantillons étudiés

	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _T (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mes} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{macro} (cm ³ .g ⁻¹)	V _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)
PK7 brut	38.4	0.2	0.110	0.0856	0.0044
Na-PK7	40.7	0.21	0.105	0.0956	0.0094
Na-PK7-0.2	100.4	0.46	0.308	0.1394	0.0126

La superposition des distributions de porosité des trois échantillons, déterminées à partir de leurs isothermes d'adsorption-désorption de N₂ selon les méthodes de BJH et t-plot [69] est représentée dans la figure III. 41. Ces courbes ne révèlent pas de différences significatives entre l'argile PK7 et sa fraction fine purifiée par attaque à la solution tampon (Na⁺-PK7) pour lesquelles on observe un pic diffus à 70 nm environ. Cette valeur étant supérieure à 50 nm, ce qui indique la présence prédominante des macropores dans la palygorskite du haut Atlas de Marrakech. En revanche, on observe pour l'échantillon purifié par la solution de HCl (0,2 N) (échantillon Na⁺-PK7-0,2N) la présence, en plus du pic à 70 nm qui apparaît relativement

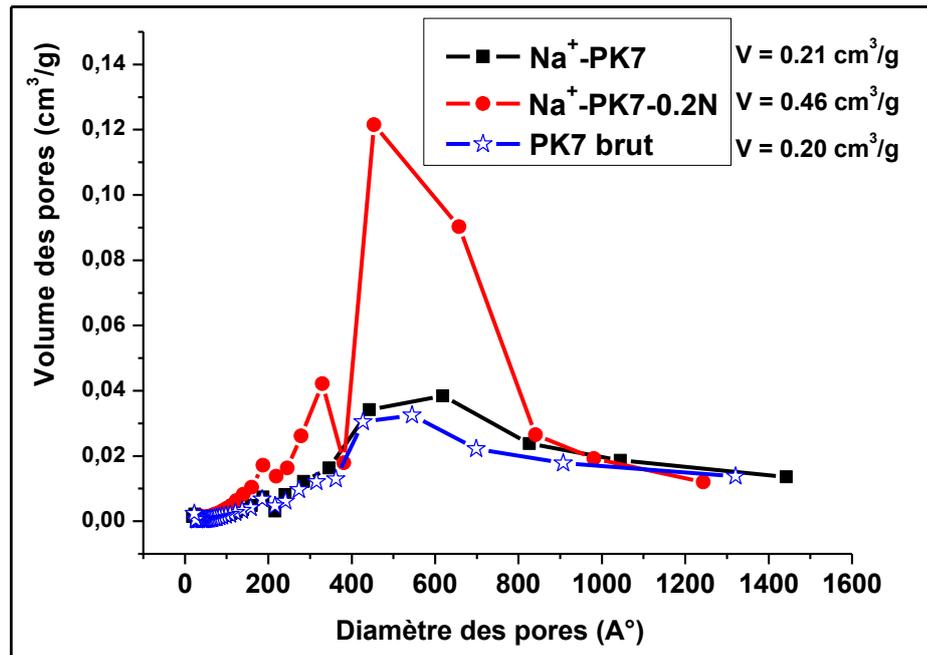


Figure III.41 : Distribution des pores des échantillons argileux selon la méthode BJH

plus résolu et intense, un petit pic vers 40 nm qui dénote la présence également d'une certaine proportion de mésopores. Ces mésopores ont pu être détectés à l'issue de l'élimination des impuretés, en l'occurrence les carbonates (calcite et ankérite) qui pourraient cémenter les particules de la palygorskite.

III-3-9 Analyse chimique XPS

Pour distinguer sur nos spectres les pics d'électrons Auger, des pics de photoélectrons XPS, nous avons changé de source et donc d'énergie d'excitation. La figure III.42 montre la superposition des spectres relatifs à l'échantillon Na⁺-PK7 en utilisant la source Al (1486.6 eV) et Mg (1254.6 eV). On constate qu'en passant de la source Mg à la source Al, les positions des pics Auger se déplacent de + 234 eV alors que celles de XPS demeurent in affectées.

A cause du chargement électrique des échantillons, les énergies des liaisons mesurées ont été corrigées en faisant référence au niveau de carbone C 1s à 285.0 eV [99-103]. Des décalages

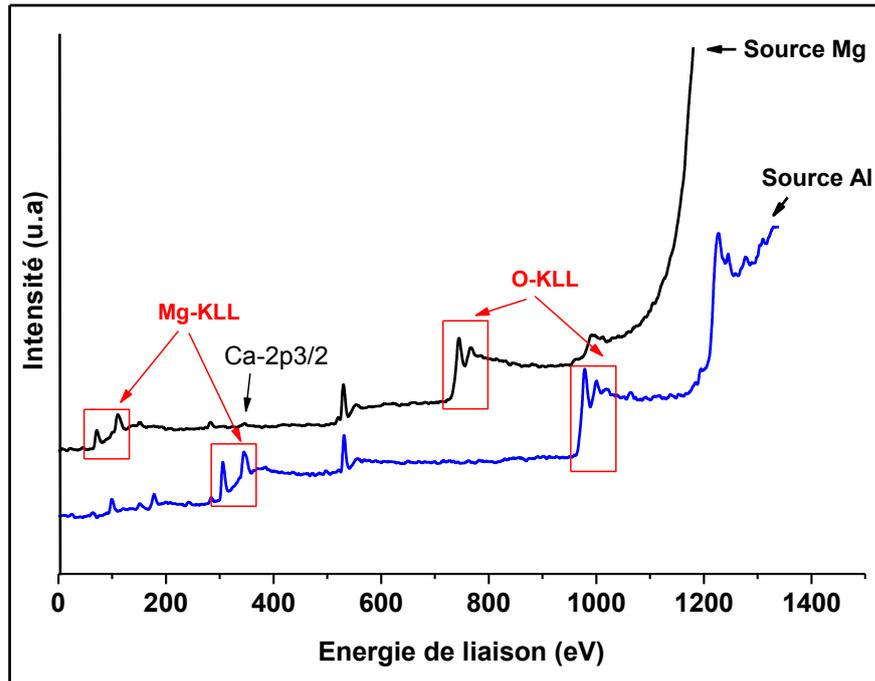


Figure III.42: Spectres XPS de l'échantillon Na^+ -PK7 obtenus avec deux sources différentes: Al (1486.6 eV) et Mg (1254.6 eV)

de plus de 7.5 eV ont été notés sur nos échantillons. Un écart d'environ 8.4 eV a été également observé par Nagy *et col* [101] en analysant par ESCA une bentonite modifiée. Le spectre enregistré entre 0 et 800 eV de l'échantillon Na^+ -PK7 (Figure III.43) révèle la présence des pics des éléments du minéral argileux: O 1s (532 eV) et O 2s (26.8 eV), Na 2s (65.5 eV), Al 2s (121.6 eV), Mg 2s (88 eV), Mg 2p_{3/2} (50 eV) et Si 2s (152.8 eV) et Si 2p_{3/2} (100.9 eV) en plus des pics Auger Mg KLL (307.2 eV et 347 eV). En revanche, les pics relatifs au Fe n'ont pas pu être détectés en raison vraisemblablement d'une quantité trop faible. Un autre pic qui sort à C 1s (285 eV) correspond au carbone de contamination du fait que nos échantillons n'ont pas pu être décapés avant la réalisation de l'analyse. Un autre pic correspondant au Ca 2p_{3/2} (348 keV), nettement visible dans le spectre obtenu par la source Al, est masqué par les pics Auger Mg KLL. L'observation de ce pic indique, en parfait accord avec la DRX (Figure III.27), l'analyse thermique (Figure III.30) et l'IR (Figure III.34), la présence de quantité résiduelle des carbonates dans Na^+ -PK7.

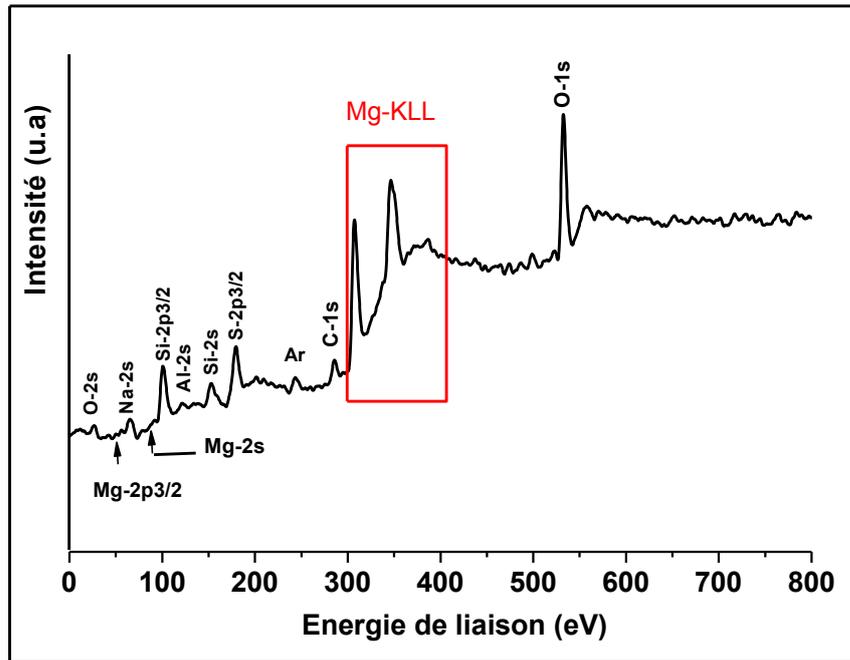


Figure III.43: spectre XPS de l'échantillon Na^+ -PK7 enregistré avec la source Mg (1254.6 eV)

III-4- Conclusion

Cette étude a porté sur les caractérisations de trois types d'argiles: le Rhassoul très connu, l'argile TAG prélevée dans le bassin d'Agadir et l'argile PK7 échantillonnée dans le haut Atlas de Marrakech. Ces argiles ont subi une série de traitements chimiques ayant permis leur purification et par la suite l'extraction par sédimentation de leurs fractions fines ($< 2\mu\text{m}$) riches en minéraux argileux.

Les caractérisations de la fraction fine du Rhassoul ont montré qu'elle est monominérale et constituée d'une smectite magnésienne trioctaédrique: la stévensite. De ce fait, la fraction fine homoionisée par Na^+ du Rhassoul sera désignée, dans la suite de ce travail, par Na^+ -stévensite. La formule structurale de ce minéral argileux est de type $(\text{Na}_{0.25}\text{K}_{0.20})(\text{Mg}_{5.04}\text{Al}_{0.37}\text{Fe}_{0.20}\square_{0.21})_{5.61}(\text{Si}_{7.76}\text{Al}_{0.24})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ alors que sa capacité d'échange cationique, sa surface spécifique et son volume poreux sont de l'ordre de 60 $\text{m}_{\text{eq}}/100 \text{ g}$, 150 m^2/g et 0,1057 cm^3/g . L'étude électrocinétique de cette argile a montré que pour $\text{pH} < 7$, les particules portent une charge basale négative permanente engendrée par les substitutions

isomorphiques dans les couches tétraédriques et octaédriques. Pour des pH basiques, des charges négatives supplémentaires, résultant de la déprotonation des groupes silanols de bords, s'y ajoutent. Une parfaite corrélation entre ce comportement électrocinétique et l'adsorption des colorants ioniques a bien été établie.

Toutes les analyses effectuées sur la fraction fine de l'argile TAG concordent pour montrer qu'elle est principalement constituée d'une smectite aluminifère dioctaédrique: la beidellite associée à environ 7% de la kaolinite. La formule structurale déterminée de cette beidellite est de type $(\text{Si}_{7,51}\text{Al}_{0,49})(\text{Al}_{2,99}\text{Fe}_{0,68}\text{Mg}_{0,33})(\text{Ca}_{0,03}\text{Na}_{0,54}\text{Mg}_{0,11})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Elle présente une capacité d'échange cationique, une surface spécifique par BET et un volume poreux total d'environ 60 meq/100 g, 86 m²/g et 0,1357 cm³/g. Elle est nommée dans la suite de ce travail Na⁺-beidellite.

Les caractérisations de la fraction argileuse de l'argile PK7 ont révélé qu'elle est fibreuse et constituée de 95% de palygorskite et 5% de sépiolite. Les différents résultats obtenus démontrent que la palygorskite du haut Atlas de Marrakech est dioctaédrique dont la formule structurale déterminée est de type $(\text{Si}_{7,92}\text{Al}_{0,08})_8(\text{Mg}_{2,15}\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{0,05}\square_1)_5(\text{Ca}_{0,03}\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,04})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_{4,4}(\text{H}_2\text{O})$. Sa capacité d'échange cationique, sa surface spécifique BET et son volume poreux total sont d'environ 10 meq/100 g, 105 m²/g et 0,46 cm³/g respectivement. On la désigne par la suite dans ce travail par Na⁺-palygorskite.

Références bibliographiques:

- [1] A.A. Dammour. *Annales de Physique Chimie* (1843), 8, p 316.
- [2] N. Trauth. Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Bassins de Paris, de Mormoiron et de Salinelles (France) et du Jbel Ghassoul (Maroc). *Sciences Géologiques, Mémoires* (1977), 49, 195.
- [3] M. Ais. Etude géologique du gisement de Rhassoul de Tamdafelt (bassin de Missour). Rapport de D.E.A, Université Sidi Mohamed Ben Abdelah, Fes, Morocco (1984), p 31.
- [4] A. Chahi. Comparaison des minéraux argileux des formations lacustres du Jbel Rhassoul et des phosphorites marines des Gantours au Maroc. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, (1992), p 211.
- [5] A. Chahi, P. Düringer, M. Ais, M. Bouabdelli, F. Gauthier-Lafaye & B. Fritz Diagenetic transformation of dolomite into stevensite in lacustrine sediments from Jbel Rhassoul, Morocco. *Journal of Sedimentary Research* (1999), 69, 1123-1135.
- [6] P. Düringer, M. Ais & A. Chahi. Contexte géodynamique et milieu de dépôt du gisement de stévensite (Rhassoul) miocène du Maroc: environnement lacustre ou évaporitique? *Société Géologique de France Bulletin* (1995), 166, 169-179.
- [7] B. Rhouta, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjoud, L. Daoudi, F. Maury, F. Senocq, A. Maazouz, and J.-F. Gerard. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. *Clay minerals* (2008), 43, 393–404.
- [8] X. Capet. Paléoenvironnement et diagenèse argileuse dans le domaine Caraïbe au Cénozoïque. Thèse de doctorat, Université Sciences et Techniques de Lille Flandres-Artois, France (1990), p 206.
- [9] K. Bergmann, and C. T. O'Konski. A spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. *Journal of Physic and Chemistry* (1963), 67, 2169–2177.
- [10] J. Cenens and R. A. Schoonheydt. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Laponite B and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* (1988), 36, 214–224.
- [11] B. Casal, J. Merino, E. Ruiz-Hitzky, E. Gutierrez, and A. Alvarez. Characterization, pillaring and catalytic properties of a saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain. *Clay Minerals* (1997), 32, 41–54.
- [12] W.W. Tscharnuter. Mobility measurements by phase analysis. *Applied optics* (2001), 40(24), 3995-4003.

- [13] A. Gürses, C. Dogar, M. Yalçın, M. Açikyildiz, R. Bayrak, S. Karaca. The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *Journal of Hazardous Materials B* (2006), 131, 217–228.
- [14] I. Sondi, J. Biscan, V. Pravdic. Electrokinetic of pure clay minerals revisited. *Journal of Colloid and Interface Science* (1996), 178, 514–522.
- [15] F. Thomas, L.J. Michot, D. Vantelon, E. Montargès, B. Prélot, M. Cruchaudet, J.F. Delon. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* (1999), 159, 351–358.
- [16] P. Leroy, A. Revil. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid and Interface Science* (2004), 270, 371–380.
- [17] Y-X. Jiang, H-J. Xu, D-W. Liang, Z-F. Tong. Adsorption of Basic Violet 14 from aqueous solution on bentonite. *C. R. Chimie* (2008), 11, 125-129.
- [18] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, A. Jada, F. Maury, L. Daoudi, F. Senocq. Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan stevensite. *Applied Clay Science* (2010), 48, 527–530.
- [19] D. Mohan, K.P. Singh, G. Singh, K. Kumar. Removal of dyes from wastewater using fly ash, a low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res* (2002), 41, 3688–3695.
- [20] L. Daoudi et J.F. Deconninck. Contrôles paléogéographique et diagénétique des successions sédimentaires argileuses du bassin atlasique au Crétacé (Haut Atlas occidental, Maroc). *Journal of African Earth Sciences* (1994), 18, 123-134.
- [21] G. Brown and G.W. Brindley, X-ray procedures for clay minerals identification. (1980), 305-360 in: *Crystal Structure of Clay Minerals and their X-ray identification* (G.W.Brindley & G.Brown, editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- [22] T. Holtzapffel. Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société Géologique du Nord* (1985), 12, 15-43.
- [23] B. Velde. *Origin and Mineralogy of Clays: Clays and the Environment*. Springer-Verlag, Berlin, Heideberg, New York (1995), 334 pages.
- [24] J. Thorez. *Practical identification of clay minerals. A handbook for teachers and students in clay mineralogy*, Editor G. Lelotte, Belgique. Dison (1976).
- [25] D.R. Pevear & F.A. Mumpton. *Quantitative mineral analysis of clays. CMS Workshop Lectures, 1*. The Clay Mineral Society, Colorado (USA) (1989).

- [26] C. Galhano, F. Rocha & C. Gomes. Geostatistical analysis of the influence of textural, mineralogical and geochemical parameters on the geotechnical behaviour of the “Argilas de Aveiro” formation (Portugal). *Clay Minerals* (1999), 34, 109-116.
- [27] A. Desprairies, Relation entre le parameter b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application à l'étude des sédiments. *Clay Minerals* (1983), 18, 165 – 175.
- [28] G. Parthasarathy, B.M. Choudary, B. Sreedhar, A.C. Kunwar, and R. Srinivasan, Ferrous saponite from the Deccan Trap, India, and its application in adsorption and reduction of hexavalent chromium. *American Mineralogist* (2003), 88, 1983-1988.
- [29] W.C. Isphording, Primary nontronite from the Venezuelan Guayana. *The American Mineralogist* (1975), 60, 840-848.
- [30] S. Caillère, S. Henin, and M. Rautureau. *Minéralogie des argiles: 1. structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures*. Masson, Paris (1982), p 184.
- [31] A. H. Weir and R. Greene-Kelly. Beidellite. *American Mineralogist* (1962), 47, 137–146.
- [32] P. H. Nadeau, V. C. Farmer, W. J. McHardy and D. C. Bain, Compositional variations of the Unterrupsroth beidellite. *American Mineralogist* (1985), 70, 1004–1010.
- [33] J.T. Kloprogge, Spectroscopic studies of synthetic and natural beidellites: A review, *Applied Clay Science* (2006), 31, 165–179.
- [34] R. Greene-Kelly. The identification of montmorillonoids in clays. *Journal of Soil Science* (1953a), 4, 232-237.
- [35] R. Greene-Kelly. Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II. *Clay Minerals Bulletin* (1953b), 1, 52-56.
- [36] R. Greene-Kelly. Dehydration of montmorillonite minerals. *Mineralogical Magazine* (1955), 30, 604-615.
- [37] V.U. Hofmann, and R. Klemen. Verlust der Austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung: *Z. Anorgan. Chemie* (1950), 262, 95-99.
- [38] P.B. Malla, and L.A. Douglas, Problems in identification of montmorillonite and beidellite. *Clays and Clay Minerals* (1987), 35, 232–236.
- [39] H. Chamley. *Clay Sedimentology*, Springer, Berlin, (1989), p 623.
- [40] W.D. Keller. The nascence of clay minerals. *Clay and Clay Minerals* (1985), 33, 161-172.

- [41] M.D. Wilson & E.D. Pittman. Authigenic clays in sandstones: Recognition and influence of reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Journal of Sedimentary Petrology* (1977), 47, 3-31.
- [42] L. Daoudi, B. Ouajhain, F. Rocha, B. Rhouta, and D. Chafiki. Comparative influence of burial depth on the clay mineral assemblage of the Agadir-Essaouira basin (Western High Atlas, Morocco). *Clay Minerals* (2010), 45, 413-427.
- [43] J. L. Post, B. L. Cupp and F. T. Madsen. Beidellite and associated clays from the DeLamar Mine and Florida mountain area, Idaho. *Clays and Clay Minerals* (1997), 45, 240–250.
- [44] V.C. Farmer. *The Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London editor (1974).
- [45] J.D. Russel, V.C. Farmer, and B. Velde. Replacement of OH by OD in layer silicates and identification of the vibrations of these groups in infrared spectra, *Mineralogical Magazine* (1970), 37, 869 – 879.
- [46] R. L. Frost, J. T. Kloprogge, A. Ding. Near-infrared spectroscopic study of nontronites and ferruginous smectite, *Spectrochimica Acta* (2002), 58, 1657–1668.
- [47] B.A. Goodman, J.D. Russel, and A.R. Fraser. A Mössbauer and IR spectroscopic study of the structure of nontronite. *Clays and Clay Minerals* (1976), 24, 53–59.
- [48] C.I. Fialips, D. Huo, L. Yan, J. Wu. and J.W. Stucki. Effect of Fe oxidation state on the IR spectra of Garfield nontronite. *American Mineralogist* (2002), 87, 630–641.
- [49] J. Madejová, M. Pentrák, H. Pálková, P. Komadel. Near-infrared spectroscopy: A powerful tool in studies of acid-treated clay minerals. *Vibrational Spectroscopy* (2009), 49, 211–218.
- [50] J. L. Bishop. Water on Mars and life. *Advances in Astrobiology and Biophysics* (2005), 4, 65-96.
- [51] J. Madejová. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* (2003), 31, 1–10.
- [52] F. Carriati, L. Erre, G. Micera, P. Piu. and C. Gessa. Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonite as studied by near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* (1981), 29, 157–159.
- [53] W.P. Gates. Infrared spectroscopy and the chemistry of dioctahedral smectites. *CMS workshop lectures* (2005), 13, 125-168.

- [54] J. L. Post, and P. L. Noble. The near-infrared combination band frequencies of dioctahedral smectites, micas, and illites. *Clays and Clay Minerals* (1993), 41, 639–644.
- [55] F. Carriati, L. Erre, G. Micera, P. Piu, and C. Gessa. Water molecules and hydroxyl groups in montmorillonite as studied by near infrared spectroscopy. *Clays and Clay Minerals* (1981), 29, 157–159.
- [56] D. E. Woessner. Characterization of clay minerals by ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy, *American Mineralogist* (1989), 74, 203–215.
- [57] S. Komarneni, C. A. Fyfe, G. J. Kennedy. Detection of nonequivalent Si sites in sepiolite and palygorskite by solid-state ^{29}Si Magic-Angle Spinning-Nuclear magnetic resonance, *Clays and clay Minerals* (1986a), 34, 99-102.
- [58] S. Komarneni, C. A. Fyfe, G. Kennedy and H. Strobl. Characterization of synthetic and naturally occurring clays by ^{27}Al and ^{29}Si Magic-Angle Spining NMR spectroscopy, *Journal of American Ceramics Society* (1986b), 69, 45-47.
- [59] J. L. Post, and L. Borer. Physical properties of selected illites, beidellites and mixed-layer illite-beidellites from southwestern Idaho, and their infrared spectra. *Applied Clay Science* (2002), 22, 77–91.
- [60] A. Desprairies. Relation entre le parameter b des smectites et leur contenu en fer et magnesium. Application à l'étude des sédiments. *Clay Minerals* (1983), 18, 165–175.
- [61] I. Mantin, and R. Glaeser. Fixation des ions cobalt hexamine par les montmorillonites acides. *Bulletin du Groupe Français des Argiles* (1960), 50, 83-88.
- [62] K. Bergmann and C. T. O'Konski. Spectroscopic study of methylene blue monomer, dimer and complexes with montmorillonite. *Journal of Physic and Chemistry A* (1963), 67, 2169–2177.
- [63] J. Cenens and R. A. Schoonheydt. Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, Laponite B and barasym in aqueous suspension. *Clays and Clay Minerals* (1988), 36, 214–224.
- [64] B. Casal, J. Merino, E. Ruiz-Hitzky, E. Gutierrez and A. Alvarez. Characterization, pillaring and catalytic properties of a saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain. *Clay Minerals* (1997), 32, 41–54.
- [65] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienwska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry* (1985), 57, 603-619.

- [66] P. Blain, N. M. Wayde, L. F. Ray. Organosilane grafted acid-activated beidellite clay for the removal of non-ionic alachlor and anionic imazaquin. *Applied Surface Science* (2011), 257, 5552–5558.
- [67] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.F. Halenda. The determination of pore volume and area distribution in porous substances. Computation of nitrogen isotherms. *Journal of American Chemical Society* (1951), 73, 373-380.
- [68] J.F. Delon, and R. Dellyes. Calcul du spectre de porosité des minéraux phylliteux. *Comptes Rendus Académie des Sciences, Série D* (1967), 1661-1664.
- [69] J.M. deBoer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. Van der Heuvel, T.J. Osinga. The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. *J. Colloid and Interface Science* (1966), 21, 405-414.
- [70] E. Ruiz-Hitzky. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry* (2001), 11, 86-91.
- [71] H. Shariatmadari. Interactions of phosphates and selected organic molecules with palygorskite and sepiolite. Thèse PhD, University of Saskatchewan (Canada) (1998), 213 pages.
- [72] G. Artioli, E. Galli. The crystal structures of orthorhombic and monoclinic palygorskite. *Mater. Sci. Forum* (1994), 166-169, 647-652.
- [73] J. E. Chisholm. An X-ray powder-diffraction study of palygorskite. *Can. Mineral* (1990), 28, 329-339.
- [74] J. E. Chisholm. Powder diffraction patterns and structural models for palygorskite. *Can. Mineral* (1992), 30, 61-73.
- [75] C.L. Christ, J.C. Hathaway, P.B. Hostetler, A.O. Shepard. Palygorskite: New X-ray data. *Am. Mineral*(1969), 54, 198-205.
- [76] J.L. Post and S. Crawford. Varied forms of palygorskite and sepiolite from different geologic settings. *Applied Clay Science* (2007), 36, 232-244.
- [77] M.E. Fernández, J.A. Ascencio, D. Mendoza-Anaya, V.Rodríguez Lugo, M. José-Yacamán. Experimental and theoretical studies of palygorskite clays. *Journal of Materials Science* (1999), 34, 5243-5255.
- [78] A. Chahi, S. Petit, and A. Decarreau. Infrared evidence of dioctahedral-trioctahedral site occupancy in palygorskite. *Clays and Clay Minerals* (2002), 50(3), 306-313.
- [79] M. Önal, Y. Sarıkaya. Some physicochemical properties of a clay containing smectite and palygorskite. *Applied Clay Science* (2009), 44, 161–165.

- [80] Y-J. Huang, Z. Li, S-Z. Li, Z-L. Shi, L. Yin, Y-F. Hsia. Mössbauer investigations of palygorskite from Xuyi, China. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* (2007), 260, 657–662.
- [81] V. Gionis, G H. Kacandes, I D. Kastiris and G D. Chryssikos. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. *American Mineralogist* (2006), 91 1125-1133.
- [82] R.L Frost and Z. Ding. Controlled thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. *Thermochimica Acta* (2003), 397, 119-128.
- [83] D. R. Dasgupta, D. Phil. The transformation of ankerite during thermal treatment. *Min Mag* (1965), 35, 634-639.
- [84] E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A. Grimmer. Structural studies of silicates by solid state high resolution Si-29 NMR. *Journal of American Chemical Society* (1980), 102, 4889-4893.
- [85] E. Garcia-Romero and M. Suárez. On the chemical composition of sepiolite and palygorskite., *Clays and Clay Minerals* (2010), 58, 1-20.
- [86] M. Lahlou, M. Badraoui, D. Tessier et F. Elsass. "QuantArg2": Un modèle linéaire de quantification des minéraux argileux des sols. Partie 1: Présentation du modèle., *Revue H.T.E* (2003), 126, 12-21.
- [87] R. Bouabid, M. Badraoui. "QuantArg1" : un modèle pour la quantification des minéraux argileux dans les sols et les sédiments., *Hommes, Terre et Eaux* (1996), 101, 48-56.
- [88] A. Bruand et R. Prost. Analyse minéralogique quantitative d'un échantillon de sol: utilisation des données concernant la composition chimique de l'échantillon. *Agronomie* (1988), 8, 15-22.
- [89] M. Hodgson and A. W L. Dudeney. Estimation of clay proportions in mixtures by X-ray diffraction and computerized chemical mass balance. *Clays and Clay Minerals* (1984), 32, 19-28.
- [90] P. Engler, S. S. Iyengar. Analysis of mineral samples using combined instrument (XRD, TGA, ICP) procedures for phase quantification. *American Mineralogist* (1987), 72, 832-838.
- [91] C. Blanco, F. Gonzalez, C. Pesquera, I. Benito, S. Mendioroz, J.A. Pakhares. Differences between one palygorskite and another magnesian by infrared spectroscopy. *Spectroscopy letters* (1989), 22(6), 659-673.

- [92] W.F. Bradley. The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist* (1940), 25, 405-411.
- [93] M. Suárez, E. García-Romero. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science* (2006), 31(1-2), 154-163.
- [94] C. Serena, G.E Van Scoyoc, J.L. Ahlrichs. Hydroxyl groups and water in palygorskite. *American Mineralogist* (1977), 62, 784-792.
- [95] V. Gionis, G H. Kacandes, I D. Kastritis and G D. Chryssikos. Combined near-infrared and X-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite. *Clays and Clay Minerals* (2007), 55, 543-553.
- [96] R L. Frost, O B. Locos, H. Ruan, J. T Kloprogee. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. *Vibrational Spectroscopy* (2001), 27, 1-13.
- [97] M.S. Augsburger, E. Strasser, E. Perino, R.C. Mercader and J.C. Pedregosa. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: silicate with a channel structure. *Journal physical chemical solids* (1998), 59(2), 175-180.
- [98] A. Savitzky and M.J.E. Golay. Smoothing and differnciation of data by simplified least-squares procedures. *Analytical Chemistry* (1964), 36, 1627-1639.
- [99] N. Célini, F. Bergaya, F. Poncin-Epaillard. Grafting of hydrocarbon moieties on smectites by cold acetylene plasma and characterization of plasma-treated clay mineral polyethylene nanocomposites. *Polymer* (2007), 48, 58-67.
- [100] K. C. Lombardi, A. S. Mangrich, F. Wypych, U. P. Rodrigues-Filho, J. L. Guimarães, W. H. Schreiner. Sequestered carbon on clay mineral probed by electron paramagnetic resonance and X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* (2006), 295, 135–140.
- [101] N. M. Nagy, A. Komlósi, J. Kónya. Study of the change in the properties of Mn-bentonite by aging. *Journal of Colloid and Interface Science* (2004), 278, 166–172.
- [102] S.V. Awate, S.B. Waghmode, M.S. Agashe. Synthesis, characterization and catalytic evaluation of zirconia-pillared montmorillonite for linear alkylation of benzene. *Catalysis Communications* (2004), 5, 407–411.
- [103] P. Fardim, J. Gustafsson, S. von Schoultz, J. Peltonen, B. Holmbom. Extractives on fiber surfaces investigated by XPS, ToF-SIMS and AFM. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2005), 255, 91–103.

**Chapitre IV : Matériaux
photocatalyseurs supportés à base de
nanocomposites TiO₂ - minéraux
argileux**

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats issus de l'ensemble des caractérisations à multi-échelles effectuées sur les différents matériaux photocatalyseurs TiO₂ supportés, élaborés à partir des trois types de minéraux argileux: stévensite (Stev), beidellite (Bdt) et palygorskite (Pal); et ce selon trois méthodes de préparation: le pontage, la méthode solvothermale et la méthode colloïdale.

IV-1 Matériaux photocatalyseurs supportés préparés par pontage

Comme défini dans le chapitre I, le pontage des argiles consiste à intercaler par échange cationique des polycations métalliques dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux, en l'occurrence la famille des smectites, que la calcination ultérieure transforme en oxydes métalliques. Les matériaux argileux ainsi obtenus sont dits pontés ou à piliers d'oxydes métalliques interlamellaires (du terme anglosaxon: Pillared Interlayer Clays (PILCs)).

Dans le cadre de cette étude, les minéraux argileux ayant fait l'objet d'exploration de pontage par TiO₂ sont la stévensite et la beidellite. Ces deux minéraux argileux sont, comme démontré dans le chapitre III, tous les deux des variantes de la famille des smectites, dont l'un est magnésien trioctaédrique et l'autre est de type aluminifère dioctaédrique respectivement. En dépit de ces différences entre les deux smectites, les résultats, issus des caractérisations des matériaux pontés à base des deux types de minéraux argileux, révèlent que leurs comportements vis-à-vis du procédé de pontage sont quasiment similaires. Ainsi, on se contentera de présenter par la suite uniquement les résultats ayant trait à la stévensite.

IV-1-1 Diffraction des rayons X

La figure IV-1 présente la superposition des diffractogrammes de la stévensite homoionisée de départ (Na⁺-Stev) et de l'échantillon ponté correspondant (Ti-Stev). Ces diagrammes révèlent qu'à l'état initial, on observe des pics caractéristiques de la stévensite, notamment le pic le plus intense à une distance basale d_{001} d'environ 15,2 Å ($2\theta = 5,74^\circ$) et son harmonique (002) à une distance d_{002} d'environ 7,08 Å ($2\theta = 12,48^\circ$). Dans cet échantillon, on observe également un petit pic correspondant au quartz, indiquant que des traces de cette impureté subsistent dans l'échantillon purifié et homoionisé (Na⁺-Stev) alors qu'aucun pic correspondant au carbonate n'est observé. Le diagramme enregistré sur l'échantillon ponté (Ti-Stev) révèle en particulier l'absence du pic basal (001) dans

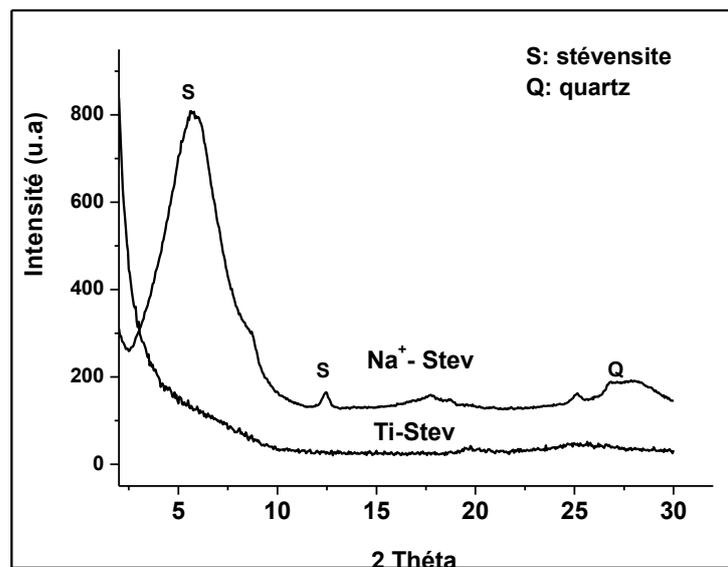


Figure IV-1 : Superposition des diffractogrammes des échantillons de stévensite avant (Na^+ -Stev) et après (Ti -Stev) pontage.

l'échantillon précurseur brut d'élaboration. Ce résultat indique d'une part qu'à priori l'intercalation des polycations de Ti dans les espaces interfoliaires de la stévensite n'a pas pu avoir lieu bien que le pontage ait été entrepris dans les mêmes conditions que celles utilisées par nombreux auteurs [1-3]. Ces auteurs ont effectivement et clairement observé le déplacement du pic d_{001} de 9,7 Å à peu près initialement observé pour la montmorillonite calcinée à 500 °C à environ 24 Å pour la montmorillonite pontée. Selon ces auteurs, cette augmentation de la distance basale est engendrée par l'insertion des espèces polycondensées de Ti dans les espaces interlamellaires lors du pontage de la montmorillonite. D'autre part, la structure de la stévensite dans notre cas a vraisemblablement bien été désintégrée en raison des conditions très acides du sol de polycations de Ti ($pH \approx 1$) requises pour l'hydrolyse du précurseur de Ti [4]. Toutefois, il importe de noter qu'aucun pic relatif à une phase riche en Ti n'a été observé dans ce diagramme de rayons X. De plus, ces résultats indiquent qu'aussi bien la smectite magnésienne trioctaédrique, en l'occurrence la stévensite, que la smectite aluminifère dioctaédrique, nommément la beidellite, résistent vraisemblablement moins que leur homologue la montmorillonite, qui est une smectite alumineuse dioctaédrique.

IV-1-2 Analyse thermique ATD/ATG

La figure IV-2 reporte la superposition des thermogrammes de TG-ATD enregistrés sur l'échantillon de départ (Na^+ -Stev) et sur l'échantillon ponté (Ti-Stev). Pour les deux échantillons, on observe un pic endothermique à environ $113^\circ C$ pour Ti-Stev et $130^\circ C$ dans le cas de Na^+ -Stev. Cet effet endothermique est accompagné d'une perte de masse d'environ 13% et 7% respectivement. Un pic exothermique est exclusivement observé vers $260^\circ C$ dans le cas de l'échantillon Ti-Stev et qui est accompagné d'une perte de masse de l'ordre de 2,15%. Ce pic pourrait correspondre à l'élimination des espèces résiduelles d'isopropoxyde contenues dans le précurseur de Ti. Un autre pic exothermique, non associé à aucune perte de masse, est observé aux températures élevées vers $825^\circ C$ pour Na^+ -Stev et $866^\circ C$ pour l'échantillon Ti-Stev. Ce pic est attribuable à la recristallisation de la stévensite [5].

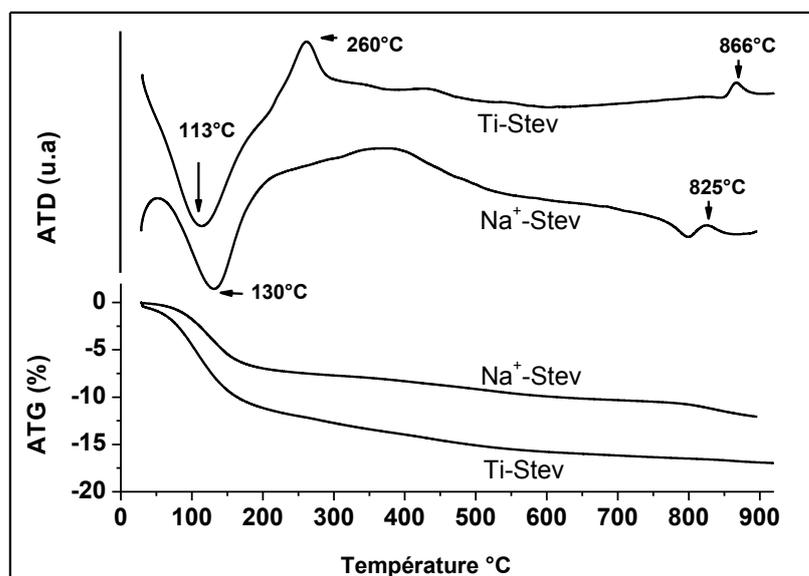


Figure IV-2 : Superposition des thermogrammes (TG-ATD) des échantillons de stévensite avant (Na^+ -Stev) et après (Ti-Stev) pontage.

IV-1-3 Spectroscopie Infrarouge IR

La spectroscopie IR ne révèle pas de différences significatives entre les deux échantillons comme le montre la figure IV-3 représentant la superposition des spectres de Na^+ -Stev et Ti-Stev. Dans les deux cas, on observe, dans le domaine $2500 - 4000\text{ cm}^{-1}$, des bandes d'absorption à 3620 et 3433 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux modes de vibration d'élongation des OH et reflètent par conséquent le caractère trioctaédrique de la stévensite.

Ces bandes, paraissant larges, indiquent la faible taille des cristallites du minéral argileux. Dans le domaine de fréquence [400, 2000 cm⁻¹], la bande à environ 663 cm⁻¹ est connue pour

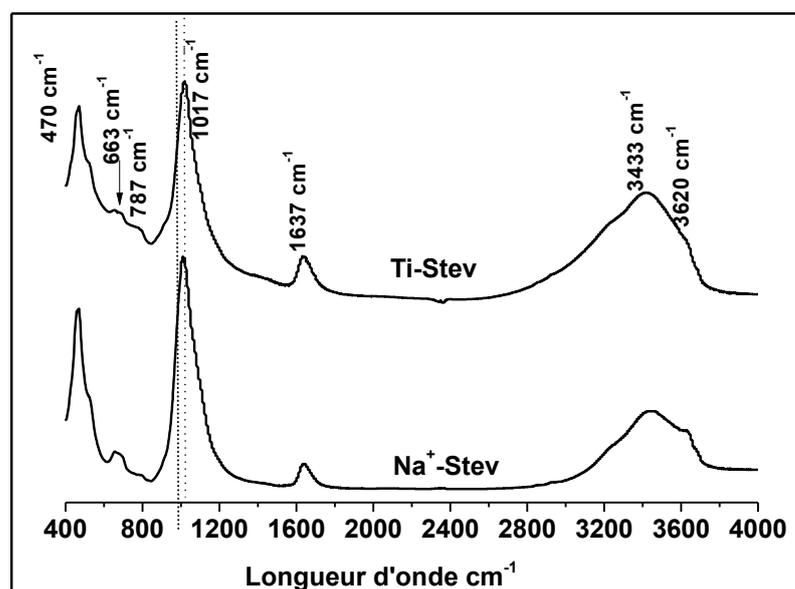


Figure IV-3 : Superposition des spectres infrarouge des échantillons de stévensite avant (Na⁺-Stev) et après (Ti-Stev) pontage.

provenir des smectites trioctaédriques et correspond au mode de vibrations de déformation des OH (AlFeMg-OH). Par ailleurs, la bande à 1637 cm⁻¹ correspond aux vibrations de déformation de H₂O. Les pics fins et intenses à environ 1017 et 470 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations d'élongation et de déformation respectivement du squelette Si-O du minéral argileux. Il importe de souligner que la position de la bande à 1017 cm⁻¹ ne subit aucun déplacement dans l'échantillon ponté (Ti-Stev) par comparaison à la stévensite initiale. Ce qui permet de déduire que les liaisons Si-O dans le squelette du minéral argileux ne sont pas affectées par Ti.

IV-1-4 Mesure de la surface spécifique BET

Les figures IV-4 et IV-5 présentent respectivement les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et la distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons de stévensite avant et après pontage. Les isothermes enregistrées présentent des allures générales quasiment similaires pour les deux échantillons et elles peuvent être considérées de type IV selon la classification de l'IUPAC [6], du fait de l'observation de palier à la désorption.

L'obtention de l'isotherme de type IV signifie que nos échantillons sont prédominés par la présence de mésopores. Toutefois, un examen approfondi des débuts des deux isothermes

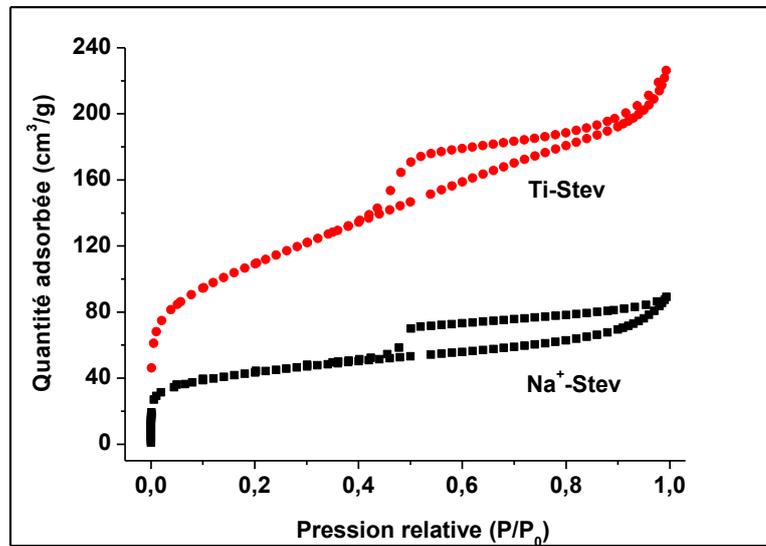


Figure IV-4 : Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ des échantillons initial (Na⁺-Stev) et ponté (Ti-Stev)

aux faibles pressions relatives d'équilibre révèle que la proportion de micropores est plus importante dans l'échantillon de départ (Na⁺-Stev) par comparaison à l'échantillon modifié (Ti-Stev). Par ailleurs, la boucle d'hystérésis est clairement de type H4 pour l'échantillon initial (Na⁺-Stev) d'après la classification de l'IUPAC [6]; ce qui dénote que cet échantillon présente également des micropores, correspondant aux feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels s'est produite une condensation capillaire de l'adsorbat N₂ [7]. En revanche, la boucle d'hystérésis observée pour l'échantillon ponté est relativement plus complexe et semble être mixte de type H3 + H4 selon la classification de l'IUPAC [6]. L'observation de la contribution de l'allure de type H3 dans la boucle d'hystérésis dans l'échantillon modifié indique qu'il se présente sous forme d'agrégats formant une structure non rigide. Dans le même sens, il importe de noter que la quantité de N₂ adsorbée est plus importante dans l'échantillon modifié (Ti-Stev) par comparaison à l'échantillon initial (Na⁺-Stev). Ce résultat pourrait être expliqué par la présence de très larges mésopores ou de proportions importantes de macropores dans l'échantillon ponté. L'examen minutieux des branches de désorption des deux échantillons dans l'intervalle de pressions relatives d'équilibre (P/P₀) élevées [0,82; 1] montre que la désorption de N₂ est plus accélérée dans l'échantillon modifié (Ti-Stev) par rapport à l'échantillon non modifié (Na⁺-Stev). Cette

observation consolide fortement la présence d'un nombre important de domaines macroporeux dans l'échantillon modifié Ti-Stev. Pour des valeurs de P/P_0 inférieures à 0,82,

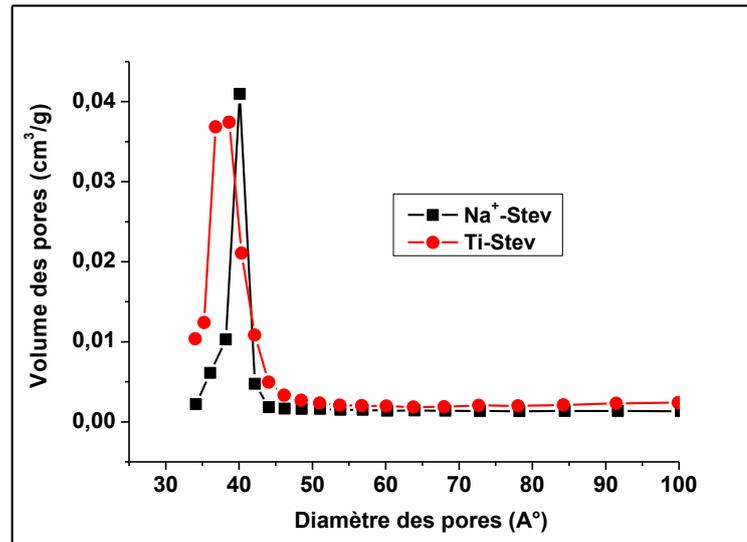


Figure IV-5 : Courbes de distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons de stévensite avant (Na^+ -Stev) et après (Ti-Stev) pontage.

on remarque une décélération de la désorption de N_2 dans l'échantillon Ti-Stev à l'instar de celle observée dans l'échantillon de stévensite non modifié. Ce résultat permet de conclure qu'à priori l'échantillon modifié (Ti-Stev) se présente vraisemblablement sous la forme de deux phases distinctes dont l'une est macroporeuse et l'autre mésoporeuse s'apparentant à une stévensite plus ou moins altérée. Les valeurs de surface spécifique, déterminées dans l'intervalle de pression relative $0,02 \leq P/P_0 \leq 0,33$ à l'aide de l'équation BET, accusent une importante augmentation de $150 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon de stévensite initial (Na^+ -Stev) à $380 \text{ m}^2/\text{g}$ dans le cas de l'échantillon modifié (Ti-Stev). Parallèlement, le volume total des pores a de même considérablement augmenté de $0,1 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour Na^+ -Stev à $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour Ti-Stev. Comme stipulé ci-dessus, cette augmentation est probablement due à la présence d'une large porosité dans l'échantillon modifié induite, comme reportés par de nombreux auteurs [8-10], par la lixiviation acide des minéraux argileux. Toutefois, la distribution de la taille moyenne des pores, déterminée par la méthode de BJH, est étroite dans le deux cas, autour d'une valeur moyenne qui est pratiquement de même ordre de grandeur pour les deux échantillons, d'environ 4 nm comme l'illustre la figure IV-5.

IV-1-5 Microscope électronique à transmission MET

Les observations au MET, effectuées sur les échantillons de stévensite avant et après pontage, ont donné lieu aux micrographies reportées dans les figures IV-6 et IV-7 respectivement. Les micrographies issues de l'échantillon de sétevensite de départ révèlent une microstructure pétalloïde (Figure IV-6a) caractéristique de la famille des smectites [11-13], organisée sous forme de feuillets empilés inter distancés d'environ 1 nm (Figure IV-6b) et cristallisant sous forme polycristalline, comme le confirme le diagramme de diffraction électronique en anneaux (Figure IV-6c). Par ailleurs, des petits grains d'impuretés sont également présents dans l'échantillon purifié et homoionisé de sétevensite Na⁺-Stev (Figures IV-6b et IV-6d) dont l'indexation du diagramme de diffraction électronique (Figure IV-6e) indique qu'elles correspondent au quartz, en parfait accord avec la diffraction des rayons X (Figure IV-1). Cette impureté n'a pas pu être éliminée en raison, en plus du fait d'être réfractaire au traitement acide, de la faible taille de ses particules < 2 µm rendant impossible le fait de ne pas les collecter avec les particules de la fraction fine argileuse lors de l'opération de sédimentation.

Les micrographies, rassemblées dans la figure IV-7, montrent les différentes microstructures observées en examinant par MET des lames minces préparées à partir de l'échantillon ponté Ti-Stev. Par endroits d'observations, nous constatons la présence de zones comportant des particules d'argile noyées dans une matrice dotée d'une microstructure totalement différente de celle décrite ci-dessus pour Na⁺-Stev (Figures IV-7a à d). L'analyse EDX (spectres non reportés) effectuée sur différentes zones de la figure IV-7a révèle que les zones, en l'occurrence celles numérotées 1 et 3 sur la micrographie, présentent une composition chimique caractéristique des particules argileuses; ce qui indique qu'elles renferment des particules de stévensite comme le confirme également la visualisation des empilements de ses feuillets (Figures IV-b et c). En revanche, l'analyse ponctuelle sur d'autres endroits, telle que la zone 2, montre qu'elle en est dépourvue et qu'elle est exclusivement riche en titane. La diffraction électronique pointée sur cette région fournit des digrammes d'anneaux diffus témoignant de l'état amorphe de ces zones. Les particules argileuses, quand elles existent, paraissent conserver leur microstructure d'empilement lamellaire (Figures IV-7-b et c). Seulement, dans certains cas, la distance lamellaire reste du même ordre de grandeur que celle mesurée pour Na⁺-Stev (≈ 1 nm) (Figure IV-7b); tandis que dans d'autres cas, on enregistre une importante augmentation de cette distance, d'environ trois fois (Figure IV-7c). Cette observation démontre qu'effectivement dans l'échantillon ponté, quelques particules de stévensite sont restées telles qu'elles l'étaient alors que peu d'autres ont été

vraisemblablement intercalées par des polycations de Ti. De plus, il importe de noter la présence par endroits de grains isolés d'oxyde de Ti (Figure IV-7e). En guise de récapitulatif,

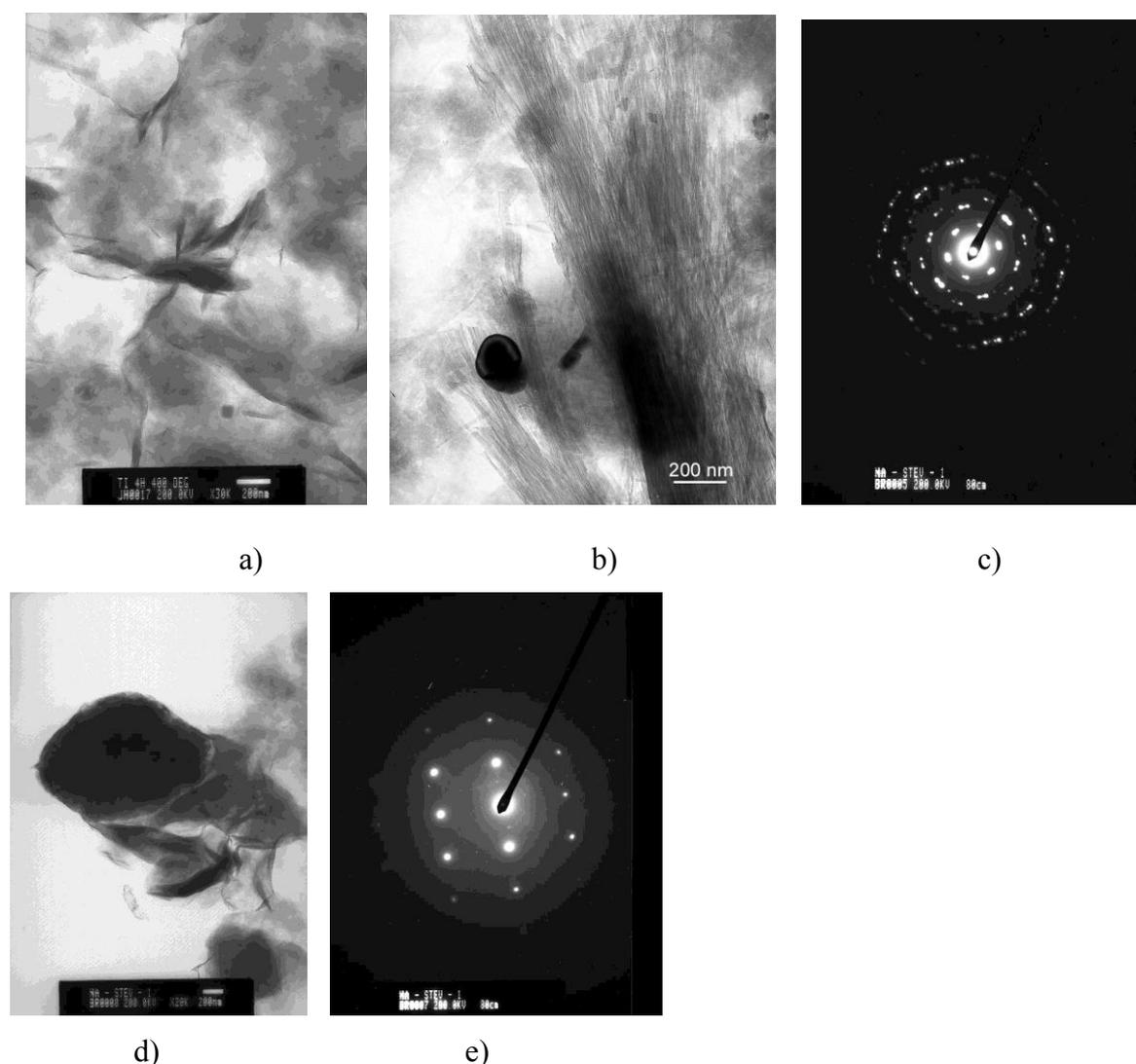


Figure IV-6: Micrographies MET montrant la microstructure des particules du minéral argileux du rhassoul: a) microstructure en lattes présentant des bords plissés ; b) empilement régulier des feuillets c) diffractogramme d'électrons sur la particule de stévensite; d) impureté de quartz et e) diffractogramme correspondant.

l'analyse microstructurale par MET révèle nettement que l'échantillon modifié (Ti-Stev) se présente sous la forme d'un composite dans lequel quelques particules de stévensite plus ou moins intercalées sont noyées dans une phase macroporeuse riche en Ti et confirme parfaitement les déductions ci-dessus issues des isothermes d'adsorption de N_2 .

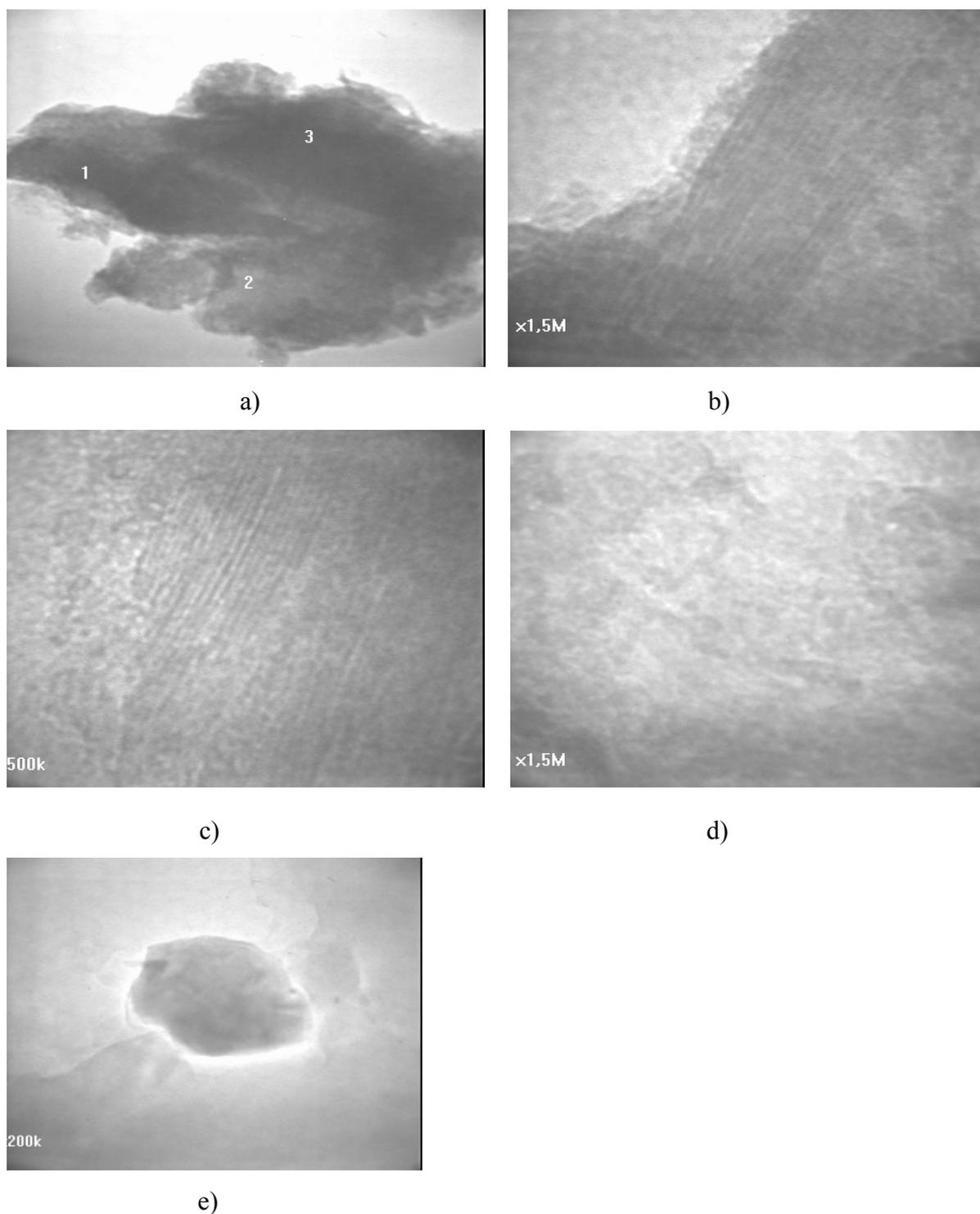


Figure IV-7: Micrographies MET montrant une microstructure hétérogène de l'échantillon de stévensite ponté (Ti-stev): a) zone contenant des particules d'argile dispersées dans la matrice de phase riche en Ti; b) Particule d'argile révélant une augmentation de la distance interlamellaire; c) Particule d'argile présentant la même distance interlamellaire que Na^+ -stévensite d) zone exempte de particules d'argile; e) Grain isolé de TiO_2 au sein de la matrice de phase riche en Ti.

IV-2 Matériaux photocatalyseurs supportés préparés par la méthode solvothermale

La méthode solvothermale a également été explorée pour préparer un matériau photocatalyseur TiO₂ supporté sur des argiles. Dans notre cas, cette méthode a été appliquée uniquement sur la stévensite isolée de l'argile Rhassoul. Comme défini dans le chapitre II, paragraphe II-3-2, le principe de cette méthode consiste à mélanger dans un autoclave en milieu alcoolique la stévensite et le précurseur de Ti (TiCl₃ dans HCl) en présence d'un agent de précipitation (l'hexaméthylène tétramine). Différents échantillons ont été préparés en faisant varier le rapport massique Ti/stévensite par mélange de différentes quantités de précurseur de Ti et de stévensite. Les rapports Ti/stévensite considérés sont de 0,2/1 et 0,4/1 et les échantillons correspondants ainsi préparés sont désignés Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4 respectivement.

IV-2-1 Diffraction des rayons X

La figure IV-8 présente la superposition des spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon initial (Na⁺-Stev) et de la stévensite modifiée par la méthode solvothermale (Ti-S-Stev-0,4). L'analyse de ces diffractogrammes révèle que la raie basale (001), très intense dans l'échantillon de stévensite de départ, disparaît dans l'échantillon de stévensite modifié. Ce résultat indique, comme dans le cas de l'échantillon ponté, la désintégration de la structure de la stévensite sous l'action acide du précurseur de Ti (TiCl₃ dans HCl) et en plus sous l'effet des conditions engendrées par la méthode solvothermale (pression et température). A cet égard, il importe de noter que l'autoclave utilisé dans notre étude est simple et non équipé de moyens de contrôle précis ni de la température, ni de la pression. Par ailleurs et contrairement aux échantillons de stévensite pontés décrits précédemment, des pics caractéristiques de TiO₂ anatase sont nettement visibles dans l'échantillon modifié par la méthode solvothermale. De même, on détecte également un pic relatif au quartz qui subsiste en tant qu'impureté mineure dans la stévensite même après le traitement de purification en raison de la faible taille de ses grains (< 2 μm) comme expliqué ci-dessus.

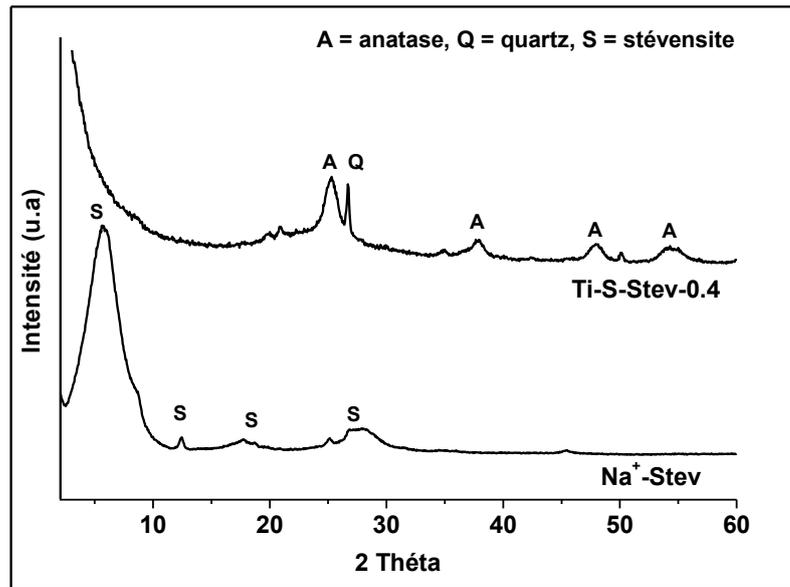


Figure IV-8: Superposition des diffractogrammes des rayons X des échantillons avant modification (Na^+ -stev) et après modification (Ti-S-Stev-0,4) par la méthode solvothermale.

IV-2-2 Analyse thermique ATD/ATG

Les résultats d'analyse thermique, relatifs aux échantillons de stévensite avant modification (Na^+ -Stév) et de stévensite modifiée selon que le rapport massique Ti/argile est de 0,2/1 (Ti-S-Stev-0,2) ou de 0,4/1 (Ti-S-Stev-0,4), sont présentés dans la figure IV-9. L'analyse de ces thermogrammes révèle la présence pour les trois échantillons d'un effet endothermique à une température ($\approx 100^\circ C$) relativement plus basse dans les échantillons modifiés (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4) par comparaison à la température ($\approx 130^\circ C$) relevée pour l'échantillon initial de Na^+ -Stev. Cet effet endothermique est accompagné d'une perte de poids qui croit d'une part dans les échantillons de stévensite modifiés par rapport à la stévensite de départ et d'autre part avec la quantité du précurseur de Ti utilisée dans le procédé solvothermal. En effet, les pertes de masse déterminées pour les trois échantillons sont d'environ 7,2, 8,5 et 12,1 %pds pour Na^+ -Stev, Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4 respectivement. Toutefois, il importe de noter que le pic exothermique observé aux alentours de $825^\circ C$ dans l'échantillon Na^+ -Stev, caractérisant la recristallisation de la stévensite, n'est plus détecté dans les échantillons de stévensite modifiés. Ce constat consolide fortement le résultat ci-dessus de DRX (Figure IV-8) quant à la destruction de la structure de la stévensite.

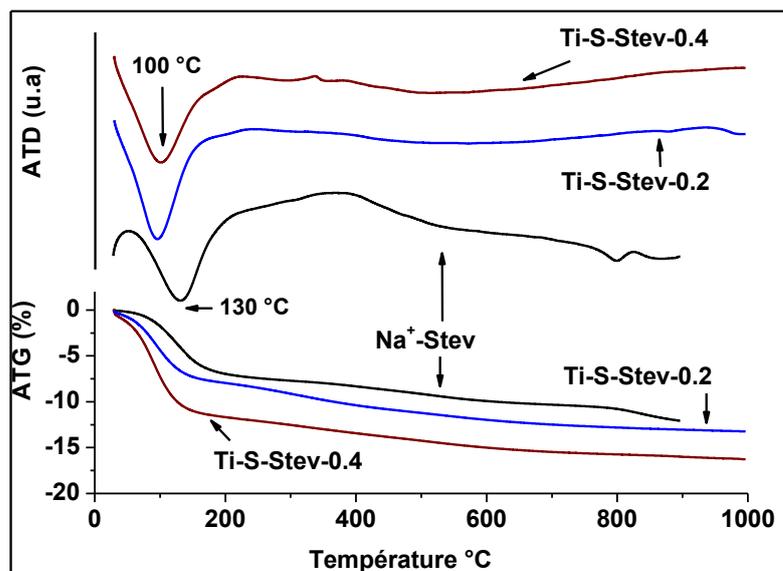


Figure IV-9: Superposition des thermogrammes ATD/ATG des échantillons avant (Na^+ -Stev) et après (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4) modification par la méthode solvothermale.

IV-2-3 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR des échantillons de stévensite initial (Na^+ -Stev) et modifiés (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4) sont superposés dans la figure IV-10. Par comparaison au spectre de l'échantillon de stévensite de départ, nous remarquons l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les spectres des échantillons modifiés. En effet, deux pics de faibles intensités apparaissent vers 2856 cm^{-1} et 2926 cm^{-1} et qui correspondent vraisemblablement à la matière organique susceptible de provenir de l'hexaméthylène tétramine utilisé comme agent de précipitation dans le processus de fonctionnalisation par la méthode solvothermale. Le traitement thermique subséquent à 200°C , que les échantillons bruts d'élaboration ont subi, n'a pas permis la pyrolyse totale de ce composé. De même, on note l'observation, exclusivement dans les échantillons fonctionnalisés (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4), d'un pic et d'un épaulement bien définis aux nombres d'onde d'environ 792 cm^{-1} et 1221 cm^{-1} respectivement. Ces bandes peuvent être imputées au quartz et/ou à une phase silicatée et expliquent parfaitement l'intensité élevée de la raie de diffraction du quartz observée dans les échantillons de stévensite modifiés par rapport à celle de l'échantillon de stévensite non modifié (Figure IV-8). Ce résultat confirme davantage l'altération de l'intégrité structurale de

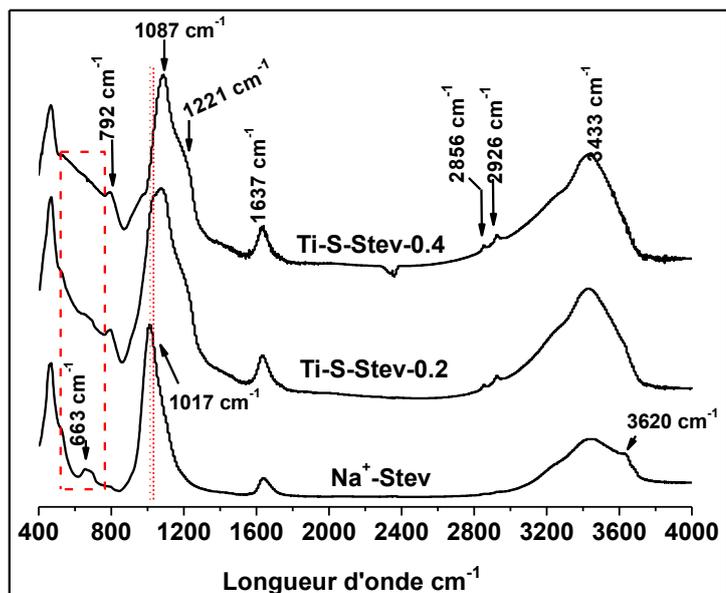


Figure IV-10: Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons avant (Na^+ -Stev) et après ($Ti-S-Stev-0,2$ et $Ti-S-Stev-0,4$) modification par la méthode solvothermale.

la stévensite et sa transformation en phase silicatée sous l'effet des conditions sévères (acidité, température, pression) mises en jeu dans le procédé solvothermal. Dans le domaine de fréquences $[600, 750\text{ cm}^{-1}]$, on observe la disparition plausible, dans les échantillons modifiés, de la bande à 663 cm^{-1} , caractéristique des vibrations de déformation des hydroxyles dans les minéraux argileux trioctaédriques en général, la stévensite en particulier, témoignant davantage la désintégration de la stévensite. Toutefois, ce domaine de fréquence présente une allure toute particulière pour les échantillons modifiés permettant d'envisager la possibilité de présence d'une petite bande à 687 cm^{-1} caractéristique de $Ti-O$. Les pics à 1637 cm^{-1} et à 3433 cm^{-1} , caractéristiques de l'eau physisorbée, présentent des intensités très élevées dans les échantillons fonctionnalisés par rapport à Na^+ -Stev. Les intensités de ces bandes augmentent avec la teneur du précurseur de Ti utilisée lors de la modification par la méthode solvothermale. Ce résultat est en parfait accord avec ceux issus de l'analyse thermique relatifs aux pertes de masses observées à basse température ($< 130\text{ °C}$) dans les différents échantillons argileux (Figure IV-9). En effet, ces pertes massiques ont été trouvées d'autant plus élevées que la quantité du précurseur de Ti utilisée dans la préparation des échantillons modifiés est importante, reflétant ainsi leurs forts taux d'hydratation. Par ailleurs, il importe de noter que, contrairement à la stévensite pontée décrite ci-dessus, la bande de vibrations symétriques de la charpente SiO_4^{4-} de la stévensite observée initialement à 1017 cm^{-1} pour Na^+ -Stev est nettement décalée vers une valeur élevée d'environ 1087 cm^{-1}

dans les échantillons modifiés, pour lesquels elle paraît en outre plus large. Cet ordre de déplacement de la bande d'élongation de Si-O a été également observé par Paul et col [14] dans le cas de TiO₂ immobilisé sur la laponite, et qu'ils ont attribué à la liaison entre SiO₄⁴⁻ et TiO₂. Ce comportement pourrait de plus être attribué à l'augmentation des liaisons hétérogènes Ti-O-Si dans le squelette du minéral argileux qui induisent une diminution en moyenne de la force de liaison de Si-O [15].

IV-2-4 Isothermes d'adsorption-désorption de N₂

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂, enregistrées sur les différents échantillons de stévensite modifiée selon la méthode solvothermale, sont superposées dans la figure IV-11. Nous remarquons que l'isotherme de type IV, caractérisant la stévensite initiale, semble devenir mixte de type I + II pour les deux échantillons modifiés (Ti-S- Stev -0,2 et Ti-S- Stev-0,4). Cette observation indique qu'à l'issue de la modification par la méthode solvothermale, une large porosité se développe au sein des échantillons modifiés. Toutefois, un examen minutieux des débuts de ces isothermes montre la présence plus marquée de micropores dans les échantillons modifiés par comparaison à la stévensite de départ. La détermination des surfaces spécifiques à partir de ces isothermes, par application de la méthode BET dans le domaine de pression relative $0,05 < P/P_0 < 0,33$, indique pour les échantillons modifiés des valeurs très élevées d'environ 3 à 4 fois supérieures à celle de la stévensite non modifiée ($\approx 150 \text{ m}^2/\text{g}$). De même, la surface spécifique des échantillons modifiés augmente avec le rapport massique Ti/ Stev puisqu'elle est d'environ 340 et 417 m^2/g pour les échantillons Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4 respectivement. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis, qui est de type H4 dans la stévensite initiale, paraît se transformer principalement en type H3 dans les échantillons modifiés (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4). Ce résultat dénote qu'au sein de ces matériaux fonctionnalisés se développent vraisemblablement des porosités plus larges que celles existant dans les échantillons modifiés par pontage. En effet, la figure IV-12, représentant les courbes de distribution des pores obtenues à l'aide du modèle BJH, révèle que cette distribution est hétérogène dans les échantillons modifiés, caractérisée par la présence de mésopores de diamètres différents d'environ 2,3 nm, 3,8 nm et 5 nm. Contrairement à celle de l'échantillon initial (Na⁺- Stev) qui paraît étroite et centrée autour de 4 nm. De même, la distribution des micropores a été investiguée pour les trois échantillons en appliquant le modèle de Dubenin-Astakhov dans le

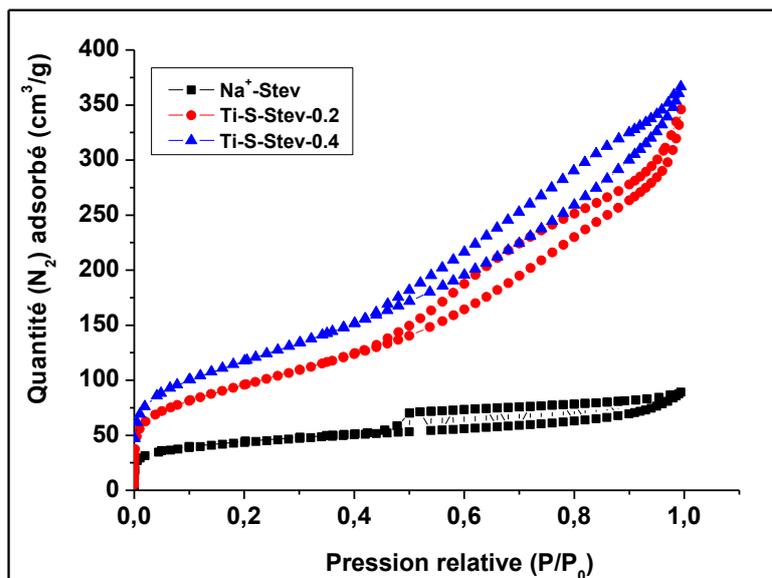


Figure IV-11: Superposition des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 liquide des échantillons avant (Na^+ -Stev) et après ($Ti-S-Stev-0,2$ et $Ti-S-Stev-0,4$) modification par la méthode solvothermale.

domaine de très faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,02$). La figure IV-13 démontre que le pourcentage de micropores augmente d'une part dans les échantillons de stévensite modifiés par comparaison à la stévensite initiale et d'autre part avec le rapport massique $Ti/stévensite$. Ces caractérisations révèlent en somme que les textures des échantillons de stévensite modifiée par la méthode solvothermale sont complexes et qu'elles sont vraisemblablement caractérisées par la présence de domaines microporeux, mésoporeux et macroporeux.

IV-2-5 Mesure du potentiel d'écoulement

La figure IV-14 représente la superposition des courbes de variation du potentiel d'écoulement lors du dosage par CTAB des dispersions des particules de stévensite avant et après modification par la méthode solvothermale selon deux rapports massiques $Ti/Stev$ égaux à 0,2 et 0,4. Nous remarquons que l'échantillon modifié de faible rapport massique ($Ti/Stev-0,2$) présente initialement, comme la stévensite de départ, un potentiel d'écoulement négatif traduisant le fait que certaines particules existent dans ce cas chargées négativement. Seulement, la valeur du potentiel d'écoulement observée pour l'échantillon modifié ($Ti-S-Stev-0,2$) est considérablement plus faible que celle de la stévensite non modifiée. Ce qui

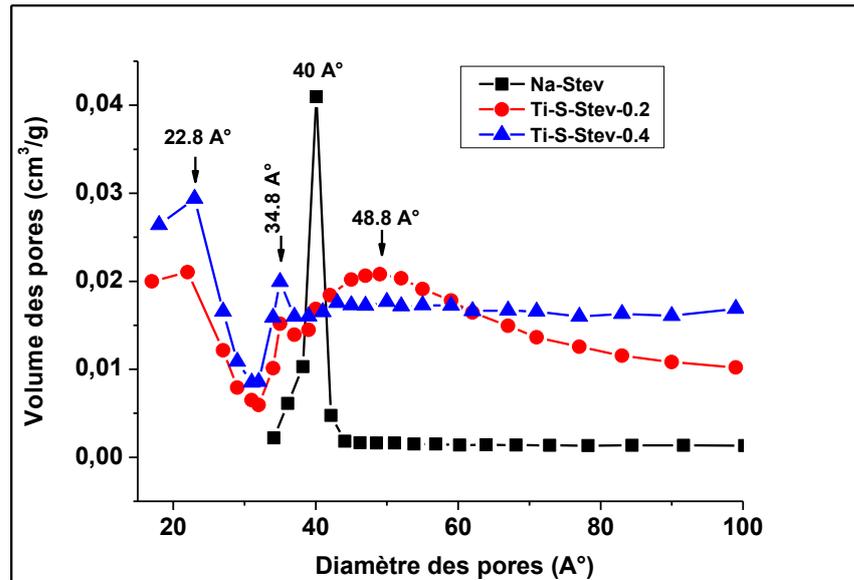


Figure IV-12: Superposition des courbes de distribution des mésopores selon la méthode BJH des échantillons avant (Na^+ -Stev) et après (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4) modification par la méthode solvothermale.

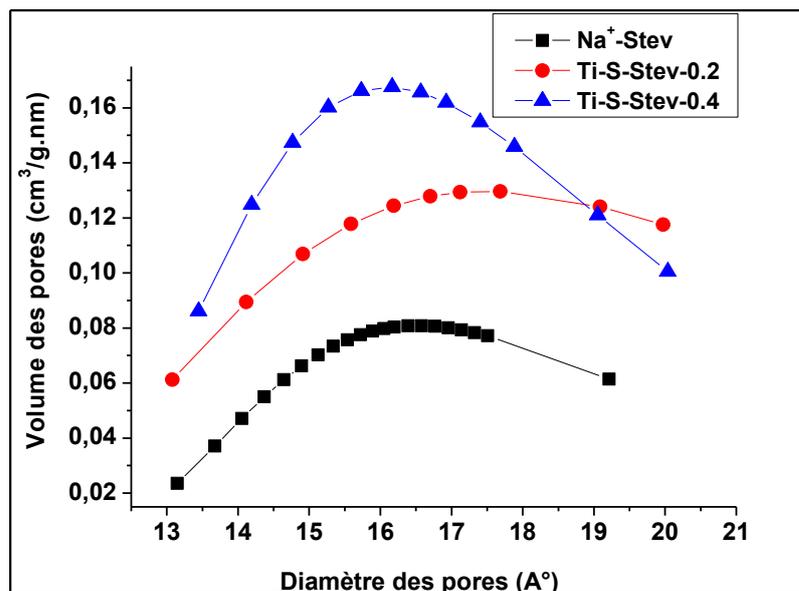


Figure IV-13: Superposition des courbes de distribution des micropores selon la méthode Dubinin-Astakhov des échantillons avant (Na^+ -Stev) et après (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4) modification par la méthode solvothermale.

indique que la densité de charges négatives caractéristiques de la stévensite a été considérablement réduite à l'issue de la procédure de modification solvothermale, et ce en raison vraisemblablement de la désintégration de la structure de stévensite, comme mise en

évidence par DRX (Figure IV-8) et/ou du recouvrement des particules de stévensite par l'oxyde de TiO₂ anatase, également révélé par DRX (Figure IV-8). La faible charge négative résiduaire des particules de l'échantillon Ti-S-Stev-0,2 se compense rapidement après ajout juste de $1,25 \cdot 10^{-3}$ mmol de surfactant cationique (CTA⁺) et se transforme en charge positive, qui croît continuellement au fur et à mesure que des quantités croissantes de CTA⁺ sont ajoutées. En revanche, pour l'échantillon Ti-S-Stev-0,4, les particules sont initialement chargées positivement en raison vraisemblablement de la désintégration de la structure de toutes les particules de stévensite et/ou leur écrantage par des couches épaisses de TiO₂ engendrées par la quantité plus importante du précurseur acide de Ti (TiCl₃/HCl) (Ti/stévensite = 0,4) utilisée lors de l'élaboration de cet échantillon.

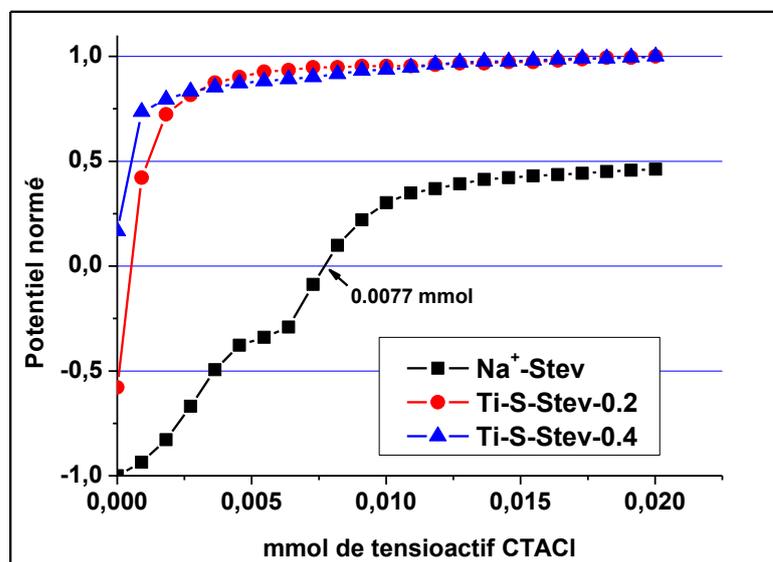


Figure IV-14: Superposition des courbes d'évolution du potentiel d'écoulement des dispersions des échantillons avant (Na⁺-Stev) et après (Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4) modification par la méthode solvothermale.

IV-2-6 Caractérisations microstructurales

IV-2-6-1 Microscopie électronique à balayage MEB

En guise de comparaison, la figure IV-15 reporte les micrographies obtenues en observant au MEB des échantillons de stévensite avant et après modification par la méthode solvothermale (Ti-S-Stev-0,2). Ces micrographies révèlent que, contrairement à la morphologie pétalloïde compacte caractéristique des particules de stévensite avant

modification (Figure IV-15a), les particules de l'argile modifiée (Ti-S-Stev-0,2) (Figure IV-15b) paraissent fortement altérées et désintégrées en lambeaux entre lesquels nous observons des grains sphéroïdes correspondant vraisemblablement à TiO₂.

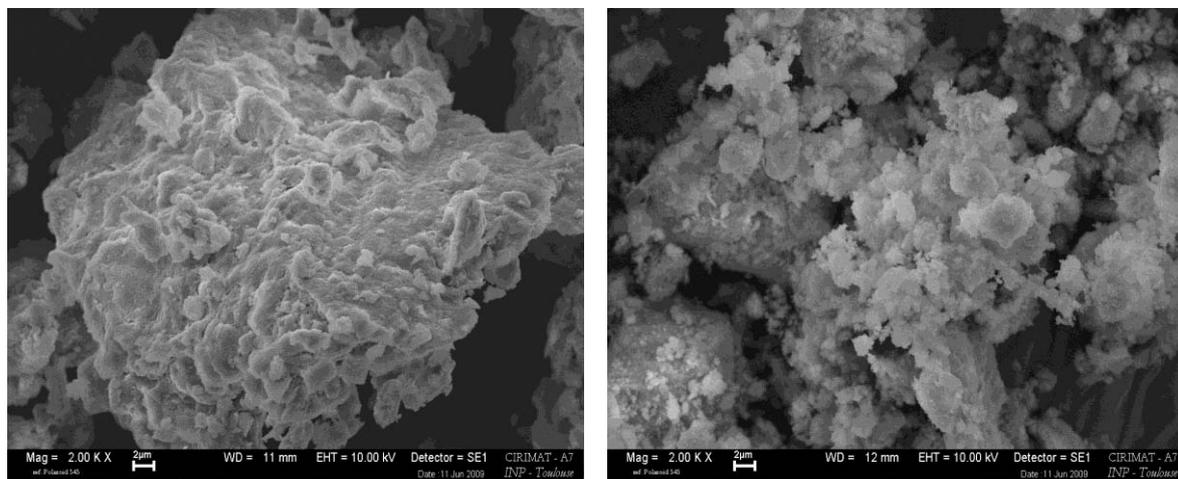


Figure IV-15: Micrographies MEB des échantillons : (a) Na⁺-Stev et (b) Ti-S-Stev -0,2

IV-2-6-2 Microscopie électronique à transmission MET

La figure IV-16 reporte une micrographie représentative de la microstructure typique observée au MET dans l'échantillon Ti-S-Stev-0,2. On distingue principalement la présence de vastes zones d'agrégats dont l'analyse EDX (spectre 2) révèle qu'elles sont particulièrement riches en Ti, mais avec la détection uniquement de Si comme élément de stévensite, indiquant la dissolution vraisemblable de celle-ci en phase silicatée comme prouvé par DRX (Figure IV-8). Par ailleurs, on détecte par endroits des particules de stévensite qui demeurent intègres, comme le confirme l'analyse EDX (spectre 1), mais dont l'étendue d'empilement des feuillettes est réduite par rapport à celle observée dans la stévensite initiale (Figure IV-6). Ces caractéristiques microstructurales confirment parfaitement les propriétés texturales, déduites ci-dessus des isothermes d'adsorption-désorption de N₂, et qui prouvent que les échantillons modifiés par la méthode solvothermale se présentent sous la forme de matrice macroporeuse d'agrégats de TiO₂ au sein de laquelle sont dispersés quelques particules intègres de stévensite responsables vraisemblablement de la présence de méso et microporosité.

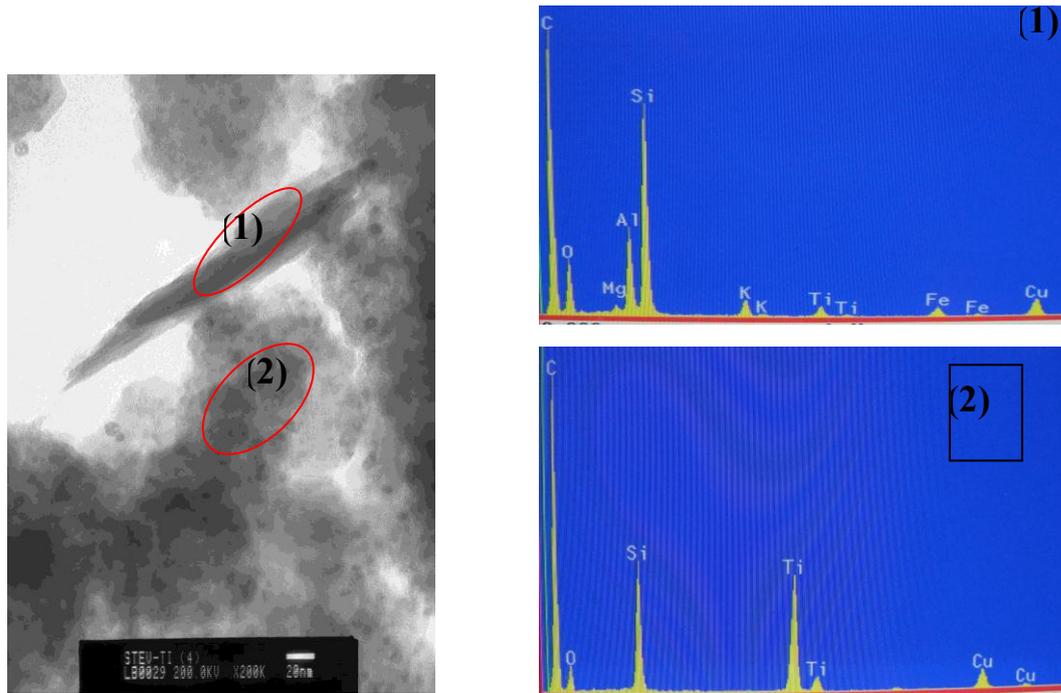
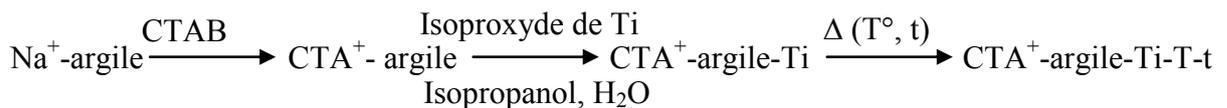


Figure IV-16: Micrographie MET avec les analyses EDX de l'échantillon Ti-S-Stev-0,2

IV-3 Matériaux photocatalyseurs supportés préparés par la méthode colloïdale

Comme défini dans le chapitre II, paragraphe II-3-4, la méthode colloïdale consiste en général à développer par sol-gel en milieu alcoolique (isopropanol), à partir d'un précurseur organométallique de Ti (isopropoxyde de titane) et à l'issue de traitement thermique, des nanoparticules de TiO_2 sur des particules d'argile, préalablement rendues organophiles par modification à l'aide de surfactant cationique (notamment le bromure de céthyltriméthylammonium, CTAB). Nous avons exploré par cette méthode les possibilités de fonctionnalisation des trois types de minéraux argileux considérés dans cette étude, à rappeler la beidellite et la stévensite qui sont deux smectites ainsi que la palygorskite qui est un minéral argileux fibreux. Les différentes étapes mises en jeu sont rappelées dans le schéma général suivant:



Parallèlement et en guise de comparaison, des échantillons de poudre de TiO_2 pur ont été préparés dans les mêmes conditions que ci-dessus mais en absence de minéraux argileux.

IV-3-1 Caractérisations des échantillons d'argile fonctionnalisés à base de smectites

Malgré le fait que la stévensite et la beidellite sont deux variantes différentes de la famille des smectites comme expliqué ci-dessus, les différents résultats, issus des caractérisations des différents échantillons organomodifiés par le surfactant CTAB et/ou fonctionnalisés par TiO₂ élaborés à partir de ces deux minéraux argileux, n'ont pas révélé de différences significatives quant à leurs comportements en général vis-à-vis des procédures de modification organophile par le CTAB et/ou de fonctionnalisation par TiO₂ selon la méthode colloïdale. De ce fait, on se limitera à présenter dans la suite de ce travail seulement les résultats relatifs à la beidellite.

IV-3-1-1 Beidellite organo-modifiée (xCTA⁺-Bdt)

En raison des CEC élevées et de l'aptitude au gonflement en général des smectites, nous avons cherché à déterminer les conditions optimales en termes de longueur de chaîne hydrocarbonée et de concentration des surfactants cationiques, susceptibles d'induire, en l'occurrence sur la beidellite, le maximum d'expansion très utile en tant que phase préliminaire, comme le montre l'équation ci-dessus, dans le processus d'immobilisation des particules de TiO₂ sur leurs feuillets.

IV-3-1-1-1 Effet de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du surfactant

Dans cette étude, nous avons fait interagir, comme expliqué exhaustivement dans la partie expérimentale (chapitre II, paragraphe II-3-4), une dispersion de beidellite avec des surfactants de bromures de n-alkylammonium avec différentes chaînes hydrocarbonées [CH₃(CH₂)_{n-1}NH₃]⁺Br⁻, C_nBr (avec le nombre de carbone du tensioactif n = 8, 12, 14 et 16). La figure IV-17 représente la superposition des diffractogrammes enregistrés dans l'intervalle angulaire [2-10°] en 2θ sur la beidellite avant et après modification par les alkylammoniums différant par la longueur de leurs chaînes hydrocarbonées (échantillons désignés C_n-Bdt). Nous remarquons que le pic (001) caractéristique de la distance basale de la beidellite se déplace vers des angles d'autant plus petits que la longueur de la chaîne hydrocarbonée du surfactant, utilisé dans le processus de la modification du minéral argileux est importante. Il s'en suit que la distance basale d₀₀₁, observée initialement aux alentours de 12,5 Å dans la beidellite homoionisée (Na⁺-Bdt), croît progressivement pour atteindre des valeurs d'environ 14; 18,5; 20,5 et 21 Å lors de sa modification par des alkylammoniums composés de 8, 12,

14 et 16 carbones respectivement. Ces augmentations de la distance basale traduisent le succès de l'intercalation des différentes espèces d'alkylammonium utilisées dans les espaces

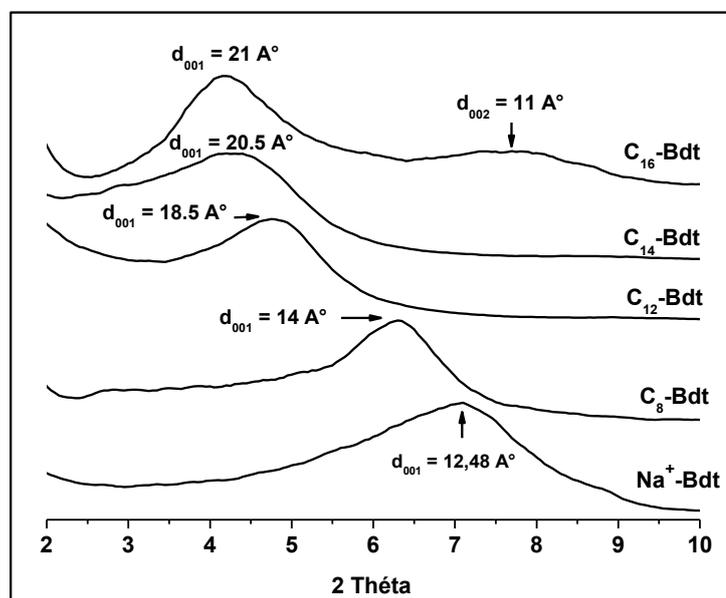


Figure IV-17: Superposition des diagrammes de diffraction des rayons X de la beidellite Na^+ -Bdt modifiée avec des surfactants CTAB de différentes longueurs de chaînes alkyl (C_n -Bdt).

interfoliaires de la beidellite en substitution aux ions Na^+ , qui y résident pour compenser les charges négatives de ses feuillets. Comme il est exhaustivement reporté dans la littérature [16-22], le mode d'arrangement, l'orientation et la conformation des alkylammoniums au sein des espaces interlamellaires des minéraux argileux dépendent de la densité de leur empilement, qui à son tour est tributaire de la densité de charge de surface des phyllosilicates et de la longueur de chaîne carbonée du tensioactif. Cette densité de charge de surface est donnée par la relation IV-1 [23]:

$$\sigma_0 = 1,62 \times 10^{-19} \xi / ab \text{ (C.m}^{-2}\text{)} \quad (\text{IV-1})$$

Avec ξ : charge du feuillet déterminée à partir de la formule structurale du minéral argileux; a et b sont les paramètres cristallins de la maille du minéral argileux.

En considérant en première approximation les valeurs de a et b de l'ordre de 0,518 et 0,900 nm respectivement déterminées pour la beidellite du Rhön, Allemagne d'une part, et la valeur de ξ d'environ 0,68 eq/maille évaluée à partir de la formule structurale de la beidellite donnée dans le chapitre III, paragraphe III-2-6, on en déduit que σ_0 de la beidellite du bassin

d'Agadir est approximativement de l'ordre de 0,24 C.m⁻². Cette valeur de σ_0 est proche de celle de la vermiculite (0,25 C.m⁻²) et plus élevée que celle reportée pour la beidellite originaire du Rhön, Allemagne (0,15 C.m⁻²) et montmorillonite de Wyoming (0,10 C.m⁻²) [18].

L'observation d'une distance basale d'environ 14 Å lors de la modification avec un alkylammonium à 8 carbones concorde parfaitement avec l'arrangement de ce tensioactif dans les espaces interlamellaires de la beidellite sous forme de monocouches comme l'illustre la figure IV-18a. La distance basale de l'ordre de 18,5 Å obtenue à l'issue de la modification par un surfactant de 12 atomes de carbone indique plutôt que ce dernier s'arrange au sein des espaces interfeuillet de la beidellite sous forme de bicouches (Figure IV-18b). Les distances basales observées à l'issue de la modification de la beidellite par des surfactants à chaînes d'alkyl de 14 et 16 carbones sont d'environ 20,5 et 21 Å respectivement (Figure IV-17). Ces valeurs étant supérieures à 20 Å indiquent que ces surfactants s'arrangent au sein des espaces interfoliaires de la beidellite sous forme de couches pseudotrimoléculaires (Figure IV-18c) ou de monocouches paraffines (Figure IV-18d) [16, 18, 19]. Dans la disposition pseudotrimoléculaire, les têtes ammoniums du surfactant sont directement en contact avec les surfaces basales du phyllosilicate de sorte que la structure apparaît bimoléculaire du point de vue les groupes ammoniums. En revanche, les chaînes alkyl forment des arrangements trimoléculaires dans lesquels les extrémités se déplacent les unes au dessus des autres en donnant lieu à des crans (Figure IV-18c). Dans la structure de type paraffine, pendant que les groupes ammoniums du surfactant sont en contact direct avec les surfaces basales du minéral argileux, les chaînes alkyl s'en écartent en formant un angle d'inclinaison α donné par la relation (IV-2) [16, 18, 24]:

$$\alpha = \sin^{-1}(\Delta d/l) \quad (\text{IV-2})$$

Où Δd désigne la distance basale du minéral argileux organomodifié et l la longueur de la chaîne alkyl du surfactant utilisé dans la modification organophile.

Toutefois, les chaînes alkyl préfèrent former dans certains cas des structures de type paraffine plutôt que des couches pseudotrimoléculaires. Ceci est dû au fait que dans la structure paraffine, les groupes ammoniums s'accommodent mieux aux atomes d'oxygène de la surface basale du minéral argileux que dans le cas d'entassement des chaînes sous forme de couches pseudotrimoléculaires [19].

Dans le cas du surfactant à C₁₆ de formule chimique (C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃Br, appelé bromure de cetrimonium ou de cetyltriméthylammonium ou d'hexadécyltriméthylammonium, l'allure et

les différentes dimensions, calculées selon les différentes orientations à partir du rayon de Van der Waals, de la distance de liaison covalente et de l'angle de liaison, sont illustrées dans la figure IV-19 [24]. La longueur totale du tensioactif est d'environ 2,53 nm dont la tête mesure 0,43 nm et la queue 2,10 nm (Figure IV-19a). En revanche, son épaisseur varie selon

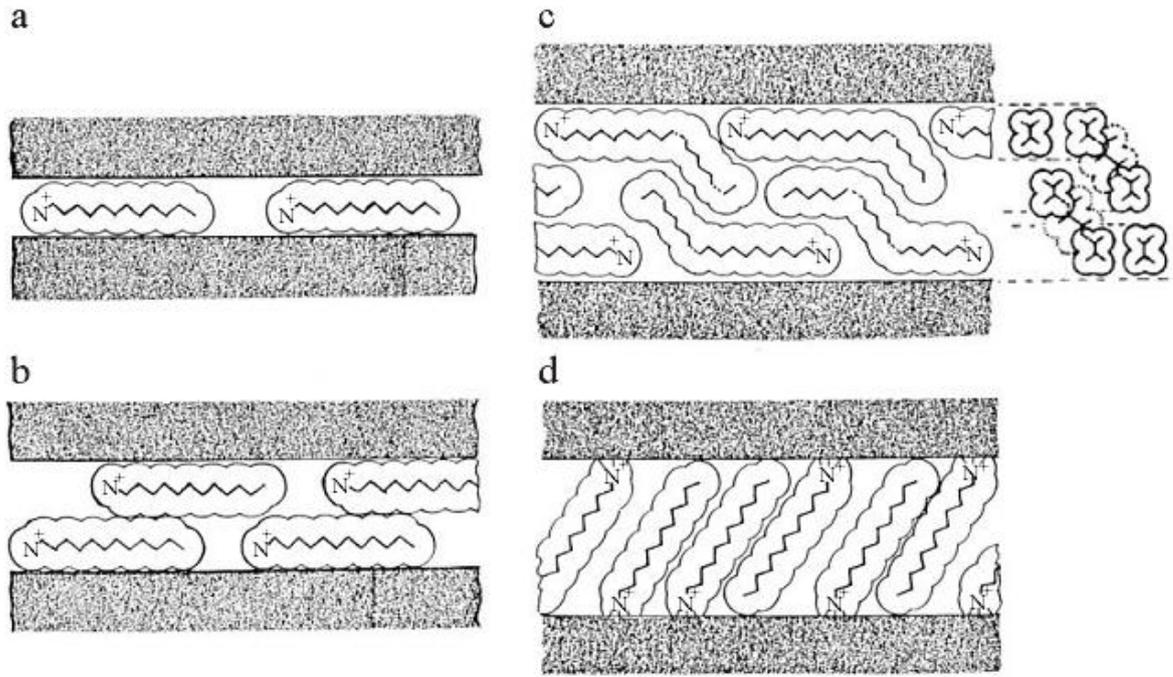


Figure IV-18: Arrangements des ions alkylammoniums au sein des espaces interfoliaires de la beidellite: a) monocouche et b) bicouches de chaînes aplaties sur les surfaces basales, c) couche pseudotrimoléculaire et d) monocouches de type paraffines [18].

son orientation. En effet, lorsque le plan de l'arrangement en zigzag des atomes de carbone du surfactant C_{16} est perpendiculaire à la surface basale du feuillet du silicate, comme le montre la figure IV-19a, alors l'épaisseur de la tête est de 0,51 nm tandis que celle de la queue hydrocarbonée est de 0,46 nm. Cependant, les hauteurs de la tête et de la chaîne alkyl du surfactant C_{16} sont d'environ 0,67 et 0,41 nm respectivement lorsque le plan de l'arrangement en zigzag des atomes de carbone du surfactant C_{16} est parallèle à la surface basale du feuillet du silicate comme le montre la figure IV-19b. L'épaisseur d'un feuillet TOT dans une smectite est généralement de l'ordre de 9,7 Å. D'après He et col [24], l'arrangement pseudotrimoléculaire du tensioactif C_{16} , au sein des espaces interlamellaires des smectites, dans lequel les chaînes alkyl s'emboîtent les unes dans les autres comme l'élucide la figure

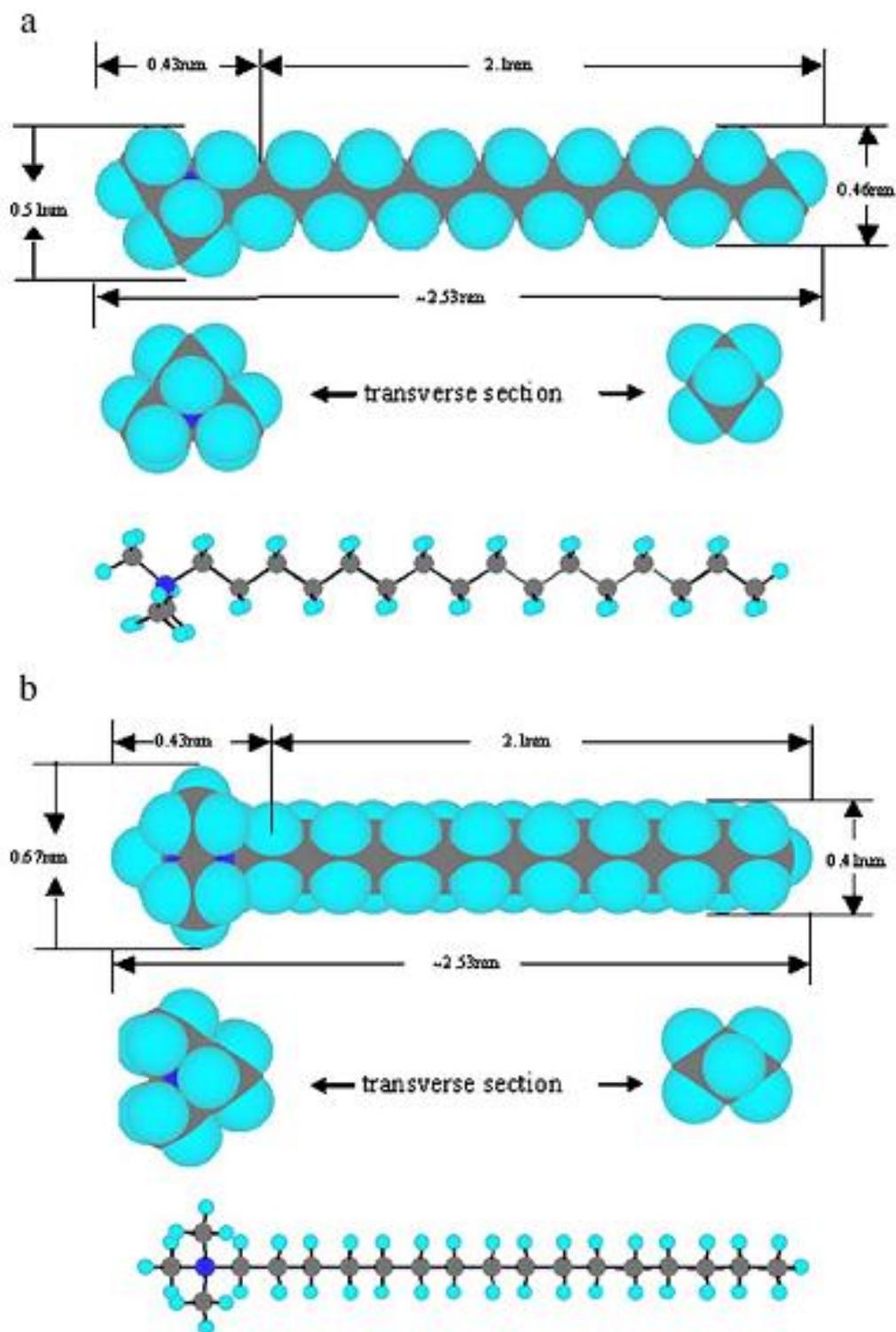


Figure IV-19: Différentes dimensions du cetyltriméthylammonium selon son orientation par rapport aux surfaces basales des smectites: a) perpendiculaire et b) parallèle [24].

IV-18c, présenterait une épaisseur de 10 Å. Dans notre cas, l'augmentation de la distance interfoliaire observée d'environ 11,3 Å (distance basale mesurée par DRX de laquelle est

soustraite l'épaisseur du feuillet) est supérieure à la hauteur ($\approx 10 \text{ \AA}$) de la structure pseudotrimoléculaire. Ce résultat confirme que les espèces du surfactant C₁₆ adoptent plutôt une structure monomoléculaire de type paraffine. La même disposition est vraisemblablement adoptée par les espèces du tensioactif à 14 carbones. La faible valeur (10,8 \AA) d'augmentation de la distance interlamellaire de la beidellite enregistré dans le cas de C₁₄ par rapport à celle (11,3 \AA) observée dans le cas de C₁₆ est due à la différence entre les longueurs des deux surfactants. L'angle d'inclinaison α , déterminé selon la relation IV-2 en tenant en compte de la valeur d'augmentation de la distance interfoliaire (11,3 \AA) causée par l'intercalation du surfactant C₁₆ et de la longueur de sa chaîne alkyl (25,3 \AA), est d'environ 27°.

Compte-tenu du fait que le maximum d'expansion de la beidellite a été induit par l'intercalation des ions alkyl ammoniums de chaîne hydrocarbonée composée de 16 carbones, alors ce tensioactif a été retenu pour la suite du travail en étudiant en premier temps l'effet de sa concentration sur le degré et l'état d'expansion des espaces interfeuilletts de la beidellite.

IV-3-1-1-2 Effet de la quantité du surfactant à C₁₆

Comme expliqué dans la partie expérimentale (chapitre II, paragraphe II-3-4), on a à faire réagir une dispersion de la beidellite avec des quantités croissantes du surfactant CTAB équivalentes à 1, 2, 3 et 5 fois la CEC du silicate, et ce afin d'étudier l'effet de la teneur de CTAB sur le degré d'expansion du minéral argileux. Les échantillons correspondants ainsi obtenus sont désignés par xCTA⁺-Bdt, où x est un entier compris entre 1 et 5.

a) Diffraction des rayons X

La figure IV-20 reporte la superposition des différents diffractogrammes, enregistrés dans l'intervalle angulaire en 2θ [1, 10°], sur les différents échantillons de beidellite organomodifiés par le CTAB en fonction de la teneur de ce dernier exprimée en terme de CEC du minéral argileux. On remarque que la réflexion basale (001) initialement observée pour la beidellite à 2θ d'environ 7,2° se déplace progressivement vers les petits angles au fur et à mesure que la quantité du CTAB utilisée augmente. En effet, la modification avec une quantité de CTAB équivalente à 1 CEC engendre une réflexion basale à environ 5,1° à laquelle correspond une distance basale d'environ 17,3 \AA . Les échantillons modifiés avec 2 et

3 CEC de CTAB révèlent des réflexions basales quasiment à une même valeur de position angulaire de l'ordre de $4,3^\circ$, à laquelle correspond une distance basale d'environ $20,5 \text{ \AA}$. Par

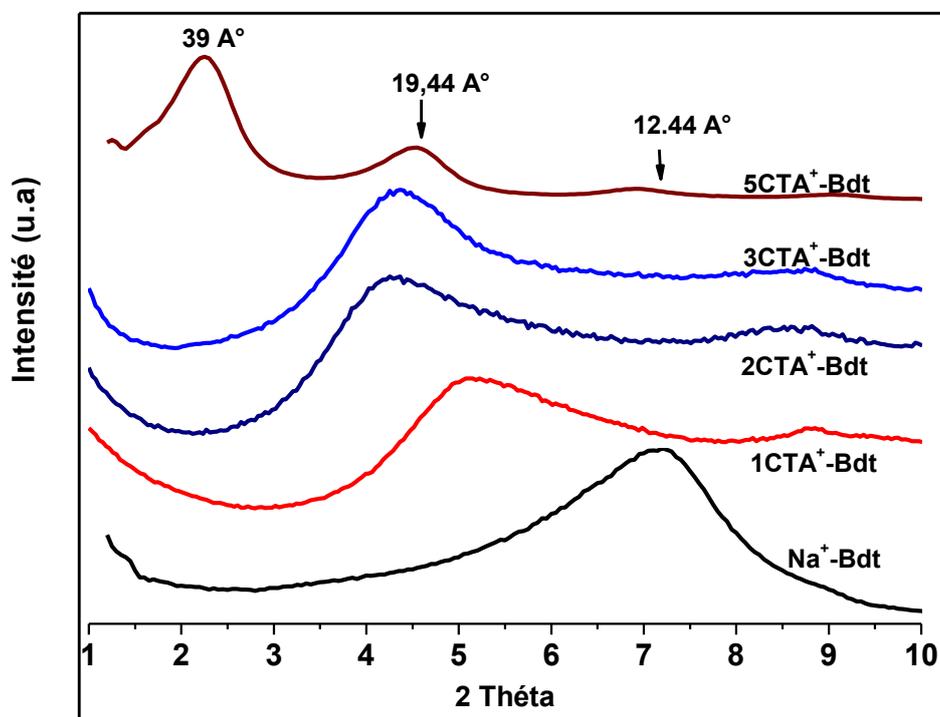


Figure IV-20: Superposition des diffractogrammes de la beidellite (Na^+ -Bdt) modifié avec différentes quantités de CTAB, exprimées en fonction du CEC du phyllosilicate ($xCTA^+$ -Bdt).

ailleurs, l'échantillon modifié avec 5 CEC de CTAB s'en distingue en présentant deux réflexions aux positions angulaires de l'ordre de $4,5$ et $2,2^\circ$ auxquelles correspondent des distances basales de l'ordre de $19,6$ et 39 \AA respectivement. Ces différents résultats confirment sans ambiguïté le succès de l'intercalation des alkylammoniums dans les espaces interfoliaires de la beidellite dont la densité de tassement augmente en causant leur expansion, qui est d'autant plus importante que la quantité du CTAB, utilisée dans la procédure de modification du phyllosilicate, est élevée. Pour pouvoir s'accommoder avec les espaces interfeuillets confinés de la beidellite, les espèces d'alkylammoniums adoptent différentes conformations en fonction de leur densité de tassement. En effet, comme expliqué ci-dessus, la distance basale d'environ $17,3 \text{ \AA}$ observée pour l'échantillon modifié avec 1CEC indique que les alkylammoniums forment une bicouche. Par ailleurs, dans les échantillons modifiés par 2 et 3 CEC exhibant une distance basale de l'ordre de $20,5 \text{ \AA}$, les alkylammoniums s'organisent en une structure de type monomoléculaire paraffine dont l'angle d'inclinaison, calculé à l'aide de la relation IV-2, est aux alentours de 27° . Dans

l'échantillon modifié avec 5 CEC de CTAB, la première distance basale d'environ 19,6 Å indique que les alkylammoniums s'organisent au sein de certains espaces interfoliaires de la beidellite sous forme de couches pseudotrimoléculaires. En revanche, la deuxième distance basale observée pour cet échantillon aux alentours de 39 Å dénote que les alkylammoniums adoptent une structure bimoléculaire de type paraffine comme l'illustre la figure IV-21. L'angle d'inclinaison α' dans cette structure a été déterminé selon la relation IV-3 [22]:

$$\alpha' = \sin^{-1}(\Delta d/2l) \quad (\text{IV-3})$$

avec Δd désigne la distance basale du minéral argileux organomodifié et l la longueur de la chaîne alkyl du surfactant CTA⁺.

Le calcul de α' indique que les chaînes alkyl bimoléculaires s'orientent d'un angle 37° par rapport aux surfaces basales de la beidellite. Comme l'angle d'orientation des chaînes alkyl dans une structure paraffine augmente avec la densité de charges des feuilletts du minéral argileux en général [16, 18, 19], on en déduit que la valeur ainsi calculée est de même ordre de grandeur que celle reportée généralement pour les smectites. Néanmoins, la valeur d'inclinaison trouvée dans notre cas est largement moins élevée que celles aux alentours de 59,2 et 69,2° reportées par Wang et col [22] dans le cas de la vermiculite modifiée par CTAB dans une solution à haute température (hot solution) ou par broyage à billes (ball milling) respectivement. Cette différence est due au fait que la densité de charge (σ_0) trouvée ci-dessus d'environ 0,24 C.m⁻² pour la beidellite est inférieure à celle caractéristique de la vermiculite.

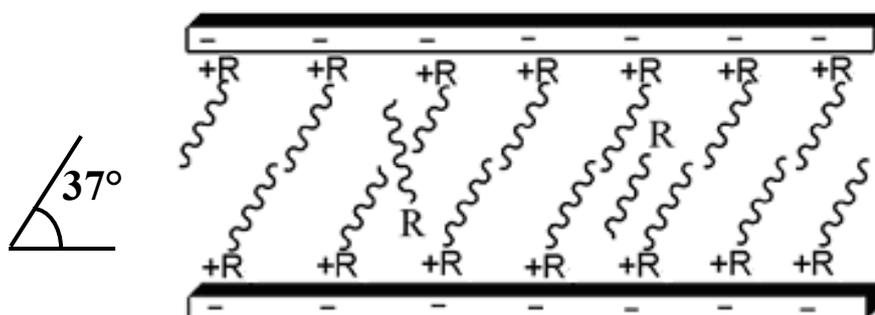


Figure IV-21: Arrangement en structure bimoléculaire paraffine du CTAB au sein des espaces interfoliaires de la beidellite

Les pics de diffraction, observés dans la figure IV-20, sont larges, ce qui indique que les différents échantillons de beidellite organomodifiés se présentent vraisemblablement sous

forme de systèmes multiphasés au sein desquels existent des feuillets de beidellite intercalés d'une manière régulière et d'autres au hasard [20, 24].

b) Microscope électronique à transmission MET

Les caractérisations au MET, effectuées sur l'échantillon de beidellite modifié avec une quantité de CTAB équivalente à 5 fois la CEC du minéral argileux, sont reportées dans la figure IV-22. Elles confirment parfaitement les résultats de la diffraction des rayons X (Figure IV-20) dans la mesure où elles révèlent l'existence de feuillets expansés à une distance basale d'environ 39 Å identique à celle déterminée par la DRX. Toutefois, on note également la

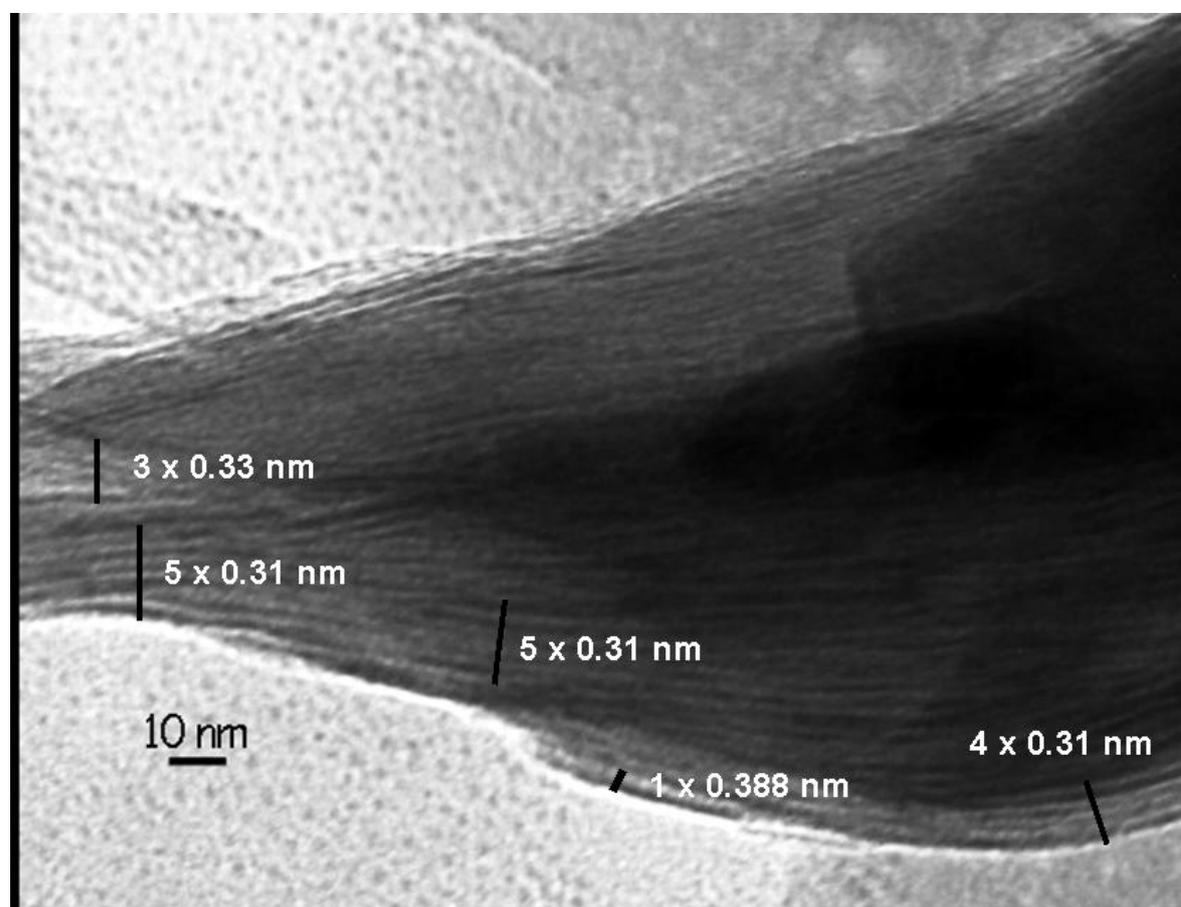


Figure IV-22: Micrographie MET de l'échantillon 5CTA⁺-Bdt montrant une hétérogénéité dans l'expansion des feuillets de la beidellite à l'issue de la modification par 5CEC de CTAB

présence de feuillets présentant des distances interfeuillets de l'ordre de 31 et 33 Å. Compte-tenu du profil large des réflexions basales observées par la DRX, on peut admettre qu'elles peuvent se résoudre en une série de réflexions basales élémentaires susceptibles de

correspondre à ces distances basales observées par MET. En effet, les distances basales déterminées à partir de la DRX sont une moyenne de plusieurs distances basales. En revanche, les observations au MET permettent de visualiser individuellement les distances basales et la possibilité de déterminer séparément la valeur de chaque distance interfeuillet.

c) Spectroscopie Infrarouge

La superposition des spectres IR des différents beidellites organomodifiées par le CTAB (Figure IV-23) montre la présence de bandes d'absorption additionnelles à 2924 et 2853 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH. Les bandes de déformation correspondantes sont nettement visibles aux fréquences 1490 et 1470 cm^{-1} . L'intensité de ces bandes augmente au fur et à mesure que la concentration du

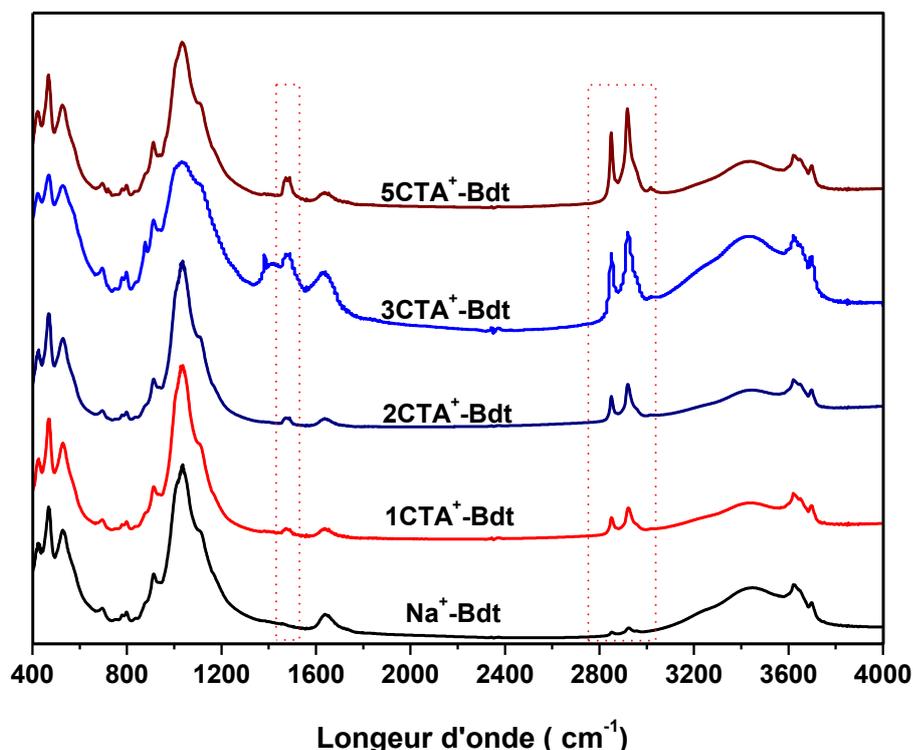


Figure IV-23: Superposition des spectres d'infrarouge de la beidellite (Na^+ -Bdt) modifié avec différentes quantités de CTAB, exprimées en fonction du CEC du phyllosilicate ($xCTA^+$ -Bdt).

surfactant CTAB est élevée. Par ailleurs, il importe de noter que l'augmentation des intensités des bandes de CH s'accompagne de la diminution des intensités des bandes (3430 et 1640 cm^{-1}) caractéristiques de l'eau. L'ensemble de ces résultats confirme ceux de DRX en

prouvant que la modification de la beidellite par le tensioactif a été achevée avec succès. Les échantillons qui en sont issus manifestent un caractère organophile contrairement à la beidellite de départ qui est hydrophile. La quantité du surfactant adsorbée sur la beidellite est d'autant plus importante que la quantité initiale du tensioactif mise en contact avec la dispersion de beidellite est élevée.

d) Analyse thermique ATD/ATG

Les résultats de DRX et d'IR sont parfaitement confirmés par l'analyse thermique. En effet, les thermogrammes TG-ATD (Figure IV-24), enregistrés sur les différents échantillons

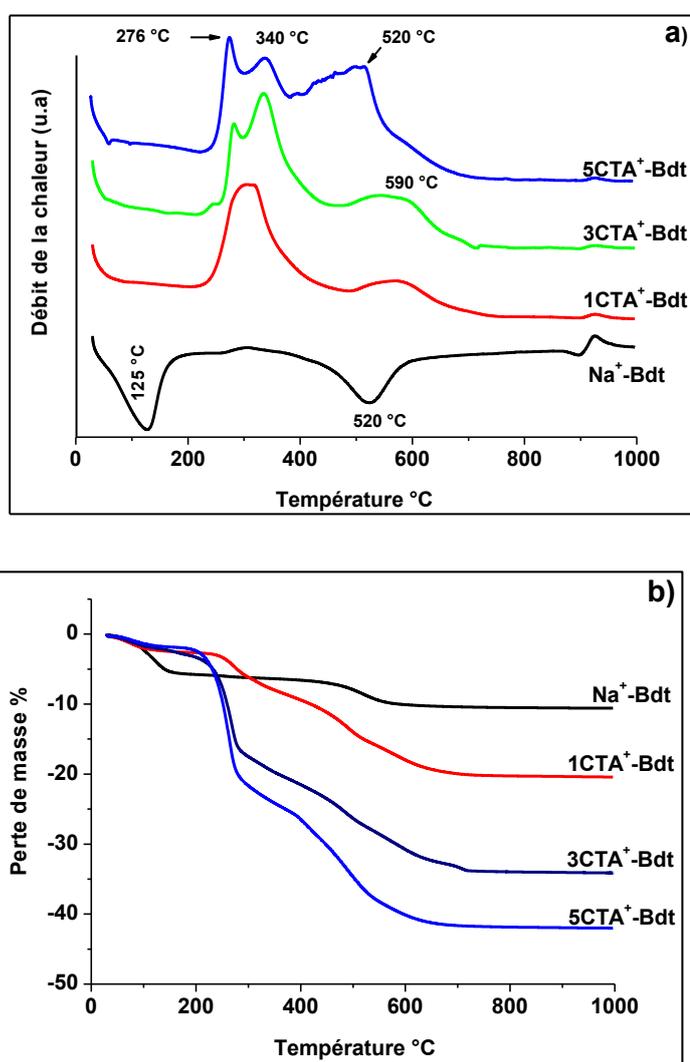


Figure IV-24: Superposition des thermogrammes de a) ATD et b) TG de la beidellite avant (Na^+ -Bdt) et après modifications avec des quantités de CTAB équivalentes à 3CEC ($3CTA^+$ -Bdt) et 5 CEC ($5CTA^+$ -Bdt).

de beidellite modifiés par des quantités croissantes de CTAB, révèlent la présence d'effets exothermiques additionnels, par comparaison aux thermogrammes de la beidellite de départ, s'étendant sur l'intervalle de température [200 - 750°C]. Ces effets exothermiques, dont les allures apparaissent de plus en plus complexes au fur et à mesure que la quantité de CTAB utilisée croît, s'accompagnent de pertes de masses d'autant plus importantes que la quantité de CTAB est élevée. Ces effets exothermiques correspondent à la décomposition des constituants organiques CTA⁺/CTAB intercalés dans les espaces interfoliaires de la beidellite [25]. En effet, les pertes de masses déterminées à partir des thermogrammes des échantillons de beidellite modifiés avec des quantités équivalentes à 1, 3 et 5 fois la CEC du phyllosilicate, sont d'environ 14, 28 et 37 % respectivement. Ces pertes de masses sont de même ordre de grandeur que celles déterminées théoriquement à partir de la relation IV-4 [22] comme le montre le tableau IV-1:

$$Q_{CTA^+} = \left[\frac{(xCEC \times M_{CTA^+} \times 10^{-3})}{(xCEC \times M_{CTA^+} \times 10^{-3} + 100)} \right] \times 100\% \quad (IV-4)$$

Où Q_{CTA^+} désigne le pourcentage en poids théorique, x CEC désigne le nombre de fois de CEC de CTAB utilisé lors de la modification organophile et M_{CTA^+} la masse molaire de l'alkylammonium CTA⁺.

Tableau IV-1: Pertes de masse expérimentales et théoriques du CTAB dans les différents échantillons de beidellite modifiés par des quantités différentes de CTAB

	Perte organique expérimentale (% pds)	Perte organique théorique (% pds)
1 CEC	14	14.16
3 CEC	28	33
5 CEC	37	45.2

IV-3-1-2 Nanocomposite TiO₂-beidellite (xCTA⁺-Bdt-Ti-T)

Les échantillons de beidellite organophiles étudiés ci-dessus ont par la suite été faits réagir avec l'isopropoxyde de titane pour donner lieu à des échantillons fonctionnalisés précurseurs xCTA⁺-Bdt-Ti dans lesquels les gels formés sont composés d'espèces condensées d'hydroxo-oxo de Ti. Les traitements thermiques subséquents les transforment en oxyde de

Ti (xCTA⁺-Bdt-Ti-T). Les matériaux nanocomposites beidellite-TiO₂ ainsi développés ont fait l'objet de différentes caractérisations que nous présentons ci-après.

IV-3-1-2-1 Analyse thermique ATD/TG

Les allures des thermogrammes TG-ATD, enregistrés sur les échantillons fonctionnalisés précurseurs, obtenus à partir des différentes beidellites rendues organophiles par mélange avec différentes quantités de CTAB, ne présentent pas de différences significatives. La figure IV-25 représente la superposition des thermogrammes typiques obtenus pour l'échantillon préparé à partir de la beidellite organomodifiée avec une quantité de CTAB équivalente à 3 CEC du silicate. Nous observons comme dans le cas de la beidellite organomodifiée (3CTA⁺-Bdt), la présence dans le thermogramme ATD de l'échantillon fonctionnalisé précurseur (3CTA⁺-Bdt-Ti) (Figure IV-25a) du pic exothermique à environ 280 °C correspondant à la décomposition des constituants organiques, en l'occurrence les alkylammoniums (CTA⁺) mais également des ligands d'isopropoxy introduits dans le milieu réactionnel par le précurseur de Ti. Un effet exothermique supplémentaire, observé aux environ de 435 °C exclusivement dans l'échantillon fonctionnalisé précurseur (3CTA⁺-Bdt-Ti), correspond vraisemblablement à la cristallisation du gel d'hydroxo-oxo de Ti en oxyde TiO₂. La perte de masse totale, déterminée à partir du thermogramme TG de l'échantillon fonctionnalisé précurseur (3CTA⁺-Bdt-Ti) est de l'ordre de 30%, imputable à la décomposition, en plus des alkylammoniums CTA⁺, des espèces d'isopropoxy introduites par le précurseur de Ti dans l'échantillon fonctionnalisé précurseur.

IV-3-1-2-2 Spectroscopie Infrarouge

La figure IV-26 représente la superposition des spectres enregistrés sur les différents échantillons de nanocomposites TiO₂-beidellite obtenus par traitement thermique à 600 °C des échantillons précurseurs fonctionnalisés, qui à leurs tours sont élaborés à partir de beidellite préalablement organomodifiée par des quantités différentes équivalentes à x CEC de surfactant CTAB (avec $0 \leq x \leq 5$). L'ensemble de ces spectres exhibe pratiquement presque la même allure que celle du spectre de TiO₂ seul mais diffère considérablement de celle du spectre observé pour la beidellite originale. En effet, on note la présence d'une large

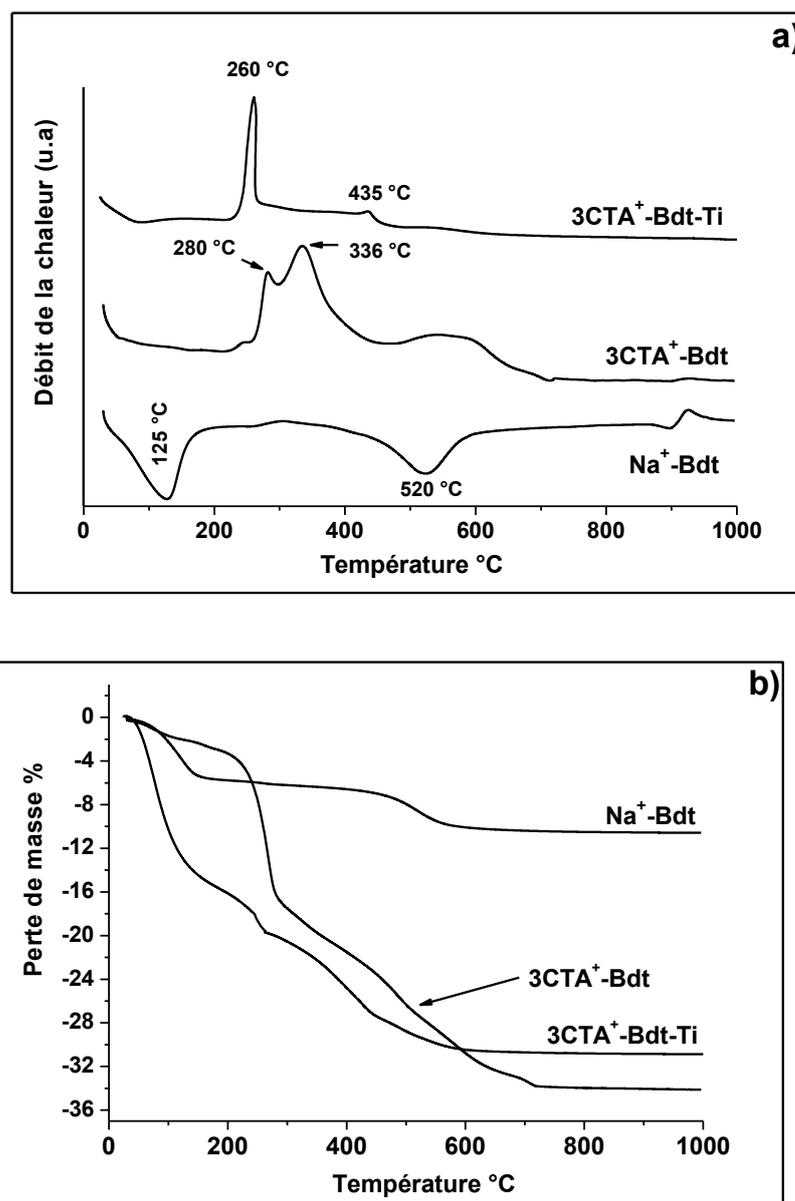


Figure IV-25: Superposition des thermogrammes de a) ATD et b) TG de la beidellite avant (Na^+ -Bdt) et après modification organophile avec 3CEC de CTAB ($3CTA^+$ -Bdt) et fonctionnalisation par le précurseur de Ti ($3CTA^+$ -Bdt-Ti).

bande à environ 3424 cm^{-1} et une autre aux alentours de 1634 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation et de déformation respectivement des groupes hydroxyles sur les nanoparticules de TiO_2 [26, 27]. De même, on détecte une large bande s'étendant entre 400 et 800 cm^{-1} qui est vraisemblablement attribuée aux vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti dans la structure de TiO_2 [26, 27]. Par ailleurs, la bande à 1034 cm^{-1} , observée dans les différents échantillons à base de TiO_2 -beidellite mais qui n'existe pas dans le spectre de TiO_2

seul, correspond vraisemblablement aux vibrations des liaisons Si-O de la charpente de la beidellite. Ces résultats mettent fortement en évidence que les feuillets de beidellite sont revêtus de particules de TiO_2 qui, par effet d'écran, occultent les autres bandes d'absorption IR du phyllosilicate sous jacent.

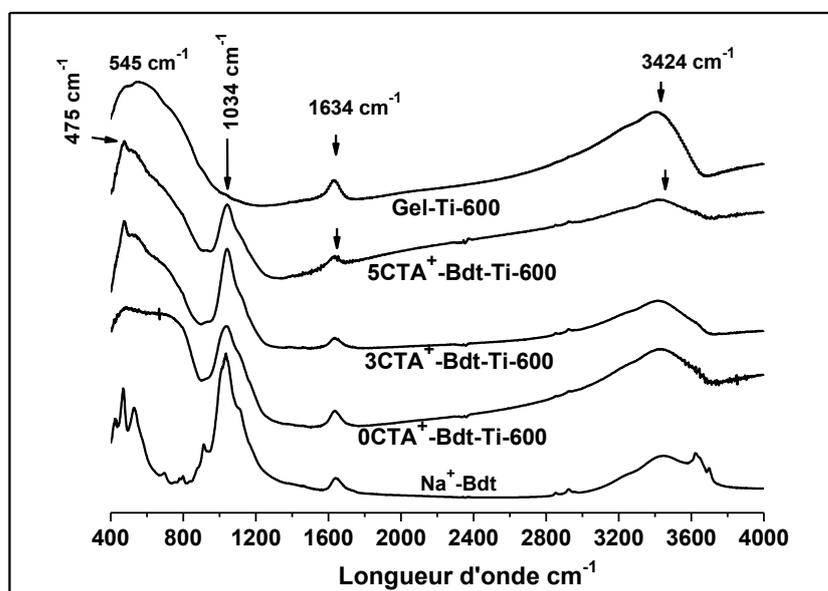
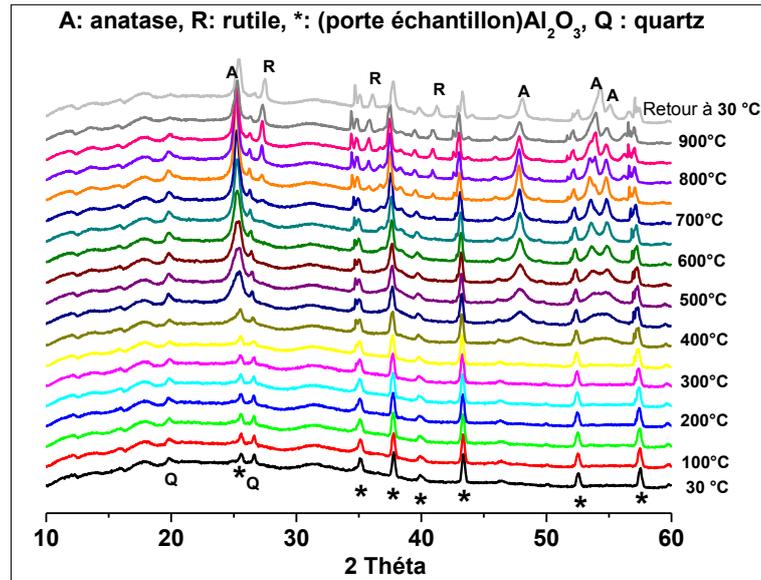


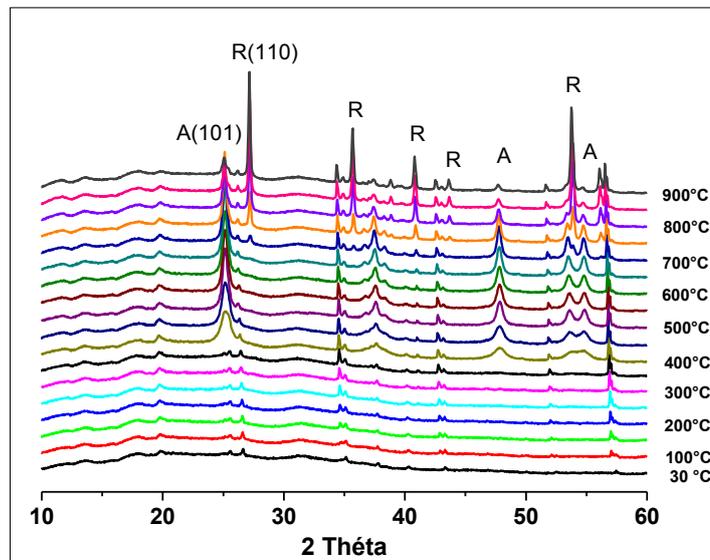
Figure IV-26: Superposition des spectres d'infrarouge des échantillons de la beidellite (Na^+ -Bdt,) des différents nanocomposites TiO_2 -Bdt et TiO_2 seul développés par recuit à 600 °C.

IV-3-1-2-3 Diffraction des rayons X à température programmable

Les diffractogrammes enregistrés in-situ en fonction de la température sur les échantillons fonctionnalisés précurseurs $3CTA^+$ -Bdt-Ti et $5CTA^+$ -Bdt-Ti, élaborés à partir de beidellite organomodifiée par des quantités de CTAB équivalentes à 3 et 5 CEC respectivement, sont donnés dans la figure IV-27. Nous remarquons dans les deux cas le début de cristallisation du gel d'espèces hydroxo-oxo de titane en anatase à partir d'environ 400 °C, comme le confirme également l'analyse thermique (Figure IV-25), qui reste stable jusqu'à 900 °C. Toutefois, il importe de noter que la transformation de l'anatase en rutile survient à 700 et 750 °C pour les échantillons $5CTA^+$ -Bdt-Ti et $3CTA^+$ -Bdt-Ti respectivement. De plus, cette transformation semble prendre plus d'ampleur dans l'échantillon $5CTA^+$ -Bdt-Ti par rapport à l'échantillon $3CTA^+$ -Bdt-Ti comme en témoigne clairement la comparaison des intensités des réflexions du rutile dans les deux échantillons.



a)



b)

Figure IV-27: Diffractogrammes enregistrés in-situ en fonction de la température des échantillons précurseurs de beidellite fonctionnalisée par le précurseur de Ti préalablement modifiés par des quantités équivalentes à a) 3CEC ($3CTA^+$ -Bdt) et b) 5CEC ($3CTA^+$ -Bdt) de CTAB

Par ailleurs, les pics caractéristiques de la beidellite ne sont pas nettement visibles dans ces diffractogrammes. Ils sont occultés en raison vraisemblablement de l'atténuation de leurs

intensités par le fait que les feuillets de beidellite sont couverts de particules cristallines de TiO₂, comme il sera démontré ci-dessous par MET. Toutefois, le diffractogramme enregistré à la température ambiante sur l'échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti recuit à 600 °C (Figure IV-28) confirme parfaitement la coexistence de la beidellite et de l'anatase, comme en témoigne l'observation de leurs réflexions basales respectives en plus de celles des impuretés résiduelles du quartz.

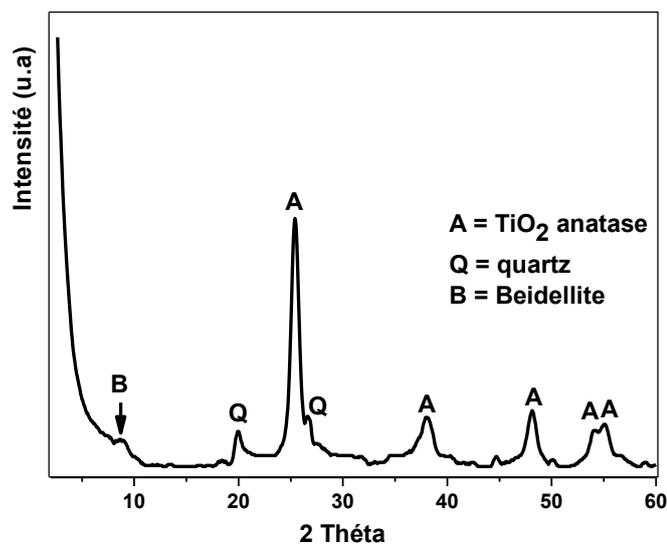


Figure IV-28: Diffractogramme enregistré à la température ambiante de l'échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti-600 recuit sous air à 600 °C.

En guise de comparaison, la figure IV-29 reporte la superposition des diffractogrammes enregistrés in-situ en fonction de la température sur le xérogel de TiO₂, préparé en absence du minéral argileux. Il importe de constater que le xérogel de TiO₂ exempt de la beidellite révèle la présence, à l'état brut d'élaboration (diffractogramme à 30°C (Figure IV-29), des pics aux distances réticulaires 3,51; 2,37; 1,89 et 1,68 Å correspondant à l'anatase. Ces pics paraissent larges, ce qui indique que l'anatase ainsi formée est nanocristalline. Au fur et à mesure que la température augmente, la cristallinité de l'anatase s'améliore comme en témoignent l'augmentation de l'intensité et la réduction de la largeur à mi-hauteur de ses pics de diffractions (Figure IV-29). Toutefois, il importe de souligner que, contrairement à l'échantillon précurseur de beidellite fonctionnalisé (3CTA⁺-Bdt-Ti), le début de la transformation de l'anatase en rutile survient à une température relativement plus faible, autour de 600 ° C, comme en témoigne l'observation à cette température de petits pics

correspondant au rutile (Figure IV-29, diagramme à 600°C). Cette transition de phases de TiO_2 dans le xérogel, formé en absence de la beidelliite, est totale au-delà de 650 ° C comme le prouvent la disparition des pics relatifs à l'anatase et l'observation exclusive des raies correspondant au rutile (Figure IV-29). Ces résultats permettent d'ores et déjà de déduire que l'anatase développée sur les feuillets de beidellite demeure remarquablement stable jusqu'à 900°C par rapport à celle de TiO_2 développé à partir du xérogel exempt du minéral argileux.

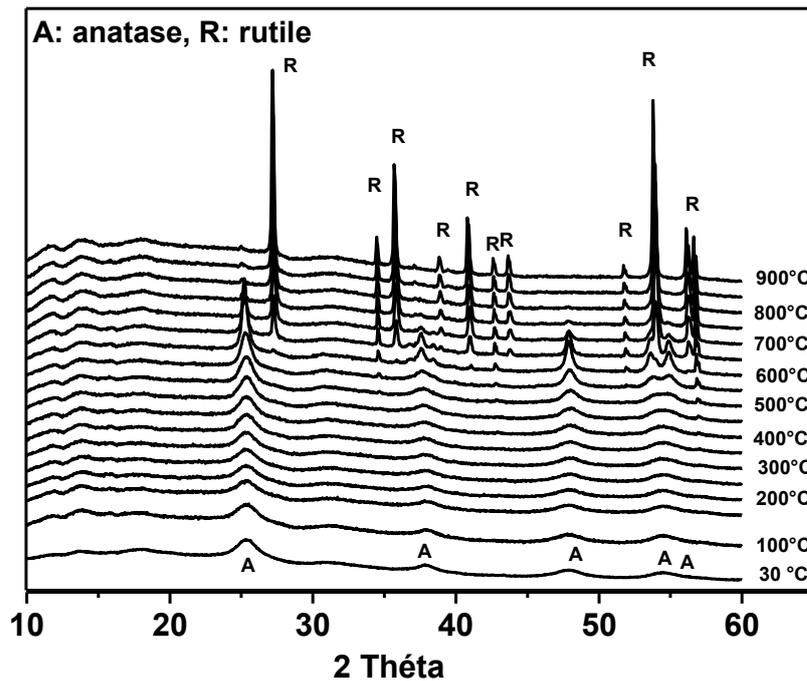


Figure IV-29: Diagrammes de diffraction des RX enregistrés in situ en fonction de la température sous air d'un échantillon xérogel de Ti pur en fonction de la température de recuit dans l'intervalle 30-900 °C montrant la transformation de l'anatase (A) en rutile R à environ 600 °C.

IV-3-1-2-4 Détermination de la taille des cristallites

Les tailles des cristallites de l'anatase et du rutile, formés aussi bien dans les échantillons de nanocomposites beidellite- TiO_2 préparés à partir d'argiles organomodifiées par des quantités de CTAB équivalentes à 3 ou 5 CEC que dans l'échantillon de TiO_2 élaboré en absence du minéral argileux, ont été déterminées à partir des largeurs à mi-hauteurs des réflexions principales (101) anatase et (110) rutile respectivement. La figure IV-30 représente

la superposition des différentes courbes d'évolution de la taille des cristallites des deux phases de TiO₂ ainsi obtenues en fonction de la température du recuit. Nous remarquons que l'anatase, lorsqu'elle est observée à 400 °C, présente une taille des cristallites d'environ 6,5 et 10 nm pour les échantillons 3CTA⁺-Bdt-Ti et 5CTA⁺-Bdt-Ti respectivement. Au fur et à mesure que la température du recuit augmente, la taille des cristallites d'anatase augmente faiblement dans les échantillons 3CTA⁺-Bdt-Ti et 5CTA⁺-Bdt-Ti pour atteindre vers 800 °C des valeurs de l'ordre de 22 et 34 nm respectivement. Dans tous les cas, il importe de noter que la taille des cristallites de l'anatase dans l'échantillon 5CTA⁺-Bdt-Ti demeure plus élevée que celle déterminée dans l'échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti dans tout l'intervalle de température de recuit [400 - 900 °C]. Dans l'échantillon de TiO₂ élaboré en absence du minéral argileux, on constate que l'anatase, détectée dans le xérogel brut d'élaboration, présente une taille des cristallites initiale d'environ 5 nm qui croît lentement pour atteindre une valeur de l'ordre de 10 nm à 550 °C. Au delà de cette température, les cristallites de l'anatase dans TiO₂ exempt de beidellite connaissent une forte croissance dont la taille atteint une valeur d'environ 28 nm aux alentours de 700 °C. A partir de cette température, l'anatase disparaît, contrairement au TiO₂ développé en présence de beidellite organomodifiée, pour se transformer complètement en rutile dont la taille croît considérablement d'une valeur d'à peu près 38 nm initialement observée à 650 °C lors de son apparition à environ 128 nm à 900°C. Par ailleurs, il est important de souligner que l'allure d'évolution de la taille des cristallites du rutile, manifestée par l'échantillon 5CTA⁺-Bdt-Ti, est quasiment similaire à celle de TiO₂ exempt de beidellite. En effet, les cristallites du rutile formé dans l'échantillon 5CTA⁺-Bdt-Ti présentent une taille d'environ 45 nm à la température de leur apparition (\approx 700 °C) qui croît fortement pour atteindre une valeur de 121 nm à peu près vers 900 °C. En revanche, le rutile, quand il apparaît dans l'échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti vers 700°C, présente une taille des cristallites relativement plus faible d'environ 27 nm qui connaît une augmentation relativement plus lente en fonction de la température du recuit pour atteindre une valeur d'à peu près 45 nm à 900°C. L'ensemble de ces résultats démontre qu'en somme l'anatase développée sur les particules de beidellite préalablement organomodifiée demeure extraordinairement stable jusqu'à 900 °C, contrairement à celle obtenue en absence du minéral argileux. De même, la taille des cristallites de l'anatase développée sur les particules de la beidellite organomodifiée dépend de la quantité du surfactant utilisée lors de la modification organophile préalable du phyllosilicate. En effet, une quantité équivalente à 3 CEC du tensioactif CTAB semble être la

plus optimale pour obtenir le développement d'une anatase stable et dotée de tailles de cristallites les plus faibles.

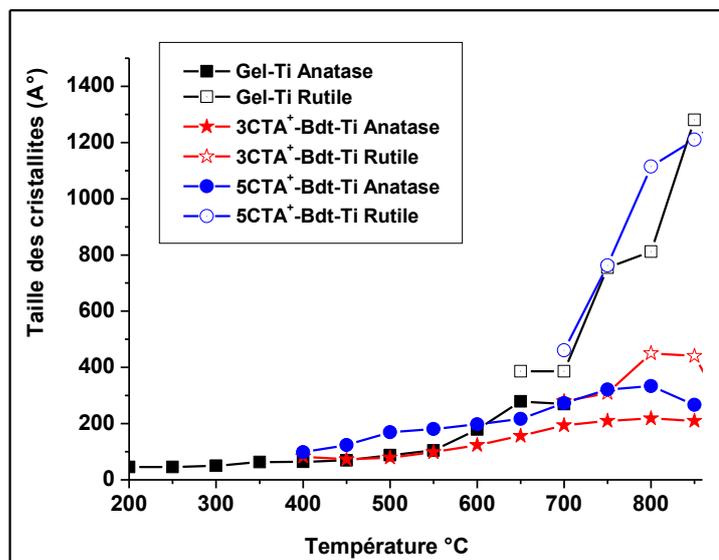


Figure IV-30: Superposition des courbes d'évolutions de la taille des cristallites de TiO_2 anatase et rutile du xérogel et des échantillons de la beidellite fonctionnalisés préalablement organomodifiées par des quantités équivalentes à 3 et 5 CEC de CTAB.

IV-3-1-2-5 Microscope électronique à transmission MET

La figure IV-31 reportent les types de micrographies obtenues sur les échantillons de nanocomposites TiO_2 /beidellite obtenus par recuit à $600^\circ C$ des échantillons précurseurs fonctionnalisés, élaborés à leurs tours à partir de beidellite non organomodifiée (échantillon 0 CTA^+ -Bdt-Ti-600) ou de beidellite préalablement modifiée par des quantités respectives de surfactant CTAB équivalentes à 3 et 5 CEC et traités à $600^\circ C$ (échantillons 3 CTA^+ -Bdt-Ti-600 et 5 CTA^+ -Bdt-Ti-600 respectivement). Ces observations au MET confirment parfaitement les résultats issus de l'analyse par diffraction des rayons X. En effet, nous remarquons pour les trois échantillons la couverture des feuillets de beidellite par des nanoparticules dont les compositions chimiques, déterminées par l'analyse EDX et consignées dans les tableaux IV-2 et IV-3, révèlent la présence de Ti en plus des éléments Si, Al, Mg et Fe caractéristiques de la beidellite. Ainsi et comme le démontre clairement la diffraction des rayons X (Figures IV-27 et IV-28), les nanoparticules immobilisées sur la beidellite dans les trois échantillons correspondent vraisemblablement à l'anatase. Toutefois, il importe de noter que la microstructure des dépôts d'anatase apparait différente selon que la beidellite ait été au préalable modifiée par le surfactant CTAB ou non ainsi qu'en fonction de

la quantité de CTAB utilisée dans la procédure de modification. En effet, le dépôt d'anatase, développé sur les particules de beidellite modifiée par une quantité équivalente à 5 CEC de CTAB, paraît très épais organisé sous forme d'agrégats très poreux de nanoparticules de taille moyenne d'environ 25 nm (Figure IV-31A). En revanche, le film d'anatase, développé sur les feuillets de beidellite préalablement modifiée par une quantité de CTAB équivalente à 3 CEC, paraît relativement plus mince et exhibe une microstructure prédominée par une distribution homogène, intègre et compacte de nanoparticules d'anatase très fines et monodisperses dont la taille moyenne est d'environ 12 nm (Figure IV-31B). Les résultats d'analyse EDX (tableau IV-2), obtenus à partir de cet échantillon, montrent l'absence vraisemblable de toute agrégation de nanoparticules de TiO₂ comme en témoigne la détection simultanée dans les différentes zones analysées de Ti en coexistence avec les éléments Si, Al, Mg et Fe de la beidellite. Comme suggéré par plusieurs auteurs [28,29], ces résultats dénotent que la modification préalable du minéral argileux par le surfactant CTAB est primordiale dans la mesure où elle offre un environnement organophile propice à l'hydrolyse et la condensation contrôlée du précurseur organométallique de Ti, comme l'illustre le schéma de la figure IV-32. A l'issue du traitement thermique à 600 °C, le tensioactif CTAB, jouant le rôle d'agent directeur (template en terme anglosaxon) dans cette procédure colloïdale de synthèse, est finalement éliminé par pyrolyse permettant aux nanoparticules de TiO₂ anatase de se former et de s'ancrer aux feuillets vraisemblablement exfoliés de la beidellite. La quantité limite de CTAB s'avérant optimale est d'environ 3 CEC. Au-delà de cette quantité, en l'occurrence pour une teneur équivalente à 5 CEC, la pyrolyse totale du tensioactif semble ne pas avoir pu être achevée et la microstructure de l'anatase, développée dans ce cas, paraît par conséquent poreuse avec des nanoparticules de tailles relativement plus grosses, comme le confirme également l'évolution ci-dessus des tailles des cristallites déterminées à partir des largeurs à mi-hauteur des raies à l'aide de la relation de Scherrer. Par ailleurs, la figure IV-31C révèle à priori la possibilité d'immobilisation des particules de TiO₂ sur des feuillets de beidellite hydrophile, même sans avoir nécessairement recours à sa modification organophile préalable (échantillon OCTA⁺-Bdt-Ti-600), comme le recommandent plusieurs auteurs [28, 29]. La microstructure du dépôt d'anatase développé dans ce cas sur les feuillets de beidellite est hétérogène et caractérisée par l'observation au sein d'une même particule ainsi que d'une particule à l'autre du minéral argileux de zones paraissant couvertes d'une couche diffuse de nanoparticules de TiO₂ alors que d'autres en sont exemptes (Figure IV-C-a); Ceci est en accord avec les résultats issus de l'analyse

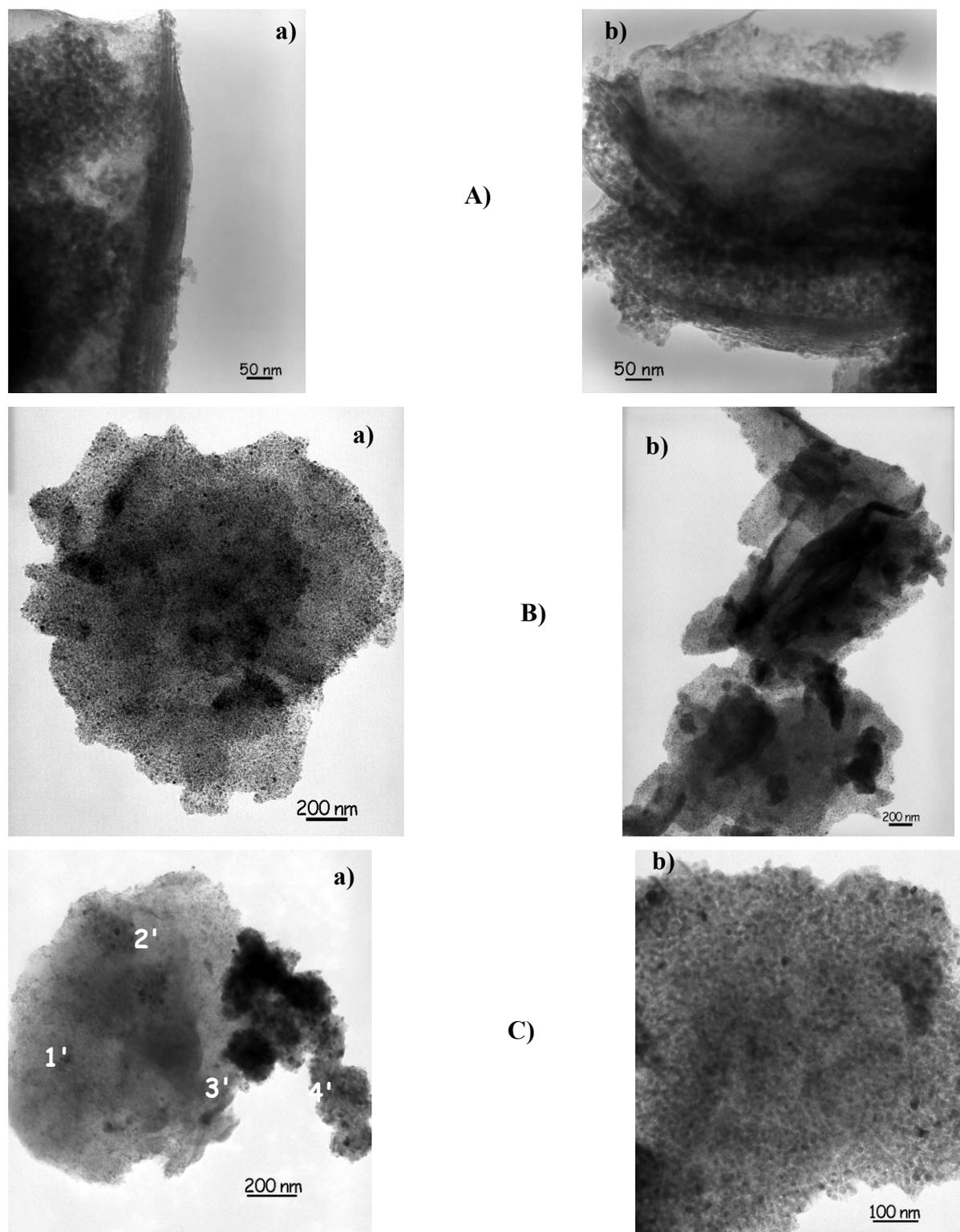


Figure IV-31: Micrographies obtenues lors des observations au MET des échantillons nanocomposites TiO_2 -beidellite développés par recuit à $600^\circ C$ des échantillons précurseurs fonctionnalisés par le précurseur de Ti: A) $5CTA^+$ -Bdt-Ti-600, B) $3CTA^+$ -Bdt-Ti-600 et C) $0CTA^+$ -Bdt-Ti-600.

ponctuelle EDX reportés dans le tableau IV-3. Par ailleurs, le film de nanoparticules de TiO₂ qui recouvre entièrement certaines particules exhibe une microstructure quasi-similaire à celle développée sur l'échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti-600, mais elle demeure tout de même relativement plus poreuse et les nanoparticules d'anatase présentent de plus une taille moyenne plus importante atteignant 15 nm (Figure IV-31C). En comparant les microstructures des dépôts d'anatase immobilisés sur les particules de beidellite dans les trois échantillons différents de nanocomposites TiO₂-beidellite, on en déduit que la microstructure la plus optimale est obtenue lors de la modification organophile de la beidellite avec une quantité de CTAB équivalente à 3 CEC, suivie de celle de beidellite non préalablement modifiée et enfin avec 5 CEC.

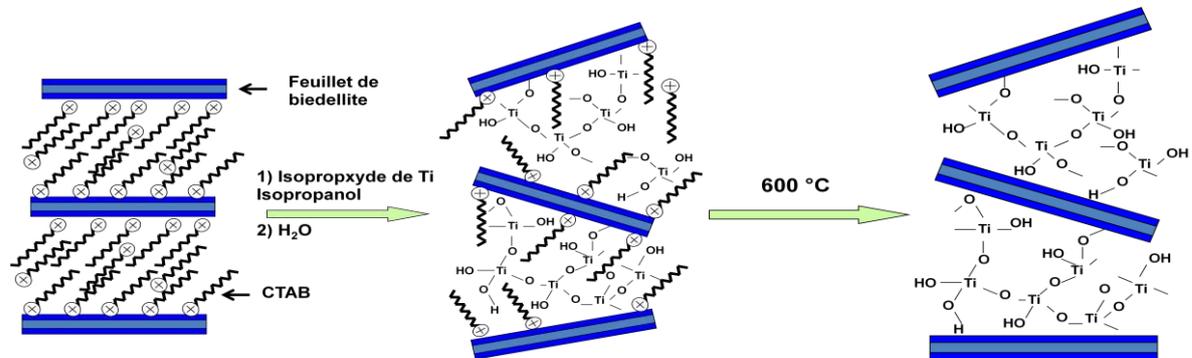


Figure IV-32: Schéma expliquant l'hydrolyse et la condensation du précurseur de Ti en milieu organophile offert par les espaces interfoliaires de la beidellite préalablement modifiée par le surfactant CTAB (adapté de la référence [26]).

IV-3-1-2-6 Mesure de la surface spécifique BET

La figure IV-33 regroupe la superposition des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ enregistrées sur les échantillons nanocomposites TiO₂-beidellite développés en traitant à 600°C les échantillons précurseurs fonctionnalisés correspondants, qui diffèrent selon que la beidellite ait été préalablement modifiée par des quantités de CTAB équivalentes à 3 ou 5 CEC (échantillons 3CTA⁺-Bdt-Ti-600 ou 5CTA⁺-Bdt-Ti-600 respectivement) ou non (échantillon 0CTA⁺-Bdt-Ti-600). En guise de comparaison, sont reportées également les isothermes de la beidellite initiale et de TiO₂ préparé dans les mêmes conditions que le nanocomposite TiO₂-beidellite mais en absence du minéral argileux. Toutes ces isothermes

présentent en général une allure qui peut être considérée de type IV selon la classification de l'IUPAC. Toutefois, les hystérésis observées dans les isothermes des nanocomposites TiO₂-beidellite revêtent un caractère mixte de type H2/H4 combinant une partie de type H4 caractéristique de la beidellite pour des pressions relatives P/P_0 supérieures à 0,85 et une partie de type H2 caractéristique de l'oxyde TiO₂ pour des pressions relatives P/P_0 inférieures à 0,85. Les hystérésis observées pour les échantillons TiO₂-beidellite développés à partir de la beidellite non préalablement organomodifiée ou modifiées par 3 CEC de CTAB sont plutôt plus proches de celle de la beidellite initiale; ce qui indique la présence dans ces échantillons vraisemblablement du même type de pores que la beidellite. En revanche, le nanocomposite TiO₂-beidellite, élaboré à partir de la beidellite préalablement modifiée par une quantité équivalente à 5 CEC de CTAB, exhibe une hystérésis plutôt plus proche de TiO₂ seul, indiquant le développement dans cet échantillon nanocomposite une mésoporosité en intercommunication à l'image de celle caractérisant l'oxyde TiO₂ seul. Ces résultats sont parfaitement confirmés par les courbes de distributions des pores, déterminées à l'aide du modèle BJH. En effet, la figure IV-34 montre que la distribution des pores dans les échantillons TiO₂-beidellite développés à partir de la beidellite non organomodifiée (0 CTA⁺-Bdt-Ti-600) et de beidellite organomodifiée avec 3 CEC de CTAB (3CTA⁺-Bdt-Ti-600) est quasiment de même type que celle de la beidellite avec des pics centrés autour du même diamètre de pores (environ 4 nm) que celui observé dans la beidellite mais avec relativement de faibles intensités. En revanche, le nanocomposite TiO₂-beidellite, élaboré à la base de beidellite préalablement organomodifiée avec 5 CEC de CTAB, révèle une distribution comportant un petit pic centré autour d'un diamètre de pores d'environ 4 nm proche de celui observé pour la beidellite et d'un autre pic relativement plus intense centré autour d'un diamètre de pores (\approx 11 nm) quasiment de même ordre de grandeur que celui observé pour TiO₂ seul. L'ensemble de ces résultats concorde parfaitement bien avec les observations au MET ci-dessus (Figure IV-31), qui ont clairement montré le développement d'un film poreux d'agrégats de nanoparticules de TiO₂ dans l'échantillon 5CTA⁺-Bdt-Ti-600 d'une part et de dépôts minces et compacts de nanoparticules très fines et monodisperses de TiO₂ dans les échantillons 0CTA⁺-Bdt-Ti-600 et 3CTA⁺-Bdt-Ti-600. Les surfaces spécifiques des différents matériaux nanocomposites TiO₂-beidellite ainsi élaborés, déterminées à partir de leurs isothermes respectives dans l'intervalle de pression $0,05 < P/P_0 < 0,33$, ont été trouvée égales à environ 77, 91 et 82 m²/g pour les échantillons 0CTA⁺-Bdt -Ti-600, 3CTA⁺-Bdt-Ti-600 et 5CTA⁺-Bdt -Ti-600 respectivement. Ces valeurs sont peu différentes que celle

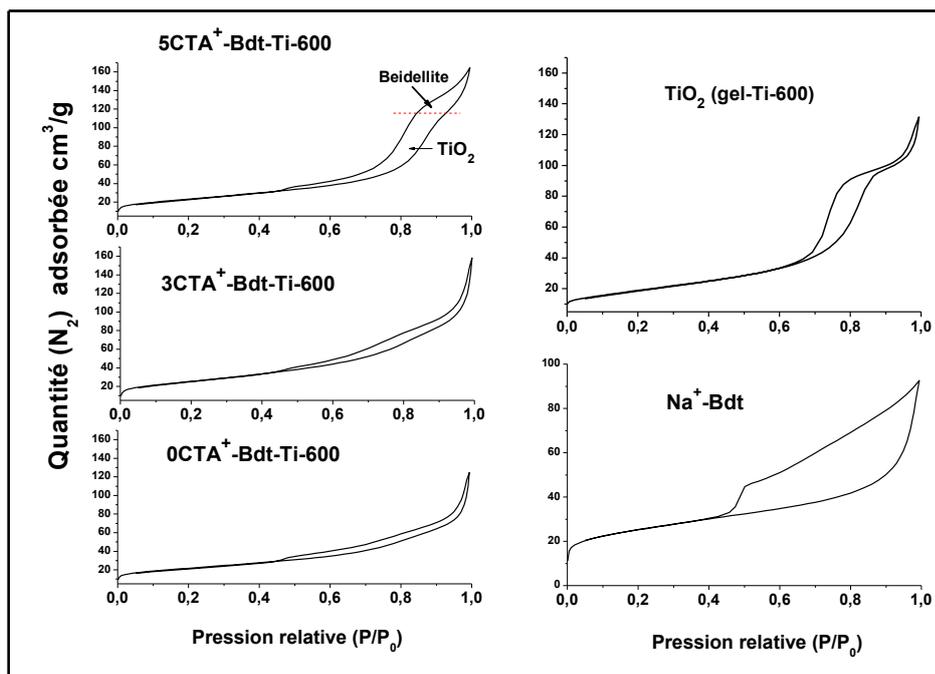


Figure IV-33: Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 des échantillons de la beidellite Na^+ -Bdt de TiO_2 seul et de TiO_2 -beidellite développés à partir de beidellite organomodifiée préalablement ($3CTA^+$ -Bdt-Ti-600 et $5CTA^+$ -Bdt-Ti-600) ou non ($0CTA^+$ -Bdt-Ti-600).

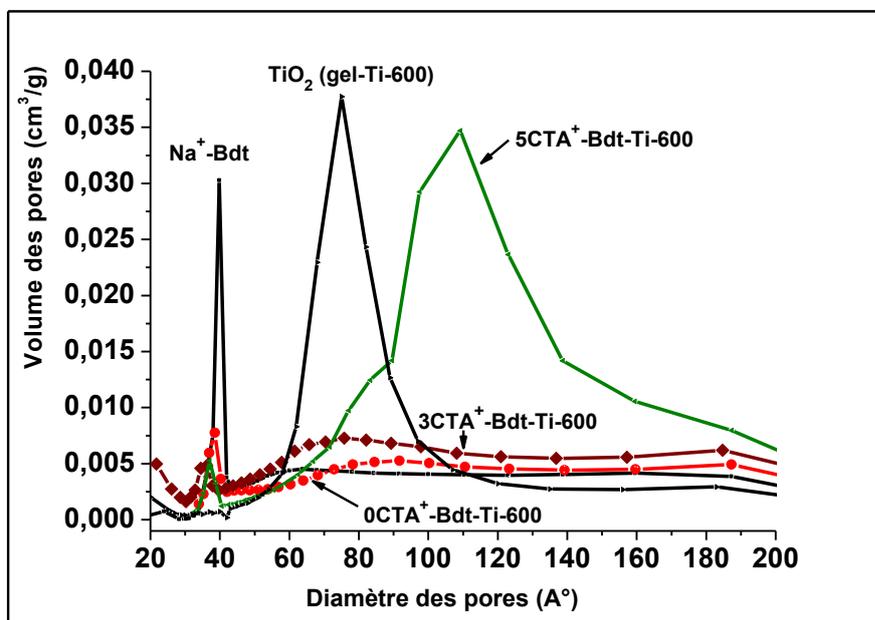


Figure IV-34: Distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons de la beidellite Na^+ -Bdt de TiO_2 seul et de TiO_2 -beidellite développés à partir de beidellite organomodifiée préalablement ($3CTA^+$ -Bdt-Ti-600 et $5CTA^+$ -Bdt-Ti-600) ou non ($0CTA^+$ -Bdt-Ti-600).

déterminée pour la beidellite ($\approx 86 \text{ m}^2/\text{g}$). Les volumes poreux totaux ont été trouvés d'environ 0,176; 0,243 et 0,258 cm^3/g qui demeurent largement supérieur que celui ($\approx 0,1457 \text{ cm}^3/\text{g}$) déterminé dans le cas de la beidellite.

IV-3-1-2-7 Mesure du potentiel d'écoulement

Le recouvrement de particules de beidellite par des films de nanoparticules de TiO_2 dans les différents échantillons ($0CTA^+$ -Bdt-Ti-600, $3CTA^+$ -Bdt-Ti-600 et $5CTA^+$ -Bdt-Ti-600) est également confirmé par le suivi de la variation du potentiel d'écoulement des dispersions de ces matériaux argileux en fonction du CTACl ajouté. En effet, la figure IV-35 révèle que la charge négative observée initialement dans ces échantillons nanocomposites TiO_2 -beidellite, comme dans le cas de la beidellite seule, se transforme rapidement en charge positive au-delà du point de charge nulle correspondant à l'ajout d'une très faible quantité ($\approx 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mmol}$) de CTACl. Cette observation indique vraisemblablement la présence de quelques particules de beidellite non revêtues de nanoparticules de TiO_2 . Au-delà de ce point de charge nulle, les dispersions des différents nanocomposites TiO_2 -beidellite présentent les mêmes courbes de variation du potentiel d'écoulement que le TiO_2 seul.

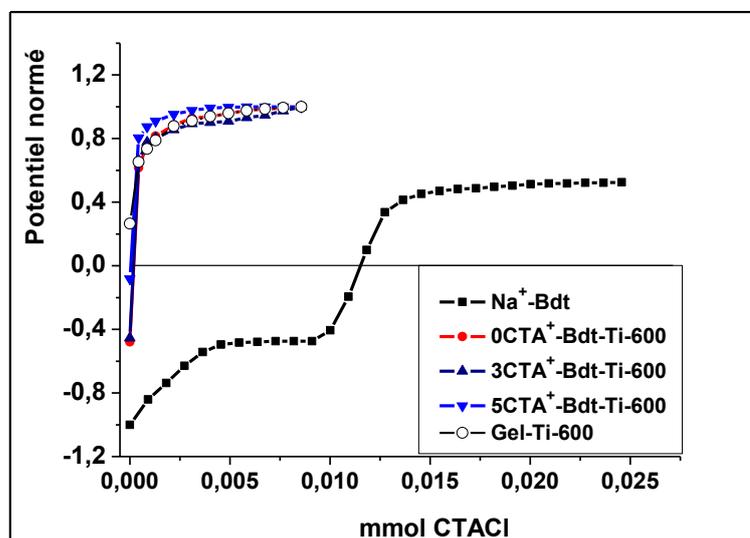


Figure IV-35: Variation du potentiel d'écoulement en fonction des quantités de CTACl ajoutées aux dispersions des échantillons de la beidellite Na^+ -Bdt de TiO_2 seul et de TiO_2 - beidellite développés à partir de beidellite organomodifiée préalablement ($3CTA^+$ -Bdt-Ti-600 et $5CTA^+$ -Bdt-Ti-600) ou non ($0CTA^+$ -Bdt-Ti-600).

IV-3-2 Caractérisations des échantillons d'argile fonctionnalisés à base d'argile fibreuse: la palygorskite

Comme précisé dans le chapitre II, les différents échantillons modifiés par le surfactant CTAB et/ou fonctionnalisés par le précurseur de titane (isopropoxyde de Ti) ont été élaborés à partir de palygorskite obtenue par purification à l'aide de solution tampon CH₃COOH/CH₃COONa (échantillon Na⁺-Pal) ou de solution de HCl (0,2N) (échantillon Na⁺-Pal-0,2N). Nous avons vu dans le chapitre III, section III-3, que l'attaque acide par HCl permet d'éliminer complètement les carbonates alors que l'attaque par la solution tampon permet l'élimination de la calcite alors que l'ankérite y est réfractaire. Les différentes caractérisations effectuées sur les différents échantillons organomodifiés et/ou fonctionnalisés par le précurseur de Ti n'ont pas révélé d'influence de la présence d'ankérite sur la nature et la microstructure des phases formées dans ces échantillons. De ce fait, les résultats de caractérisation sont par la suite présentés indépendamment de la nature du traitement acide de purification de la palygorskite brute. Ainsi, les échantillons de palygorskite organomodifiée, de palygorskite fonctionnalisée par le précurseur de Ti et des nanocomposites TiO₂-palygorskite sont désignés, dans la suite de ce travail, par 3CTA⁺-Pal, 3CTA⁺-Pal-Ti et 3CTA⁺-Pal-Ti-T-t (où T et t désignent la température et le temps de maintien du recuit) respectivement.

IV-3-2-1 Palygorskite organomodifiée (3CTA⁺-Pal)

Au cours de cette étape, la palygorskite a été modifiée par une quantité en excès de surfactant cationique CTAB égale à 3 fois sa CEC. Pour vérifier la force d'adsorption des cations de surfactant sur les fibres de palygorskite, deux échantillons ont été préparés dont l'un (3CTA⁺-Pal-non lavé) est obtenu sans lavage alors que l'autre (3CTA⁺-Pal- lavé) a fait l'objet de lavages répétés jusqu'à élimination de l'excès du surfactant prouvé par la quasi disparition de la mousse.

a) Analyse thermique (ATD-ATG)

La figure IV-36, représentant la superposition des thermogrammes ATD-ATG des échantillons de palygorskite avant et après modification, prouve que la modification

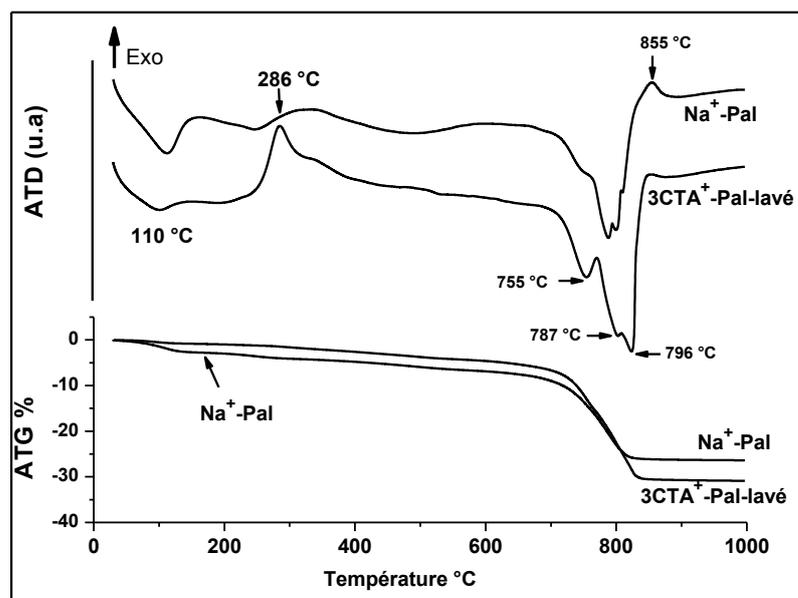


Figure IV-36: Superposition des thermogrammes d'ATD et d'ATG des échantillons de palygorskite non modifiée (Na^+ -Pal) et de palygorskite organomodifiée ($3CTA^+$ -Pal-lavé).

organophile de la palygorskite par le surfactant cationique CTAB est achevée avec succès. En effet, la comparaison du thermogramme ATD de l'échantillon organo-modifié ($3CTA^+$ -Pal-lavé) avec celui de l'argile purifiée de départ (Na^+ -Pal) révèle la présence d'un pic exothermique supplémentaire à environ 286°C, associé à une perte de poids de 1,6%, et qui correspond à la dégradation par pyrolyse du surfactant. En plus, la perte de masse associée à l'élimination de l'eau physisorbée à 110°C est plus faible pour l'échantillon $3CTA^+$ -Pal (1,3%) en comparaison avec celle de la palygorskite hydrophile de départ (Na^+ -Pal) (3%) en raison de son caractère organophile.

b) Spectroscopie Infra rouge

Le succès de la modification organophile de la palygorskite est également prouvé par spectroscopie IR. En effet, par rapport à la palygorskite de départ (Na^+ -Pal), la figure IV-37 montre la présence de bandes d'absorption supplémentaires à 2924 et 2853 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH. Ces bandes paraissent relativement plus intenses dans l'échantillon n'ayant pas subi de lavage et moins intenses dans l'échantillon bien lavé. Ce qui indique que, contrairement aux smectites, en l'occurrence la beidellite et la stévensite, la quantité de surfactant cationique CTA^+ , retenue par intercalation au sein des espaces interfoliaires des rubans de la palygorskite, est faible en

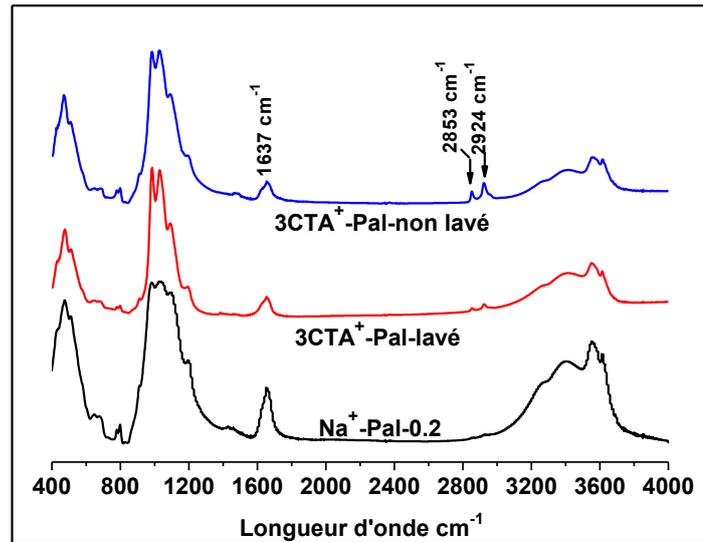


Figure IV-37: Superposition des spectres d'IR de différents échantillons avant et après modification avec le CTAB montrant aussi l'effet du lavage.

raison de sa faible valeur de CEC (8 méq/100g). En revanche, la majeure quantité de surfactant cationique est adsorbée sur les surfaces externes du minéral fibreux [30], comme l'illustre la figure IV-38, et qu'un simple lavage en élimine une bonne part. Les bandes de déformation correspondantes aux groupements CH, normalement visibles dans la gamme $1500 - 1200 \text{ cm}^{-1}$, n'ont pas pu être détectées en raison vraisemblablement de leurs très faibles intensités.

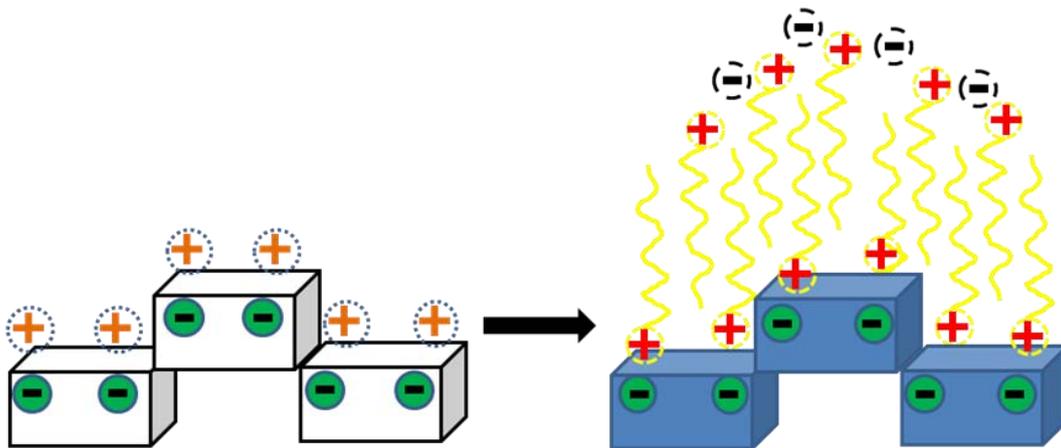


Figure IV-38: Schéma montrant l'adsorption multicouche du surfactant cationique (CTAB) sur les surfaces externe des fibres de palygorskite. Les parallélépipèdes représentent les fibres de palygorskite.

c) Spectroscopie XPS (ESCA)

La figure IV-39, représentant la superposition des spectres XPS de la palygorskite avant et après modification organophile, montre que les fibres de la palygorskite sont effectivement couvertes de surfactant cationique CTA^+ . En effet, en comparant les spectres des échantillons de palygorskite initiale (Na^+ -Pal) et de palygorskite organomodifiée

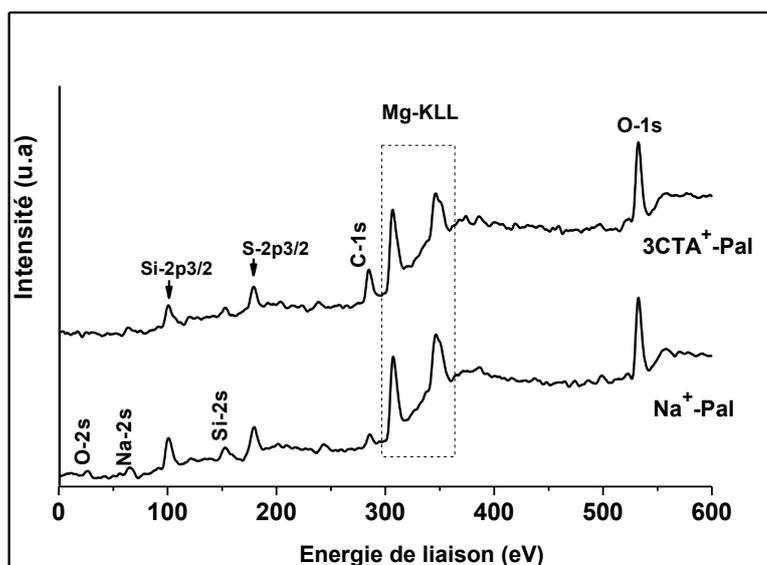


Figure IV-39: Spectres XPS des différents échantillons de palygorskite avant et après modification avec le CTAB.

($3CTA^+$ - Pal), on remarque que les intensités des pics caractéristiques de la palygorskite, à savoir O_{1s} , Si_{2s} , Si_{2p} , Na_{2s} et Al_{2s} diminuent alors que celle du pic C_{1s} augmente nettement à l'issue de cette modification organophile. La teneur en carbone a en effet augmenté de 28 % dans l'échantillon de la palygorskite non modifiée (Na^+ -Pal) à 38% dans la palygorskite organomodifiée ($3CTA^+$ -Pal), ce qui prouve que les fibres sont revêtues de surfactant CTA^+ .

IV-3-2-2 Echantillon organomodifié fonctionnalisé par Ti ($3CTA^+$ -Pal-Ti)

a) Analyse chimique (ICP) et spectroscopie XPS

Le succès de la fonctionnalisation de la palygorskite organomodifiée par le précurseur de Ti a été mis en évidence par les analyses chimique ICP et spectroscopique XPS. En effet, l'analyse ICP a révélé une augmentation de la teneur en Ti puisqu'elle est passée d'environ 0,14 % pds dans l'échantillon de palygorskite initial (Na^+ -Pal) à environ 25,5 % pds dans

l'échantillon précurseur fonctionnalisé par Ti ($3CTA^+$ -Pal-Ti). De même, la présence d'espèces polycondensées de Ti, revêtant les fibres de palygorskite, est prouvée par la détection du pic Ti_{2p} et la dissimulation des pics des éléments caractéristiques de la palygorskite dans le spectre XPS de l'échantillon $3CTA^+$ -Pal-Ti, sauf l'oxygène qui est encore présent à peu près avec la même teneur (36 et 34 at. % pour le $3CTA^+$ -Pal et le $3CTA^+$ -Pal-Ti, respectivement) (Figure IV-40). L'intensité du pic du carbone C_{1s} a augmenté de façon significative en passant de 38% pour l'échantillon organomodifié ($3CTA^+$ -Pal) à environ 58% pour l'échantillon fonctionnalisé par le précurseur de Ti ($3CTA^+$ -Pal-Ti). Cette augmentation peut être expliquée par la présence du solvant isopropanol, l'excès des groupements isopropoxy du précurseur de Ti et des molécules de tensioactif CTA^+ piégés dans l'échantillon $3CTA^+$ -Pal-Ti.

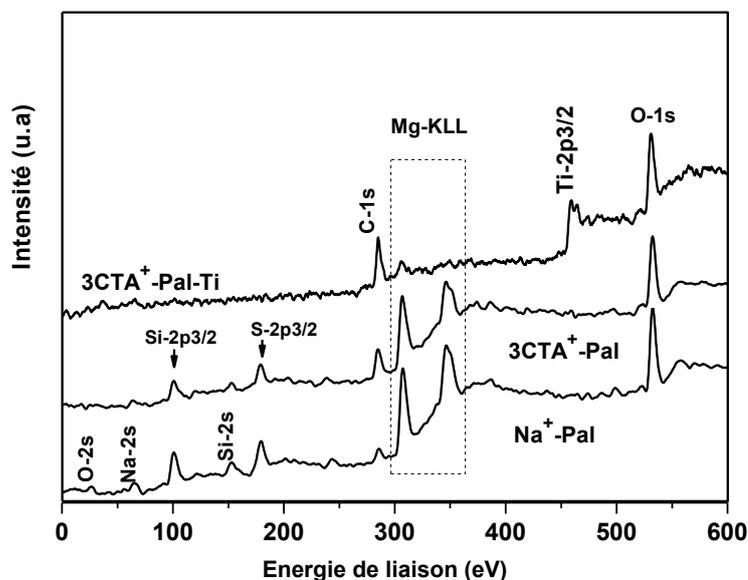


Figure IV-40: Superposition des spectres XPS de différents échantillons de palygorskite avant et après modification avec le CTAB et/ou avec le précurseur de Ti.

b) Analyse thermique (ATD-ATG)

Les résultats XPS sus-décrits sont corroborés par l'analyse thermique (ATD-ATG). En effet, la figure IV-41, représentant la superposition des thermogrammes des différents échantillons avant et après modification par CTAB et/ou par le précurseur de Ti, révèle l'observation d'un pic exothermique dans l'échantillon $3CTA^+$ -Pal-Ti à environ 228 °C,

proche de celui observé à 286 ° C pour l'échantillon 3CTA⁺-Pal (Figure IV-36), et qui correspond à la décomposition de la matière organique. Ce pic est associé à une perte de

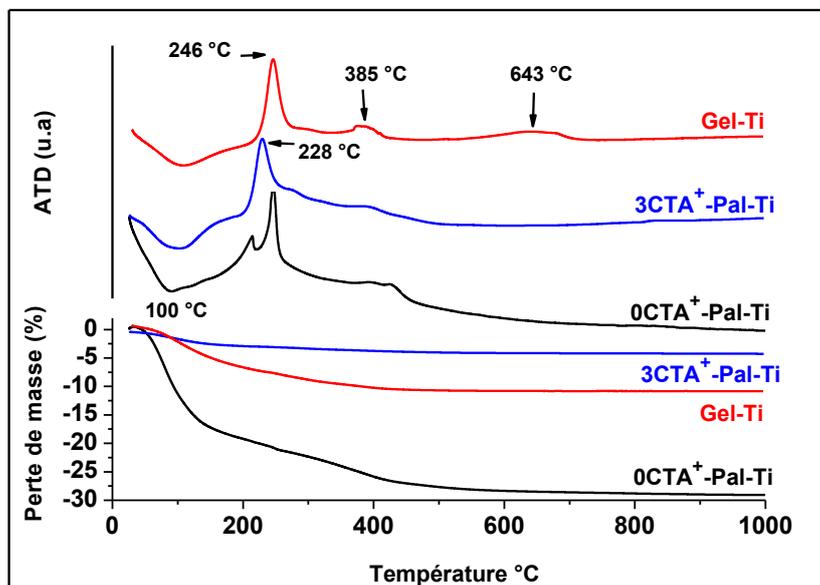


Figure IV-41: Superposition des thermogrammes ATD - ATG des différents échantillons de palygorskite avant et après modification par le surfactant et/ou fonctionnalisation par le précurseur de titane.

pois très élevée d'environ 7,6 % pds, comparée à celle enregistrée pour l'échantillon 3CTA⁺-Pal (\approx 1,6 % pds) (Fig. IV-36). Cette différence dans la perte de masse est due au fait que dans l'échantillon 3CTA⁺-Pal, se produit juste la décomposition du tensioactif CTAB alors que dans l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti, il y a en plus la décomposition des groupements restants d'isopropoxy du précurseur de titane. Un autre pic exothermique est observé pour le 3CTA⁺-Pal-Ti à environ 400 ° C correspondant vraisemblablement à la cristallisation du film amorphe formé d'espèces polycondensées d'hydroxo-oxo de Ti en film d'oxyde TiO_2 . Les deux pics exothermiques à 258 et 400°C sont également observés pour l'échantillon xérogel de TiO_2 pur, mais légèrement déplacés vers les basses températures à 246 ° C et 385 ° C respectivement. A l'instar des deux pics quasi-similaires observés dans l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti, ces deux pics correspondent à l'élimination respectivement du solvant isopropanol et à la cristallisation du xérogel de TiO_2 respectivement (Fig. IV-41).

IV-3-2-3 Nanocomposites TiO_2 -palygorskite

a) Spectroscopie ESCA

La figure IV-42 reporte le spectre issu de l'analyse XPS de l'échantillon du nanocomposite TiO₂ immobilisé sur la palygorskite obtenu par recuit à 600 ° C pendant 1h (3CTA⁺-Pal-Ti-600). Ce spectre est superposé aux spectres des échantillons qui ont précédé et ce en guise de comparaison. Ces résultats révèlent une diminution de l'intensité du C_{1s} due à la décomposition des composés organiques tels que le solvant isopropanol, les molécules de tensioactif (CTAB) et les espèces d'isopropoxy (Figure IV-42), et ce en parfait accord avec l'analyse thermique (Figure IV-41). En effet, la teneur en carbone diminue considérablement, passant de 58 at % pour le 3CTA⁺-Pal-Ti à 28 at. % pour le 3CTA⁺-Pal-Ti-600 qui est de même ordre de grandeur que la teneur trouvée dans l'échantillon initial de palygorskite homoionisée et traité par la solution tampon (Na⁺-Pal). Cette élimination de la matière organique du matériau nanocomposite de palygorskite fonctionnalisée par TiO₂ est compatible avec la couleur blanche constatée sur l'échantillon traité à 600°C, contrairement à ceux traités à des températures inférieures (< 400 ° C) qui paraissent noirs en raison de la formation de carbone lors de la calcination du surfactant. En fait, comme expliqué plus haut

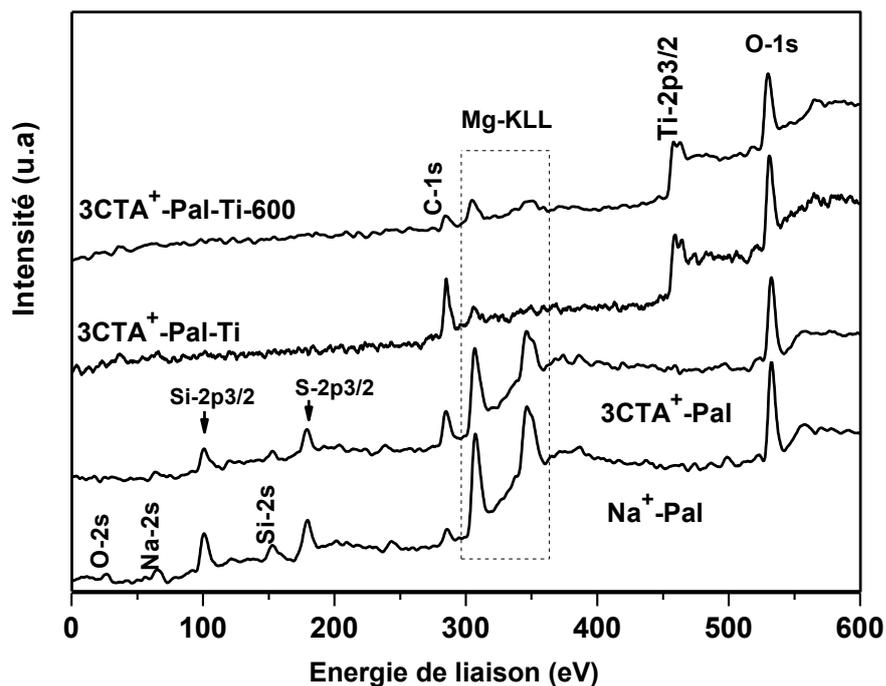


Figure IV-42: Superposition des spectres XPS de différents échantillons de palygorskite avant et après modification avec le CTAB et/ou avec le précurseur de Ti et après traitement à 600°C.

pour la beidellite (paragraphe IV-3-1-2), le surfactant CTAB agit en tant qu'agent directeur de la synthèse permettant d'offrir un environnement organophile propice à l'hydrolyse et à la

polycondensation du précurseur organométallique de Ti et conduisant ainsi à l'ancrage des particules de TiO₂ à la palygorskite. De ce fait, les conditions de traitement thermique doivent être judicieusement choisies de sorte à limiter au maximum la contamination du matériau par le carbone, engendré par la pyrolyse du surfactant CTA⁺, et ce en vue d'améliorer son activité photocatalytique. Par ailleurs, l'analyse XPS révèle une augmentation des teneurs en titane et oxygène de 8 et 34 at. % respectivement dans l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti à 19 et 53 at. % respectivement dans l'échantillon fonctionnalisé par TiO₂ suite au traitement à 600°C (3CTA⁺-Pal-Ti-600). Ce résultat démontre que les fibres de palygorskite sont couvertes de TiO₂, comme le confirmeront les résultats ci-dessous de la diffraction des rayons X à température programmable (Figure IV-44) et des observations MET (Figures IV-47 et IV-48).

b) Spectroscopie IR

Les spectres IR des échantillons de palygorskite, de TiO₂ développé, à l'issue du traitement thermique à 600 °C des échantillons précurseurs, en présence de la palygorskite, en mettant en jeu une modification organophile préalable avec le CTAB suivie de lavage intensif (3CTA⁺-Pal-Ti-600 lavé) ou sans lavage ((3CTA⁺-Pal-Ti-600 non lavé), ou en absence de la palygorskite (xérogel Ti-600), sont superposés dans la figure IV-43. Il est à noter que, comme dans le cas du nanocomposite TiO₂-beidellite (paragraphe IV-3-1-2-2), les spectres enregistrés sur les différents échantillons de nanocomposite TiO₂-palygorskite sont complètement différents de celui correspondant au minéral argileux de départ, la palygorskite dans le présent cas, mais ils sont quasi-similaires par ailleurs à celui de TiO₂ seul. En effet, on identifie dans ces échantillons une large bande centrée à environ 3424 cm⁻¹ et une autre aux alentours de 1634 cm⁻¹, qui peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation et de déformation respectivement des groupes hydroxyles sur les nanoparticules de TiO₂ [26, 27]. De même, on décèle une large bande s'étendant entre 400 et 800 cm⁻¹ qui est vraisemblablement imputable aux vibrations des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti dans la structure de TiO₂ [26, 27]. Par ailleurs, il importe de remarquer la présence dans ces échantillons de TiO₂-palygorskite, en plus de ces bandes caractéristiques de TiO₂, une bande à 1034 cm⁻¹ correspondant aux vibrations des liaisons Si-O de la charpente de la palygorskite. Ces résultats constituent une évidence que les fibres de palygorskite sont couvertes de nanoparticules de TiO₂ qui écranteraient les interactions du minéral argileux avec le rayonnement IR. De plus, d'après le spectre de l'échantillon nanocomposite TiO₂-

palygorskite ($0CTA^+$ -Pal-Ti-600) préparé à partir de la palygorskite non préalablement organomodifiée, les nanoparticules de TiO_2 ont vraisemblablement pu s'immobiliser sur les fibres de palygorskite dans cet échantillon sans avoir nécessairement recours au préalable à leur modification organophile préalable, comme suggéré auparavant par de nombreux auteurs [31, 32].

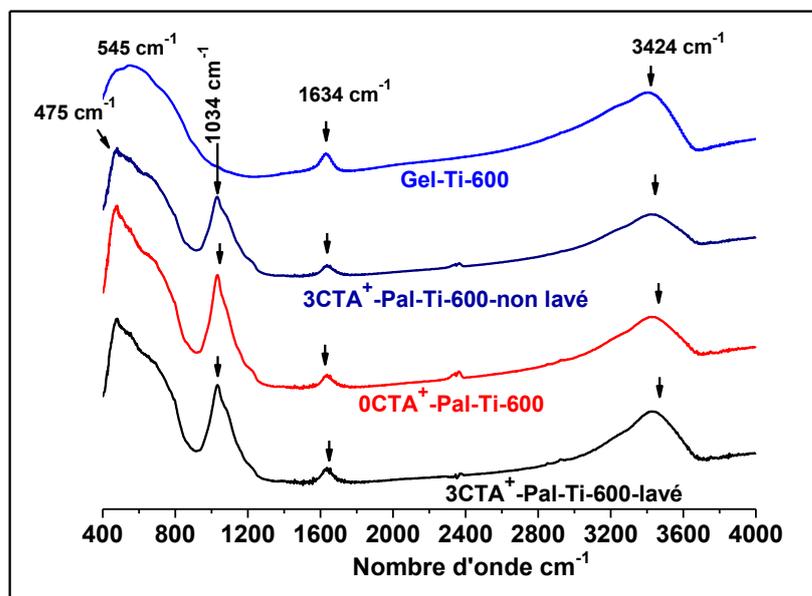
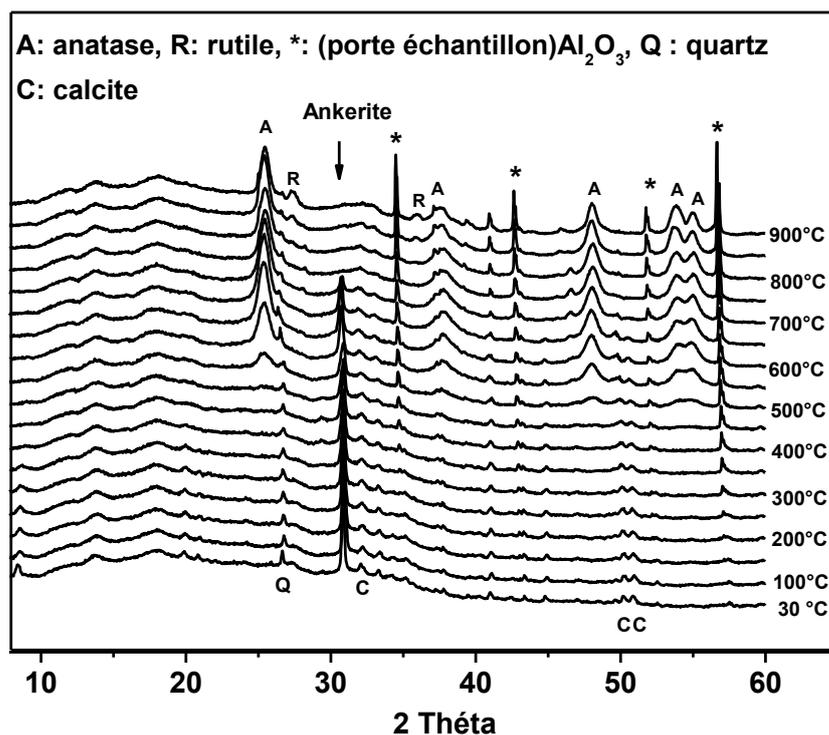


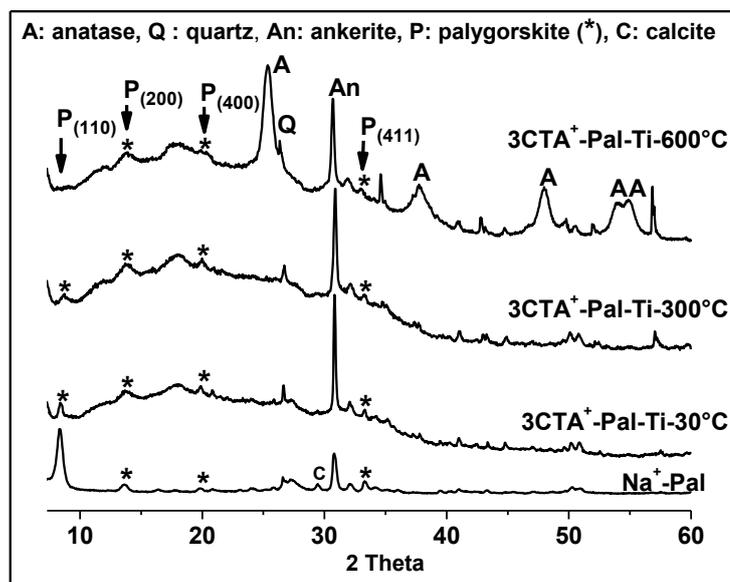
Figure IV-43: Superposition des spectres d'IR de différents échantillons de palygorskite avant et après modification avec le CTAB montrant aussi l'effet du lavage.

c) Diffraction des rayons X in situ en fonction de la température

Les diffractogrammes, enregistrés en chauffant in situ de l'ambiante à $900^\circ C$ les échantillons précurseurs fonctionnalisés par Ti ($3CTA^+$ -Pal-Ti) élaborés à partir de la palygorskite purifiée par la solution tampon ou par la solution de HCl (0,2 N), ne révèlent pas de différences quant à la nature des phases de TiO_2 formées. La figure IV-44 représente la superposition des diffractogrammes enregistrés sur l'échantillon $3CTA^+$ -Pal-Ti, élaboré à partir de l'échantillon de palygorskite purifié par la solution tampon. La comparaison du diffractogramme de Na^+ -Pal à celui de l'échantillon précurseur de palygorskite fonctionnalisé brut d'élaboration ($3CTA^+$ -Pal-Ti) révèle la présence de plusieurs réflexions correspondantes à la palygorskite comme l'illustre plus clairement la figure IV-44b extraite de la figure IV-44a. On y identifie en l'occurrence la réflexion basale caractéristique d_{110} à $10,56 \text{ \AA}$ ($2\theta \approx 8,36^\circ$).



a)



b)

Figure IV-44: a) diagrammes complets des RX enregistrés in-situ à différentes températures sous air de l'échantillon fonctionnalisé précurseur ($3CTA^+$ -Pal-Ti); b) Diffractogrammes enregistrés avant et après traitements thermiques à 300 et 600 ° C montrant l'observation des réflexions (110) de la Palygorskite dans l'échantillon brut d'élaboration et celui traité à 300 ° C ainsi que l'observation de quelques réflexions harmoniques de palygorskite après traitement thermique à 600 ° C.

Toutefois, les intensités des réflexions observées dans cet échantillon fonctionnalisé précurseur sont relativement plus faibles que celles des raies observées dans la palygorskite initiale (Na⁺-Pal). Cette diminution d'intensité des raies de palygorskite dans l'échantillon précurseur fonctionnalisé pourrait être causée par le recouvrement des fibres de palygorskite de films de surfactant cationique CTA⁺ et du xérogel d'espèces hydroxo-oxo de Ti. Par ailleurs, des pics relatifs aux impuretés d'ankérite et de quartz, résiduaux dans l'échantillon de palygorskite purifié par la solution tampon mis en jeu dans cette élaboration, sont également observés dans l'échantillon précurseur fonctionnalisé. Ces pics ne sont pas en revanche observés dans l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti préparé à partir de la palygorskite traitée par la solution de HCl (0,2N). Par ailleurs, il importe de noter qu'aucun pic de TiO₂ cristallin n'est observé dans cet échantillon précurseur fonctionnalisé à la température ambiante. En augmentant la température, les pics de diffraction d'ankérite disparaissent et ne sont plus observables au dessus de 700 ° C (Figure IV-44) en bon accord avec l'analyse thermique effectuée sur l'échantillon de palygorskite initial purifié par la solution tampon (Chapitre III, Figure III-30). Le pic (110) caractéristique de la distance basale de la palygorskite, observé à 2θ d'environ 8,36°, est encore observable après le traitement thermique à 300 ° C (Figure IV-44b) alors qu'aucun pic de la phase cristalline de TiO₂ n'est encore observé à cette température. Au delà de 350°C, la réflexion basale d₁₁₀ de la palygorskite n'est plus observable en raison vraisemblablement de sa faible intensité atténuée par la cristallisation progressive du xérogel de Ti développé sur les surfaces des fibres. Cela ne signifie pas que la structure de la palygorskite a été détruite à cette température puisque le diffractogramme obtenu à partir de lames orientées de l'échantillon de palygorskite de départ (Na⁺-Pal) (Chapitre III, Figure III-29) a confirmé la présence de la réflexion basale (110) de la palygorskite éventuellement après un recuit à 500 °C. Toutefois, plusieurs autres réflexions de la palygorskite, en particulier le pic (411) à environ 33°, restent observables jusqu'à 700 ° (Figure IV-44a). Ce résultat met fortement en évidence la bonne stabilité thermique de la palygorskite jusqu'à au moins 700 ° C sans affaissement important de sa structure [33]. Par ailleurs, les diffractogrammes enregistrés in situ en fonction de la température (Figure IV-43) ont également révélé que TiO₂ commence à cristalliser au dessus de 450 ° C sous la forme d'anatase (JCPDS fichier 99-201-5379), comme le prouve l'apparition des pics (101) et (200) correspondants à environ 25 et 48 ° respectivement. De même, comme observé ci-dessus dans le cas de TiO₂ supporté sur les feuillets de la beidellite (paragraphe IV-3-1-2-3), il importe de noter que cette anatase demeure remarquablement stable jusqu'à près de 900°C

puisque sa transformation en rutile commence à peine à se produire à partir de 800°C. Comme évoqué ci-dessus (paragraphe IV-3-1-2-3), la stabilisation remarquable de la variété anatase de TiO₂ supporté sur les fibres de palygorskite n'est pas observé dans la poudre de TiO₂ élaborée en absence de la palygorskite puisque la transformation totale de l'anatase en rutile survient à environ 650 °C.

d) Détermination de la taille des cristallites

La figure IV-45 représente l'influence de la température de recuit des échantillons de TiO₂ supporté ou non sur les fibres de la palygorskite sur la taille moyenne des cristallites d'anatase et/ou de rutile déterminée à partir de la largeur à mi-hauteur des raies (101) anatase et (110) rutile respectivement selon l'équation de Scherrer. Nous remarquons que lorsque l'anatase commence à être nettement détectée à environ 500 ° C dans l'échantillon de palygorskite fonctionnalisé, la taille des cristallites est d'environ 5 nm et elle augmente pour atteindre un palier à 8 – 9 nm dans l'intervalle de température [550-800 ° C]. Il importe de noter qu'aucune croissance des cristallites d'anatase n'est observée dans cette large gamme de température, contrairement à l'anatase de TiO₂ exempt de palygorskite pour laquelle la taille moyenne des cristallites d'anatase augmente considérablement et de façon continue à partir de 5 nm pour l'échantillon brut d'élaboration à 30 nm après un recuit à 650 ° C. Au-delà de 800 ° C, une augmentation notable de la taille moyenne des cristallites d'anatase est observée dans le nanocomposite TiO₂-palygorskite pour atteindre 12 nm à 900 ° C. En revanche pour le TiO₂ préparé en absence de palygorskite, la phase rutile apparaît exclusivement au-delà de 650°C, avec une taille des cristallites d'environ 40 nm qui augmente rapidement au fur et à mesure que la température de recuit croît pour atteindre 130 nm à 900 ° C. Bien que l'allure générale d'évolution de la taille des cristallites d'anatase dans TiO₂ immobilisé sur les feuillets de beidellite ou sur les fibres de palygorskite sont quasi similaires, il n'en demeure pas moins que l'immobilisation de l'anatase sur la palygorskite entrave mieux la croissance de ses cristallites par rapport à son immobilisation sur la beidellite. En effet, d'après la comparaison des figures IV-30 et IV-45, on remarque clairement que la taille des cristallites d'anatase développée sur les fibres de palygorskite sont nettement inférieures que celle des cristallites d'anatase supportée sur les feuillets de beidellite. En somme, ces résultats sont très intéressants dans la mesure où ils démontrent que les cristallites d'anatase formés sur les fibres de palygorskite ou sur les feuillets de beidellite restent remarquablement stables jusqu'à 900 ° C avec une taille moyenne très faible. En fait, juste une faible quantité de rutile

commence à peine à se former au dessus de 850 ° C comme l'illustre l'observation des pics de faible intensité correspondants, indexés sur la base de la fiche JCPDS 99-100-4705 (figure IV-27a et IV-45).

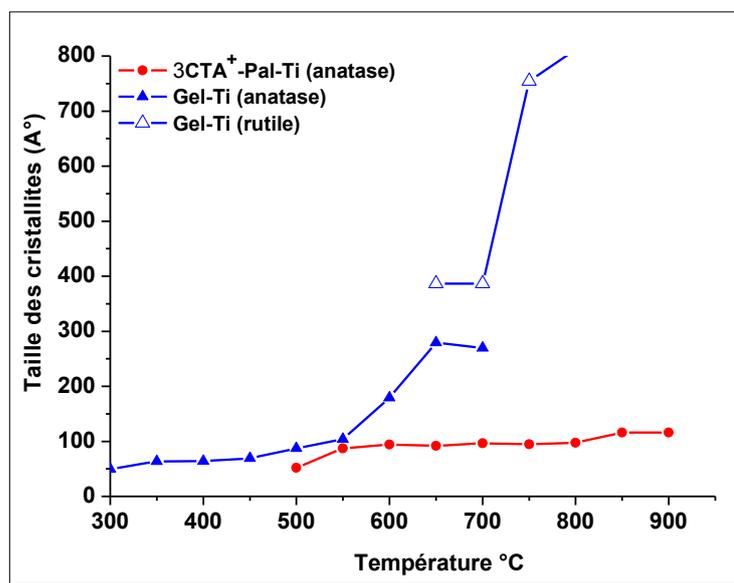


Figure IV-45: Variation de la taille moyenne des cristallites d'anatase et de rutile formés à partir des échantillons de 3CTA⁺-Pal-Ti et de xérogel TiO_2 pur en fonction de la température de recuit. Les tailles des cristallites ont été déterminées à partir des réflexions (101) et (110) de l'anatase et du rutile, respectivement.

L'effet remarquable des fibres de palygorskite ou des feuillets de la beidellite dans la stabilisation de la phase anatase de TiO_2 à des températures élevées pourrait être dû aux effets du paramètre de la taille des particules de l'oxyde. En effet, les calculs thermodynamiques prédisent que le rutile est normalement la phase la plus stable à toutes les températures et aux pressions allant jusqu'à 6×10^6 kPa [34]. Toutefois, les énergies libres de Gibbs étant peu différentes (4 à 20 kcal.mol⁻¹) entre les deux phases, ce qui suggère que l'anatase métastable peut être stabilisée à pression et température normales, comme cela a été fréquemment observé. C'est le cas lorsque la taille des particules diminue à des valeurs suffisamment faibles en raison des effets de surface prédominants, étant donné que l'énergie libre de surface et la tension de surface dépendent de la taille des particules [35]. A cet égard, il a été suggéré que l'anatase est thermodynamiquement plus stable à des tailles inférieures à 11 nm tandis que le rutile est la phase la plus stable à des tailles supérieures à 35 nm [36]. D'un point de vue physique, la température de transition et le taux de transformation

dépendent de la vitesse de frittage des particules primaires d'anatase pour atteindre la taille critique [37-39].

e) Microscopie électronique à balayage

La figure IV-46 présente les micrographies MEB et le spectre d'analyse EDX de la palygorskite avant et après fonctionnalisation par TiO₂. Il est à remarquer que par comparaison à l'échantillon de palygorskite de départ, des chapelets de nanoparticules ornent les fibres de celle-ci en les couvrant. L'analyse EDX effectuée sur l'échantillon fonctionnalisé révèle la présence d'un pic très intense de titane, en plus de ceux (Si, Mg, Al) relatifs à la palygorskite, confirmant ainsi que ces nanoparticules correspondent à l'oxyde de Ti qui sont immobilisées sur les fibres du minéral argileux.

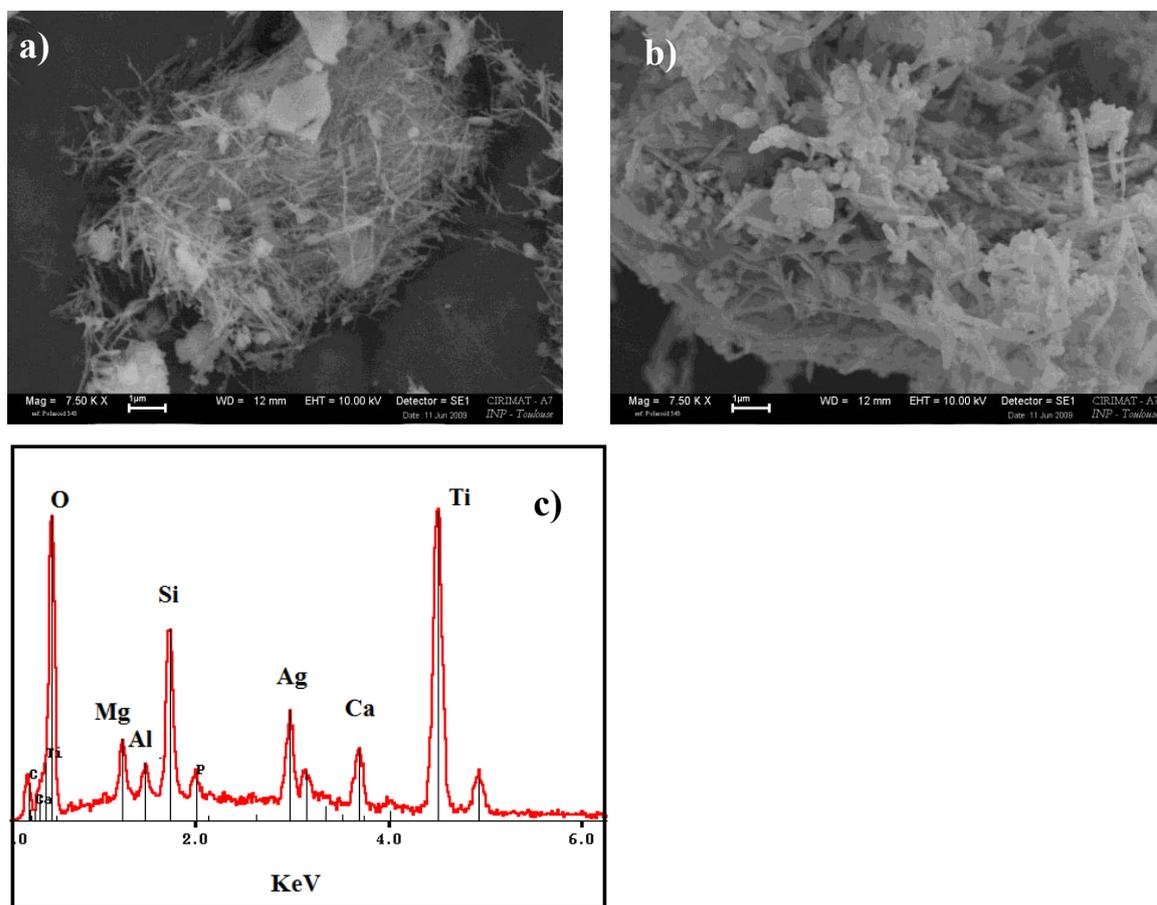


Figure 46: Micrographies MEB : a) Na⁺-Pal, b) 3CTA⁺-Pal-Ti-600, c) analyse EDX de l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti-600

f) Microscopie électronique en transmission (MET)

La remarquable stabilité des cristallites d'anatase sur des fibres de palygorskite est encore confirmée par des observations au MET (Figure IV-47). En effet, par rapport à la micrographie de la palygorskite initiale (Figure IV-47a), on remarque la croissance de nanoparticules sphériques monodisperses d'anatase sur la surface des fibres de palygorskite à l'issue d'un recuit de l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti sous air à 600 ° C pendant 1h. Les nanoparticules d'anatase forment un film mince uniforme couvrant entièrement les fibres de la palygorskite. Leur taille moyenne est comprise entre 8 et 12 nm en parfait accord avec les déterminations de diffraction des RX (Figure IV-44). Toutefois, l'état de dispersion des nanoparticules de TiO₂ dépend des conditions de modification organophile de la palygorskite par le surfactant cationique CTAB ainsi que de sa quantité. En effet, la dispersion est plus monodisperse et homogène pour l'échantillon nanocomposite TiO₂-palygorskite élaboré à partir de la palygorskite organomodifiée ayant subi un lavage extensif (Figure IV-47b) par rapport à celui utilisé brut d'élaboration (Figure IV-47c). De plus, il importe de noter que l'échantillon nanocomposite TiO₂-palygorskite (0CTA⁺-Pal-Ti-600), développé à partir d'une palygorskite non préalablement organomodifiée, exhibe également une dispersion de nanoparticule de TiO₂ remarquablement monodisperse et homogène. L'ensemble de ces observations démontre que contrairement à ce qui est suggéré auparavant [31,32], la modification organophile préalable des minéraux argileux fibreux, en l'occurrence la palygorskite et la sépiolite, ne s'avère pas une étape nécessaire voire utile pour le développement d'une interphase organophile propice à l'hydrolyse et à la condensation du précurseur organométallique de Ti conduisant à la formation de TiO₂, et ce en raison vraisemblablement de sa faible capacité d'échange cationique. Les analyses EDX (spectres non reportés) effectuées sur des fibres de palygorskite revêtues ont montré d'une part une teneur en titane très élevée par rapport à celle trouvée dans les fibres de palygorskite nues et d'autre part la détection des éléments Si, Mg, Al et Fe composant la palygorskite. Ce résultat constitue une preuve supplémentaire de la stabilité de la palygorskite à 600 ° C en bonne concordance avec l'analyse par diffraction des rayons X (Figures IV-44). La microdiffraction électronique effectuée sur des fibres de palygorskite chargées de nanoparticules de TiO₂ révèle un diagramme en anneaux (Figure IV-47e) caractéristique de l'anatase polycristalline. De même, la microscopie électronique à haute résolution a confirmé la morphologie quasi sphérique et la taille nanométrique comme en témoigne l'observation de cristallites présentant une

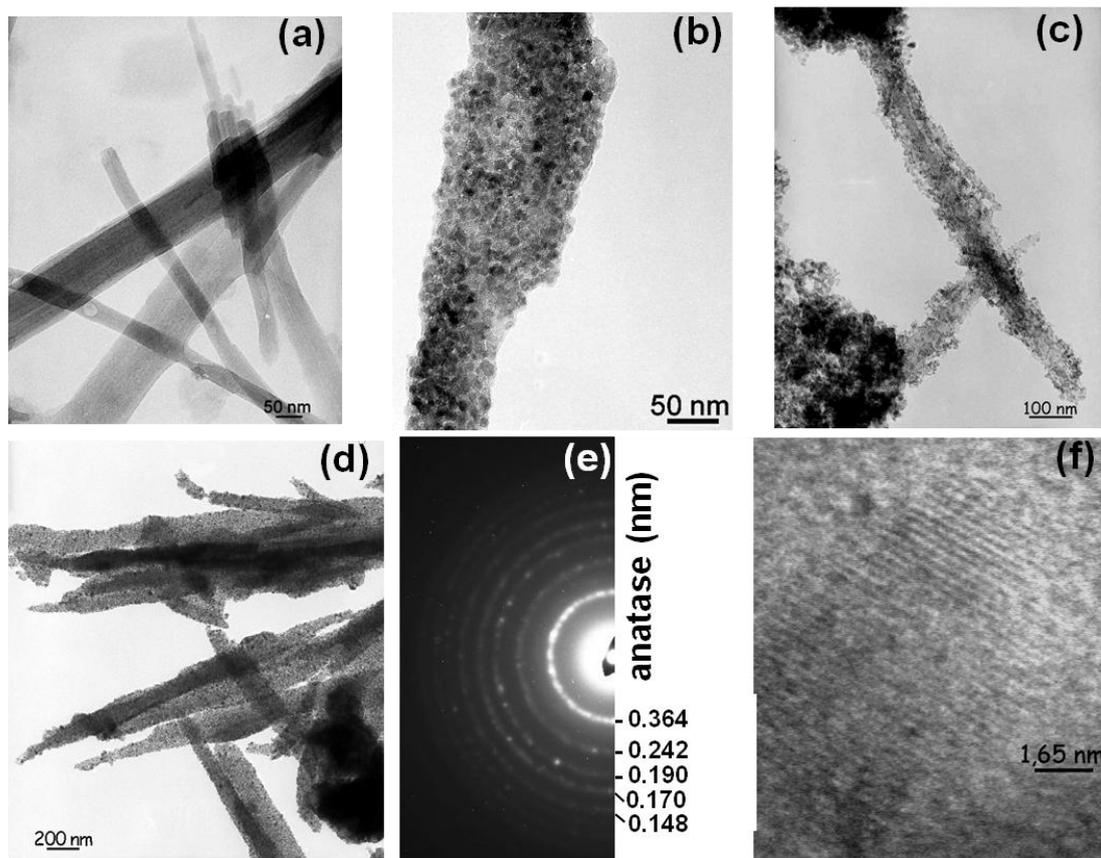


Figure IV-47: Micrographies MET des échantillons Na^+ -Pal (a), $3CTA^+$ -Pal-Ti-600 lavé (b), $3CTA^+$ -Pal-Ti-600 non lavé (c), $0CTA^+$ -Pal-Ti-600 (d). Diagramme microdiffraction électronique en anneaux indexé correspondre à l'anatase (e) de l'échantillon $3CTA^+$ -Pal-Ti-600-1 et micrographie électronique à haute résolution (f) montrant une nanoparticule anatase nodulaire (8-12 nm de diamètre) et les plans $\{101\}$ avec une distance réticulaire autour de 0,3 nm.

distance réticulaire aux alentours de 0.3 nm correspondant à la réflexion $\{101\}$ d'anatase (Figure IV-47f). La figure IV-48 montre des observations au MET d'un échantillon nanocomposite TiO_2 -palygorskite ($3CTA^+$ -Pal-Ti-900) obtenu à l'issue du recuit sous air à $900^\circ C$ pendant 1h de l'échantillon précurseur brut d'élaboration $3CTA^+$ -Pal-Ti. Cet échantillon révèle des microstructures différentes de celles décrites ci-dessus pour l'échantillon recuit à $600^\circ C$ ($3CTA^+$ -Pal-Ti-600). Les particules de TiO_2 développées sur les fibres de palygorskite traitées à $900^\circ C$ sont sensiblement plus grosses (20-50 nm) (Figure IV-48a) que celles observées lors du recuit à $600^\circ C$ ($\approx 8nm$) (Figure IV-47a). En outre, dans

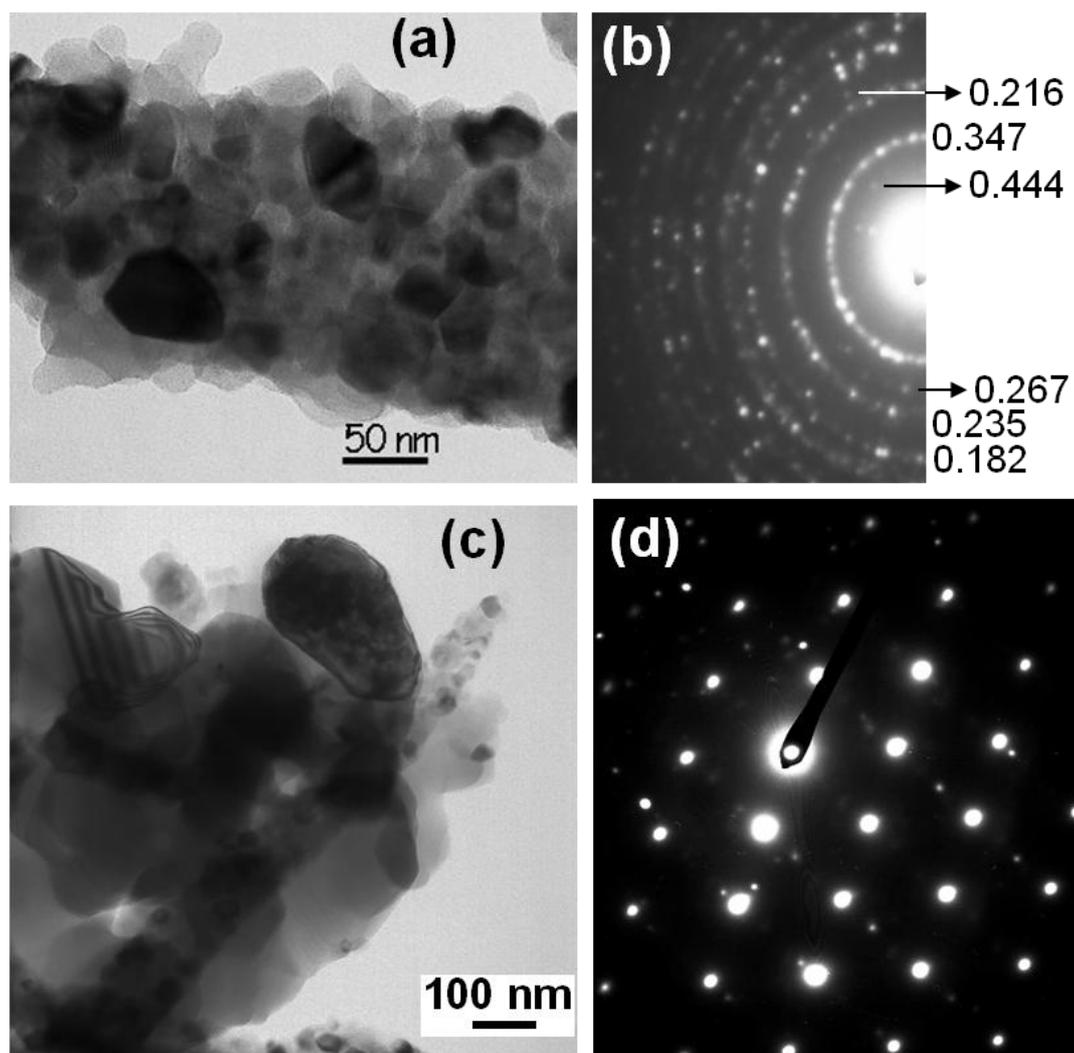


Figure IV-48: Micrographies MET de l'échantillon 3CTA⁺-Pal-Ti-900 montrant l'anatase (20-50 nm de diamètre) sur une fibre palygorskite (a) et le diagramme de diffraction d'électrons en anneaux correspondant indexé sur la base d'anatase (b). Les anneaux pointés avec des flèches correspondent à la palygorskite. Zone de particules d'oxyde de libre de 100-200 nm de diamètre (c) et diagramme de diffraction d'électrons en points correspondant indexé sur la base du rutile (d).

les zones exemptes de fibres de palygorskite, les particules de TiO_2 forment des agrégats dont la taille moyenne des particules constitutives est considérablement plus élevée (100-200 nm) que celles attachées aux fibres de palygorskite (Figure IV-48c). L'analyse EDX (spectres non reportés) effectuée sur les grosses particules dans les zones à agrégats a permis de détecter uniquement des pics de Ti indiquant qu'ils sont exclusivement formés de particules de TiO_2 . En revanche, la réalisation de l'analyse EDX (spectres non reportés) sur les

particules relativement fines a permis de détecter les éléments (Si, Al, Mg, Fe) constitutifs de la palygorskite en plus du Ti, ce qui constitue une forte preuve que les fibres de palygorskite sont couvertes dans ces zones de nanoparticules fines de TiO₂ d'une part et qu'elles demeurent stables éventuellement après le traitement thermique à 900°C. La microdiffraction des électrons effectuée sur les particules larges dans les zones à agrégats révèle un diagramme à points correspondant à l'axe de zone [111] du rutile selon la fiche JCPDS 01-1292 (Figure IV-48d). En revanche, le cliché de diffraction électronique, obtenu sur les zones à particules fines immobilisées sur les fibres de la palygorskite, se présente sous forme d'anneaux à l'instar de celui obtenu sur l'échantillon recuit à 600°C et qui est clairement attribué à l'anatase polycristalline selon la fiche JCPDS 01 - 0562. Par ailleurs, il importe de noter la présence d'anneaux de diffraction à 0,444 et 0.267 nm attribués aux réflexions (400) et (411) respectivement de la palygorskite. Ce résultat prouve une fois de plus que la structure des fibres de palygoskite n'est pas complètement détériorée. Comme il a été proposé ci-dessus à partir des résultats issus de l'analyse par diffraction des rayons X (Figures IV-44 et IV-45), les particules d'anatase ne subissent pas de croissance excessive lorsqu'elles sont attachées aux fibres de la palygorskite contrairement aux particules libres. Le fait d'être supportées sur les fibres de palygorskite les empêche de se transformer facilement en rutile comme a été le cas des particules libres qui forment des agrégats. En se basant sur l'ensemble des résultats issus des caractérisations par DRX et par MET des échantillons de palygorskite fonctionnalisés, la figure IV-49 récapitule schématiquement l'évolution en fonction de la température de la nature et de la taille des nanoparticules des phases anatase et rutile de TiO₂ immobilisé sur les fibres de palygorskite.

L'ensemble des observations au MET présentées ci-dessus constitue des preuves irréfutables pour une densité de nucléation élevée de TiO₂ sur la surface des fibres de palygorskite ou de feuillets de beidellite. Par conséquent, les particules d'anatase sont monodisperses avec une taille moyenne plus petite que la taille critique d'environ 11 nm. Les cristallites d'anatase ont été formées autour de 500 ° C en présence des deux types de minéraux argileux suite à l'élimination des espèces organiques qui limitaient leur taille, ce qui conduit à une morphologie sphérique et à des joints de grains stables. Comme la taille critique du germe de rutile a été reportée égale au moins trois fois plus grande que celle de l'anatase [40], la dispersion homogène de particules de TiO₂ anatase sur les fibres de palygorskite ou sur les feuillets de la beidellite avec une taille moyenne inférieure à 11 nm

retarde probablement le frittage et la croissance des particules éventuellement aux températures aussi élevées que 900 °C. Ainsi, la taille des particules reste inférieure à la taille

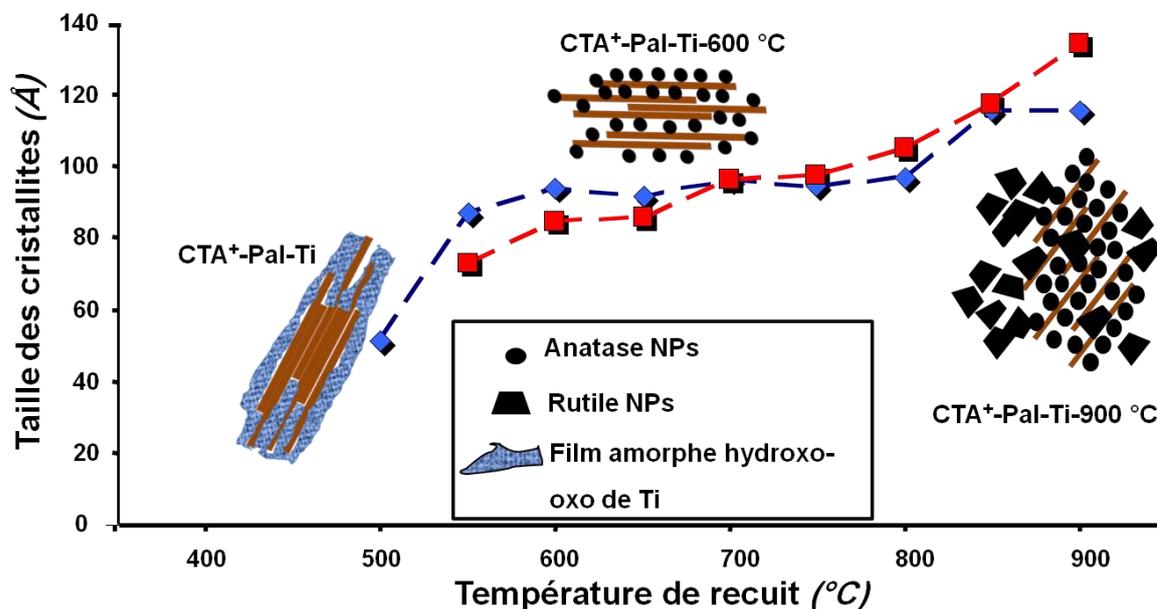


Figure IV-49: Schéma récapitulatif de l'évolution en fonction de la température de la nature et de la taille des nanoparticules des phases anatase et rutile de TiO_2 immobilisé sur les fibres de palygorskite.

critique du germe requise pour la transition anatase-rutile comme le prouve la DRX (Figures IV-27 et IV-44) et les observations MET (Figure IV-31 et IV-47). En revanche, les particules d'anatase existent déjà à la température ambiante dans le xérogel de TiO_2 (Figure IV-29) conduisant à une densité plus élevée, ce qui facilite leur frittage et leur croissance lors de l'élévation de la température. La taille critique pour induire la transition anatase / rutile est déjà atteinte à environ 550 °C comme le montrent les résultats de variation de la taille des cristallites déterminée par la DRX (Figure IV-30).

g) Isothermes d'adsorption-désorption de N_2

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 , obtenues sur les échantillons de palygorskite de départ (Na^+ -Pal), du nanocomposite de TiO_2 -palygorskite ($3CTA^+$ -Pal-Ti-600) et de l'oxyde TiO_2 exempt de palygorskite tous les deux développés par recuit à 600°C des xérogels correspondants, sont représentées sur la figure IV-50. Nous remarquons que l'isotherme de l'échantillon TiO_2 /palygorskite exhibe une allure différente de celle de type II de la palygorskite et plutôt proche de celle de type IV de l'oxyde TiO_2 pur. De même,

l'hystérésis observée pour l'échantillon TiO₂-palygorskite apparaît intermédiaire entre celle de type H3 correspondant à la palygorskite et celle de type H2 observée pour TiO₂ pur, selon la classification de l'IUPAC (Figure IV-50). L'observation de ce type d'hystérésis indique la présence de mésoporosité dans l'échantillon TiO₂/palygorskite, contrairement à la palygorskite et à l'instar de l'échantillon de TiO₂ pur comme le confirment également les courbes de distribution des pores déterminées par la modèle BJH (Figure IV-51). En effet, les

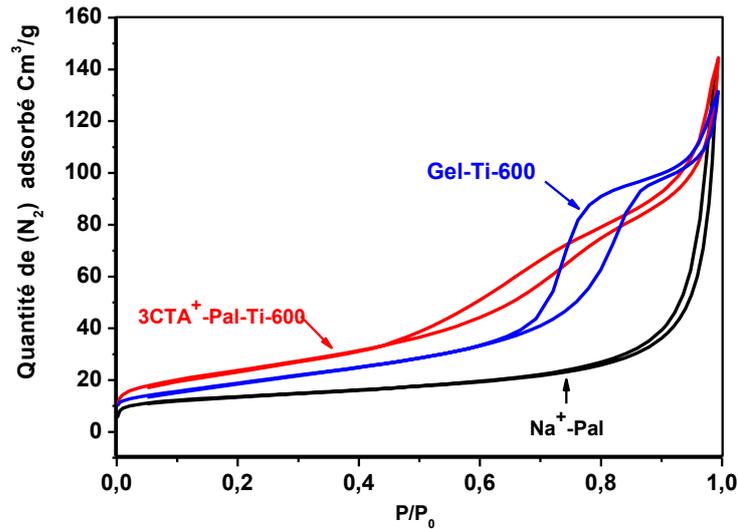


Figure IV- 50: Isothermes d'adsorption - désorption de N₂ des échantillons Na⁺-Pal, TiO₂ développé par recuit à 600 °C sur la palygorskite (3CTA⁺-Pal-Ti-600) ou en absence de palygorskite.

courbes de distribution des pores révèlent pour l'échantillon TiO₂-palygorskite une distribution de pores qui demeure moins étroite et relativement mal définie que celle nettement observée autour d'une valeur du diamètre de pores d'environ 7,5 nm pour le TiO₂ pur. Toutefois, cette distribution est intermédiaire entre celle de la palygorskite et de TiO₂ puisqu'elle est caractérisée par la présence de deux pics centrés autour des valeurs de diamètre des pores d'environ 6 et 19 nm intermédiaires entre celles des diamètres de pores de TiO₂ (7,5 nm) et de palygorskite (19 nm). La structure mésoporeuse du matériau nanocomposite TiO₂-palygorskite provient vraisemblablement de l'immobilisation de nanoparticules monodisperses de TiO₂ sur les surfaces des fibres de palygorskite comme le montrent clairement les micrographies MET (Figure IV-47). La surface spécifique du matériau nanocomposite TiO₂-palygorskite, déterminée à partir de ces isothermes dans

l'intervalle de pression $0,05 < P/P_0 < 0,33$, a été trouvée de $96 \text{ m}^2/\text{g}$, quasiment de même ordre de grandeur que celle de la palygorskite ($\approx 100 \text{ m}^2/\text{g}$).

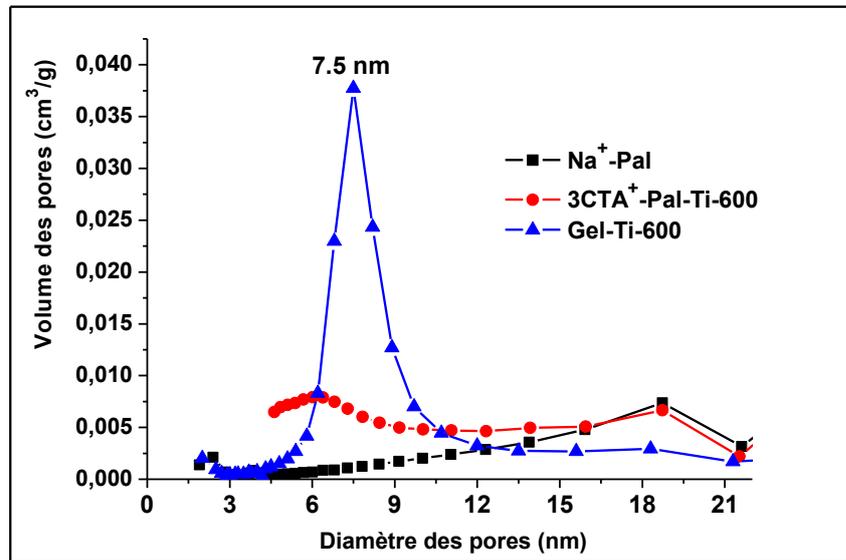


Figure IV-51: Distribution des pores selon la méthode BJH des échantillons Na^+ -Pal, TiO_2 développé par recuit à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ sur la palygorskite ($3CTA^+$ -Pal-Ti-600) ou en absence de palygorskite.

h) Mesure du potentiel d'écoulement

Le revêtement des fibres de palygorskite par des nanoparticules de TiO_2 a été également confirmé par les dosages micromüteck des dispersions des poudres des échantillons de palygorskite avant et après fonctionnalisation par ajout de surfactant cationique CTACl. En effet, la figure IV-52, représentant les courbes de variation du potentiel d'écoulement en fonction des quantités de CTACl, révèle qu'initialement, comme pour la palygorskite de départ, les particules dans l'échantillon fonctionnalisé sont chargées négativement. L'addition ensuite de juste environ $4 \cdot 10^{-4}$ mmol de surfactant cationique est suffisante pour inverser le signe des charges de ces particules contrairement à la palygorskite pour laquelle l'inversion des charges des particules ne survient qu'après avoir ajouté une quantité relativement plus élevée de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$ mmol de surfactant cationique. Au-delà du point de charge nulle, l'évolution du potentiel d'écoulement en fonction de CTACl pour l'échantillon nanocomposite TiO_2 -palygorskite tend à celle observée pour l'échantillon de TiO_2 pur. La charge négative des particules de l'échantillon TiO_2 -palygorskite initialement observée pourrait traduire la possibilité de présence de quelques fibres de palygorskite non

revêtues de TiO_2 . L'addition d'une faible quantité de surfactant compense vraisemblablement rapidement les charges négatives de ces particules et la charge des particules de l'échantillon TiO_2 -palygorskite devient contrôlée par la charge positive des nanoparticules chargées positivement de TiO_2 .

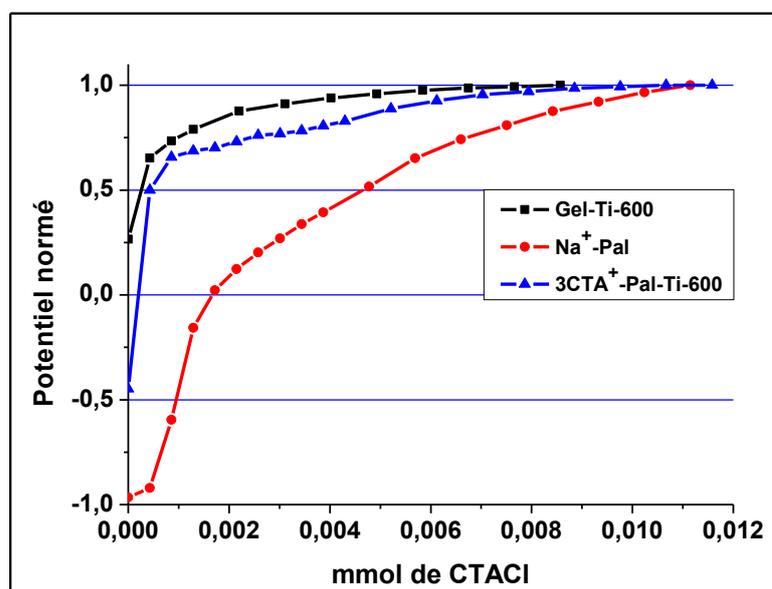


Figure IV-52: Mesure du potentiel d'écoulement des échantillons Na^+ -Pal, TiO_2 développé par recuit à 600 °C sur la palygorskite (3CTA⁺-Pal-Ti-600) ou en absence de palygorskite.

IV-4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'immobilisation du photocatalyseur TiO_2 sur les surfaces des minéraux argileux, précisément la stévensite, la beidellite et la palygorskite, d'origines marocaines, et ce selon trois voies de synthèse: le pontage, la méthode solvothermale et la méthode colloïdale.

La procédure du pontage a été appliquée sur les deux variantes smectites: la stévensite et la beidellite. Les résultats obtenus révèlent l'échec d'intercalation des polycations de Ti dans les espaces interfoliaires de ces deux types de minéraux argileux et par conséquent l'impossibilité d'y former des piliers de TiO_2 à l'issue de traitements thermiques des échantillons précurseurs. Les caractérisations microstructurales ont montré l'obtention d'une sorte de matrice de TiO_2 amorphe au sein de laquelle sont noyées quelques particules de minéraux argileux ayant pu préserver leurs structures. En revanche, les minéraux argileux impliqués dans cette procédure ont majoritairement perdu leur intégrité structurelle sous

l'effet des conditions très acides requises pour la formation du sol des polycations de Ti. Toutefois, une augmentation substantielle de la surface spécifique et du volume poreux a été observée pour les échantillons modifiés par cette méthode de pontage.

La méthode solvothermale a été explorée pour la stévensite. Les résultats obtenus ont révélé, comme dans la procédure du pontage, la destruction en général de la structure du minéral argileux sous l'effet des conditions acides sévères et des conditions (T° et pression) mises en jeu dans le procédé. Toutefois, les différentes caractérisations ont révélé la formation de la variété cristalline anatase de TiO₂, contrairement à la méthode de pontage, sans avoir recours aux traitements thermiques à haute température. Les microstructures des échantillons préparés par cette méthode se caractérisent par la formation d'une phase silicatée comportant TiO₂ anatase où quelques particules du minéral argileux préservent partiellement leur intégrité structurelle. Toutefois, les échantillons argileux fonctionnalisés par cette méthode ont révélé des propriétés texturales remarquables, en termes de surfaces spécifiques et porosités très élevées.

La préparation de nanocomposites inorganique-inorganique, de TiO₂ immobilisé sur des fibres de palygorskite ou des feuillets de beidellite ou de stévensite, a été réalisée avec succès par la méthode colloïdale.

Nous avons d'abord étudié l'interaction des dispersions de ces minéraux argileux avec des surfactants cationiques, qui constitue l'étape primaire dans cette procédure de fonctionnalisation, et ce pour vérifier l'utilité de son utilisation préalable et de déterminer éventuellement les conditions optimales permettant l'obtention nanocomposites de photocatalyseur TiO₂ supportés dotés de propriétés microstructurales et texturales intéressantes. Pour ce qui concerne la beidellite et la stévensite, les résultats obtenus ont montré que les alkylammoniums s'intercalent dans les espaces interlamellaires de ces deux types de smectites en raison de leurs propriétés d'échanges cationiques (CEC élevées). De plus, ils ont révélé que plus la longueur de la chaîne hydrocarbonée et/ou la quantité des alkylammoniums du surfactant augmentent, plus le degré de l'expansion des feuillets du minéral argileux devient important et leurs conformations au sein des espaces interfoliaires changent. En revanche, pour la palygorskite, les résultats obtenus ont montré que le surfactant cationique s'adsorbe principalement sous forme de multicouches sur les surfaces externes du minéral fibreux, due à sa faible CEC et que des lavages extensifs l'éliminent.

Par la suite, des échantillons fonctionnalisés précurseurs ont été synthétisés en faisant réagir ces argiles, préalablement organomodifiées par le surfactant CTAB ou non, avec le

précurseur d'isopropoxyde de Ti. En guise de comparaison, le xérogel d'hydrate de Ti a été préparé dans les mêmes conditions mais en absence de minéraux argileux. La diffraction des rayons X, enregistrée in situ en fonction de la température sur l'ensemble de ces échantillons précurseurs, a montré que dans le cas de support stévensite, beidellite ou palygorskite, TiO₂ cristallise à des températures supérieures à 450 ° C sous la forme d'anatase, et reste remarquablement stable jusqu'à 900 ° C. En revanche, dans l'hydrate de Ti exempt de tout minéral argileux, l'anatase amorphe a été observée à l'état brut d'élaboration et dont la cristallisation s'améliore au fur et à mesure que la température de recuit augmente mais se convertit totalement en rutile à 650 °C. Cette stabilisation de l'anatase, dans le cas d'utilisation de minéraux argileux, est due à la taille nanométrique de ses particules chargées sur des fibres de palygorskite ou des feuillets de smectites, en l'occurrence la beidellite ou la stévensite, qui empêche leur frittage et par conséquent leur croissance au-delà de la taille critique du germe (≈ 11 nm) requise pour sa transformation en rutile. Ce fait est parfaitement bien confirmé par le suivi de l'évolution de la taille des cristallites déterminée à l'aide de l'analyse par DRX ainsi que les observations au MET qui ont démontré sans ambiguïté la dispersion homogène de nanoparticules d'anatase (taille moyenne $\approx 8 - 12$ nm) sur des fibres de palygorskite ou sur les feuillets de la beidellite lors des recuits à 600°C pendant 1h de leurs échantillons respectifs.

Par ailleurs, l'étude de l'effet de la modification organophile préalable de ces minéraux argileux a montré que pour les smectites, en l'occurrence la beidellite, la teneur optimale du surfactant CTAB conduisant à l'obtention de photocatalyseur TiO₂ supporté doté de propriétés intéressantes, en terme de microstructure et stabilisation d'anatase photoactive, est déterminée être équivalente à environ 3 fois la CEC du minéral argileux. En revanche, pour la palygorskite, les résultats ont montré que le recours au préalable à sa modification organophile de la palygorskite avec le CTAB s'avère non nécessaire dans la mesure où le photocatalyseur supporté TiO₂-palygorskite développé à partir de la palygorskite non organomodifiée exhibe des propriétés remarquables.

Références bibliographiques

- [1] L. Khalfallah Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras. Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites. *Microporous Materials* (1994), 2, 525–535.
- [2] J.L. Valverde, P. Sánchez, F. Dorado, C.B. Molina, A. Romero. Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *Microporous and Mesoporous Materials* (2002), 54, 155-165.
- [3] J.L. Valverde, A. de Lucas, F. Dorado, A. Romero, P. B. García. Influence of the operating parameters on the selective catalytic reduction of NO with hydrocarbons using Cu-ion-exchanged titanium pillared interlayer clays (Ti-PILCs). *Ind. Eng. Chem. Res* (2005), 44, 2955-2965.
- [4] J.P. Jolivet. De la solution à l'oxyde: Condensation des cations en solution aqueuse, chimie de surface des oxydes. International. editions/CNRS edition Paris (1994), 387 pages.
- [5] B. Rhouta, H. Kaddami, J. Elbarqy, M. Amjoud, L. Daoudi, F. Maury, F. Senocq, A. Maazouz and J.-F. Gerard. Elucidating the crystal-chemistry of Jbel Rhassoul stevensite (Morocco) by advanced analytical techniques. *Clay minerals* (2008), 43, 393–404.
- [6] K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienwska. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry* (1985), 57, 603-619.
- [7] F. Rouquerol, L. Luciani, P. Llewellyn, R. Denoyel et J. Rouquerol. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Analyse et Caractérisation*, (2003) P1050: 1 - 24.
- [8] A. Corma, A. Mifsud, E. Sanz. Influence of the chemical composition and textural characteristics of palygorskite on the acid leaching of octahedral cations. *Clay Minerals* (1987), 22, 225-232.
- [9] H. Kaviratna, T.J. Pinnavaia. Acid hydrolysis of octahedral Mg²⁺ sites in 2:1 layered silicates: an assessment of edge attack and gallery access mechanisms. *Clays and Clay Minerals* (1994), 42, 717-723.

- [10] R. Mokaya, W. Jones. Pillared clays and pillared acid activated clays: a comparative study of physical, acidic, and catalytic properties. *Journal of Catalysis* (1995), 153, 76-85.
- [11] H. Chamley. *Clay Sedimentology*. Springer, Berlin (1989), 623 pages.
- [12] W.D. Keller. The nascence of clay minerals. *Clays and Clay Minerals* (1985), 33, 161-172.
- [13] M.D. Wilson and E.D. Pittman. Authigenic clays in sandstones: Recognition and influence of reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Journal of Sedimentary Petrology* (1977), 47, 331.
- [14] B. Paul, W-N. Martens and R-L. Frost. Immobilised anatase on clay mineral particles as a photocatalyst for herbicides degradation. *Applied Clay Science* (2012), 57, 49-54.
- [15] S.M. Hant, G.S. Attard, R. Riddle, K.M. Ryan. Periodic binary Si:Ti, Si:Al mixed macroporous oxides with ultrahigh heteroatom loading: A facile sol-gel approach. *Chemistry of Materials* (2005), 17(6), 1434-1440.
- [16] G. Lagaly. Interaction of alkylamines with different types of layered compounds. *Solid State Ionics* (1986), 22, 43-51.
- [17] S-Y. Lee and S-J. Kim. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* (2002), 211, 19-26
- [18] G. Lagaly and I. Dékány. Adsorption on hydrophobized surfaces: Clusters and self-organization (2005) 114-115, 189-204.
- [19] L. B. de Paiva, A. R. Morales, and F. R. Valenzuela Diaz. Organoclays: Properties, preparation and applications., *Applied Clay Science* (2008), 42, 8-24.
- [20] R. Liu, R-L. Frost, W-N. Martens, and Y. Yuan. Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems. *Journal of Colloid and Interface Science* (2008), 327, 287-294.
- [21] H. He, Y. Ma, J. Zhu, P. Yuan, Y. Qing. Organoclays prepared from montmorillonites with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science* (2010), 48, 67-72.
- [22] L. Wang, Z. Chen, X. Wang, S. Yan, J. Wang and Y. Fan. Preparation of organo-vermiculite with large interlayer space by hot solution and ball milling methods: A comparative study. *Applied Clay science* (2011), 51, 151-157.

- [23] A.R. Mermut and G. Lagaly. Baseline studies of the clay minerals society source clays: layer-charge determination and characteristics of those minerals containing 2:1 layers. *Clays and Clay Minerals* (2001), 49, 393-397.
- [24] H. He, R-L. Frost, T. Bostrom, Peng. Yuan, L. Duong, D. Yang, Y. Xi and J. T. Klopogge. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science* (2006), 31, 262–271.
- [25] W. Xie, Z.M. Gao, K.L. Liu, W.P. Pan, R. Vaia, D. Hunter, A. Singh. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. *Thermochimica Acta* (2001), 367–368, 339–350.
- [26] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Shimanovska. Pyridine-TiO₂ surface interaction as a probe for surface active centers analysis. *Applied Surface Science* (2003), 214, 222-231.
- [27] T. Tong, J. Zhang, B. Tian, F. Chen, D. He. Preparation and characterization of anatase TiO₂ microspheres with porous frameworks via controlled hydrolysis of titanium alkoxide followed by hydrothermal treatment. *Materials Letters* (2008), 62, 2970-2972.
- [28] S. Letaïef and E. Ruiz-Hitzky. Silica-clay nanocomposites., *Chemical Communications* (2003), DOI: 10.1039/b310854f, 2996-2997.
- [29] S. Letaïef, M. A. Martin-Luengo, P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky. A Colloidal Route for Delamination of Layered Solids: Novel Porous-Clay Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* (2006), 16, 401-409.
- [30] A. Alvarez, J. Santaren, R. Perez-Castell, B. Casal, E. Ruiz-Hitzky, P. Levitz, J.J. Fripiat. (1987) Dans le Proceeding of the International Clay Conference, Denver, L.G. Schultz, H. Van Olphen, F.A. Mumpton. Eds., *The Clay Minerals Society: Bloomington* (1985), p 370.
- [31] P. Aranda, R. Kun, M. A. Martin-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány and E. Ruiz-Hitzky. Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater* (2008), 20, 84-91.
- [32] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M-C. Lafont, A. Jada, F. Senocq, L. Daoudi. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported natural palygorskite microfibers. *Applied Clay Science* (2011), 52, 301-311.
- [33] Y-J. Huang, Z. Li, S-Z. Li, Z-L. Shi, L. Yin, Y-F. Hsia. Mössbauer investigations of palygorskite from Xuyi. China. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* (2007), 260, 657–662.

- [34] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem* (2004), 32, 33-177.
- [35] H.Z. Zhang, J.F. Banfield. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania. *J. Mater. Chem* (1998), 8, 2073–2706.
- [36] H.Z. Zhang, J.F. Banfield. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO₂. *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 3481–3487.
- [37] J.F. Banfield, B.L. Bischoff, M.A. Anderson. TiO₂ accessory minerals: coarsening, and transformation kinetics in pure and doped synthetic nanocrystalline materials. *Chem. Geol* (1993), 110, 211-231.
- [38] K.-N. P. Kumar, J. Kumar, K. Keizer. Effect of peptization on densification and phase-transformation behavior of sol-gel-derived nanostructured titania. *J. Am. Ceram. Soc* (1994), 77, 1396-1400.
- [39] C.C. Wang, J.Y. Ying. Sol-Gel Synthesis and Hydrothermal Processing of Anatase and Rutile Titania Nanocrystals. *Chem. Mater* (1999), 11, 3113–3120.
- [40] K.-N. P. Kumar. Growth of rutile crystallites during the initial stage of anatase-to-rutile transformation in pure titania and in titania-alumina nanocomposites. *Scr. Metall. Mater* (1995), 32, 873-877.

**Chapitre V : Etude d'activités
photocatalytiques des différents
photocatalyseurs supportés: TiO₂-
minéraux argileux**

L'étude d'activité photocatalytique des différents échantillons de photocatalyseurs supportés TiO₂-minéraux argileux, élaborés selon les différentes méthodes décrites dans le chapitre II et exhaustivement caractérisés dans le chapitre IV, ont été réalisées vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du colorant modèle orange G (OG) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Comme démontré dans le chapitre III, paragraphe III-1-2, le choix de ce colorant anionique est justifié par le fait qu'il ne manifeste pas d'affinité d'adsorption vis-à-vis des minéraux argileux, susceptible d'interférer avec le phénomène de photocatalyse, et ce en raison des interactions de répulsion entre ses espèces et les particules de silicates, toutes les deux chargées négativement [1]. Tout de même, il importe de rappeler que le temps zéro de la réaction photocatalytique ainsi que la concentration C₀ de l'OG sont définis au moment où la dispersion du solide dans la solution de l'OG commence à être irradiée par les UV après qu'elle soit laissée sous agitation dans le noir pendant environ au moins 1 h. Ensuite, les activités de ces photocatalyseurs TiO₂ immobilisés sur les différents minéraux argileux ont été comparées à celle de la poudre de TiO₂ élaborée en absence des minéraux argileux ou à celle de la poudre commercialement disponible sous le nom de Degussa P25 (souvent utilisée en référence dans la littérature).

V-1 Photocatalyseurs supportés TiO₂-minéraux argileux préparés par pontage

La figure V-1 représente la superposition des courbes de variation de la proportion (C/C₀) d'OG éliminée en présence de stévensite ou de beidellite pontées par TiO₂ en fonction du temps d'irradiation. Comme prévu, ces courbes révèlent qu'aussi bien la stévensite que la beidellite non modifiées apparaissent non photoactives durant les 180 mn d'essai vis-à-vis de l'élimination de l'OG. Par contre, nous remarquons une légère diminution de la concentration de l'OG sous irradiation UV en présence de la stévensite ou de la beidellite pontées, traduisant une très faible photoactivité de ces échantillons en bon accord avec le fait que le TiO₂ formé dans ces cas est amorphe, comme il a été démontré dans le chapitre IV par DRX (Figure IV-1). L'allure des deux courbes de variation de la concentration de l'OG en présence des deux échantillons pontés est par ailleurs similaire; ce qui indique par conséquent qu'ils manifestent pratiquement la même activité photocatalytique. Cette activité demeure toutefois faible dans la mesure où juste environ 13% d'OG a pu être dégradée en présence des deux échantillons pontés par TiO₂ au bout de 90 mn.

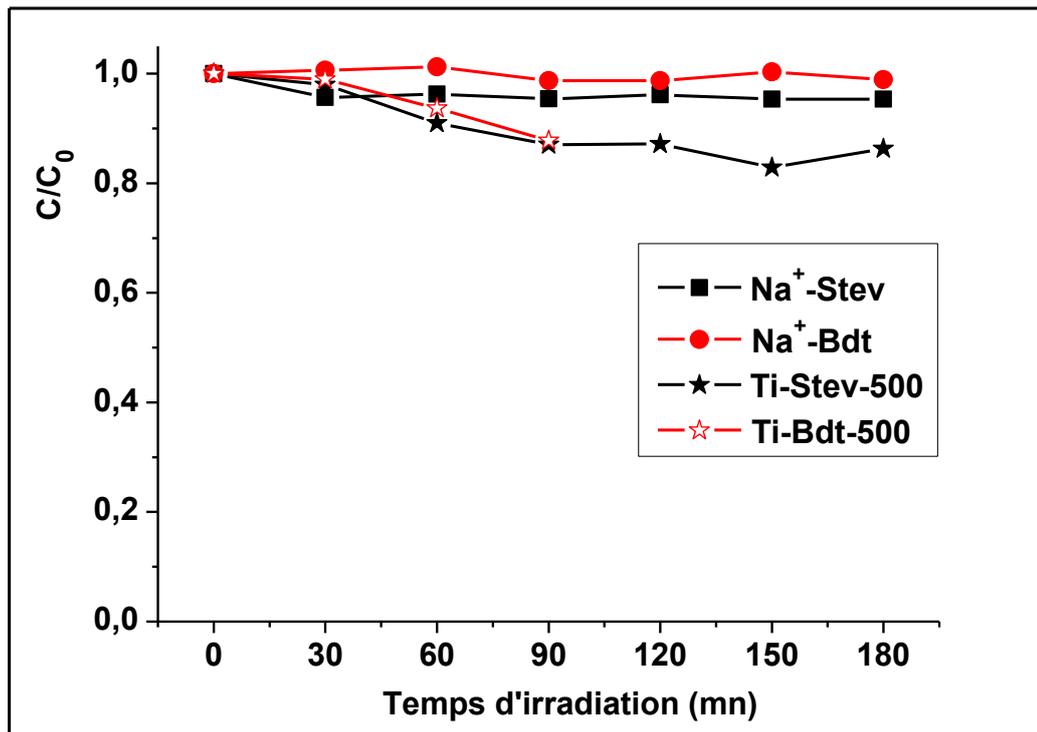


Figure V-1: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de stévensite et de beidellite initiales (Na^+ -Stev et Na^+ -Bdt respectivement), de stévensite et de beidellite pontées par TiO_2 après recuit à $500\text{ }^\circ\text{C}$ d'échantillons précurseurs correspondants.

V-2 Photocatalyseurs supportés TiO_2 -minéraux argileux préparés par la méthode solvothermale

Comme précisé dans le chapitre IV, paragraphe IV-2, seule la stévensite a fait l'objet de fonctionnalisation par TiO_2 selon la méthode solvothermale. La figure V-2 reporte la superposition des courbes de variation de la concentration relative de l'OG en fonction du temps d'irradiation de dispersions contenant la stévensite de départ (Na^+ -stévensite) et des échantillons de stévensite fonctionnalisée Ti-S-Stev-0,2 et Ti-S-Stev-0,4 dont les rapports stévensite/Ti, correspondant aux rapports massiques entre la stévensite et le précurseur de Ti ($TiCl_3$), sont de l'ordre de 1:0,2 et 1:0,4 respectivement. Nous remarquons que par rapport à l'échantillon de stévensite non modifié, les échantillons fonctionnalisés par la méthode solvothermale manifestent une activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de l'OG. Seulement, nous constatons que cette activité est d'autant plus accentuée que la quantité du

précurseur de Ti, mise en jeu dans la procédure solvothermale, est élevée. En effet, l'échantillon Ti-S-Stev-0,4, préparé avec 0,4 g de TiCl₃, a permis d'éliminer au bout de 150 mn environ 80% d'OG au moment où l'échantillon Ti-S-Stev-0,2, dont la synthèse a mis en jeu une masse d'environ 0,2 g de TiCl₃, n'en a dégradé qu'aux alentours de 25%. Cette différence dans le taux de dégradation de l'OG entre les deux échantillons est vraisemblablement due à la quantité importante d'anatase photoactive formée dans l'échantillon préparé avec la quantité la plus élevée du précurseur de Ti, comme démontré dans le chapitre IV, paragraphe IV-2.

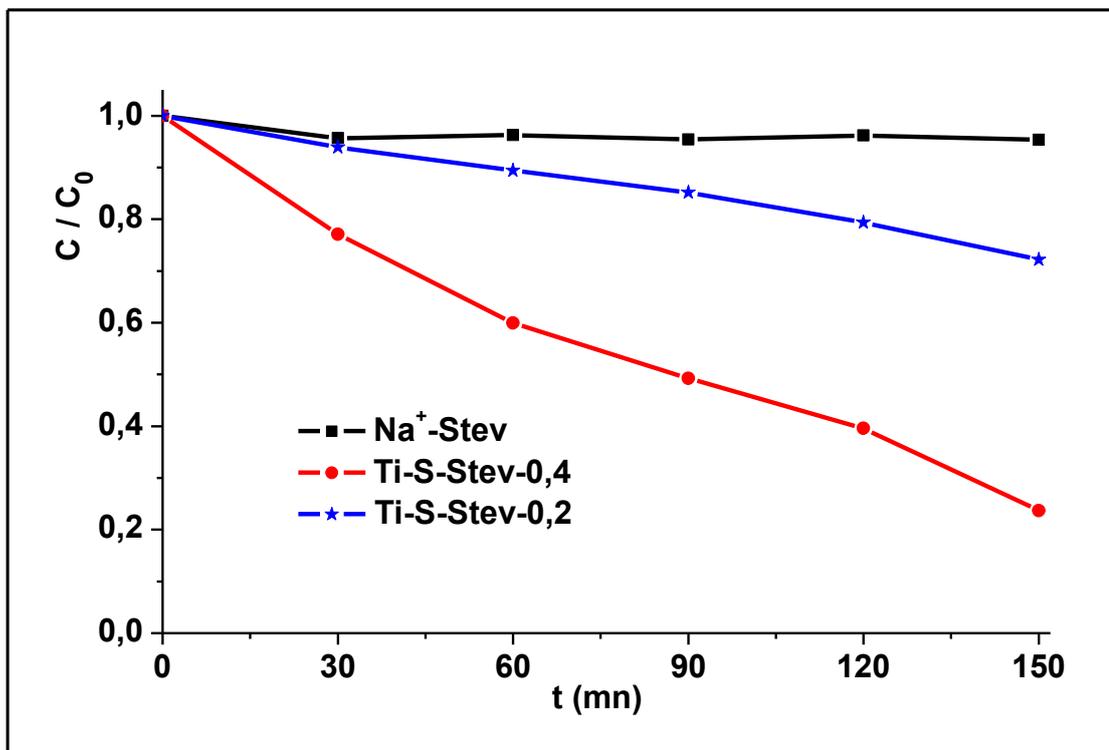


Figure V-2: Variation de la concentration d'OG (où C₀ et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial t = 0, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de stévensite initiale (Na⁺-stévensite) et de stévensite fonctionnalisée par la méthode solvothermale selon les rapports massiques de stévensite et de TiCl₃ d'environ 1:0,2 (Ti-S-Stev-0,2) et 1:0,4 (Ti-S-Stev-0,4).

V-3 Photocatalyseurs supportés TiO₂-minéraux argileux préparés par la méthode colloïdale

V-3-1 Photocatalyseurs supportés à base de beidellite

V-3-1-1- Effet de la quantité de CTAB

La figure V-3 présente la variation de la concentration de l'OG dans une solution aqueuse après l'irradiation sous UV des échantillons de photocatalyseur TiO₂ supporté sur la beidellite, développés par recuit à 600 °C pendant 1h d'échantillons précurseurs correspondants, à leurs tours élaborés à partir de beidellite préalablement organomodifiée par des quantités différentes de surfactant: le cethyltriméthylammonium (CTA⁺) équivalentes à x CEC du silicate ($0 \leq x \leq 5$). Comme précisé ci-dessus, l'essai de maintien en absence d'irradiations UV de la dispersion dans l'OG de la poudre de nanocomposite TiO₂-beidellite (échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti-600), développé à partir de la beidellite modifiée avec une quantité de CTA⁺ équivalente à 3 CEC, révèle une faible diminution de la concentration de l'OG d'environ 4% correspondant à la proportion adsorbée. La saturation de l'adsorption est obtenue au bout de 15 mn. Ainsi, les essais de photocatalyse ont été réalisés après que les dispersions dans l'orange G des différentes poudres de photocatalyseurs supportés soient restées, comme précisé ci-dessus, au moins 1 h en contact avec l'OG sans irradiation UV pour annuler toute interférence dans l'élimination du colorant entre l'adsorption et la photocatalyse. La comparaison entre les différentes courbes de variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation montre qu'elles dépendent de la quantité du surfactant CTAB utilisée dans la modification organophile préalable de la beidellite. En effet, nous remarquons que le nanocomposite de photocatalyseur TiO₂ supporté sur la beidellite, élaboré à partir d'une beidellite antérieurement modifiée avec une quantité équivalente à 5 CEC de CTAB (échantillon 5CTA⁺-Bdt-Ti-600), manifeste la plus faible activité puisqu'il ne permet de dégrader la quasi totalité de l'OG qu'au bout d'environ 90 mn. En revanche, les photocatalyseurs supportés TiO₂-beidellite développés à partir de la beidellite non modifiée (échantillon 0CTA⁺-Bdt-Ti-600) ou modifiée avec des quantités de CTAB équivalentes à 1 et 2 CEC (échantillons 1CTA⁺-Bdt-Ti-600 et 2CTA⁺-Bdt-Ti-600 respectivement) manifestent presque des activités photocatalytiques de même ordre mais qui restent relativement meilleures que celle correspondant au photocatalyseur supporté préparé à partir de la beidellite modifiée avec 5CEC de CTAB. En effet, l'intégralité de l'OG abattue en présence de ces photocatalyseurs supportés est achevée au bout d'à peu près 45 mn. Toutefois, l'échantillon manifestant l'activité photocatalytique la plus élevée demeure le photocatalyseur

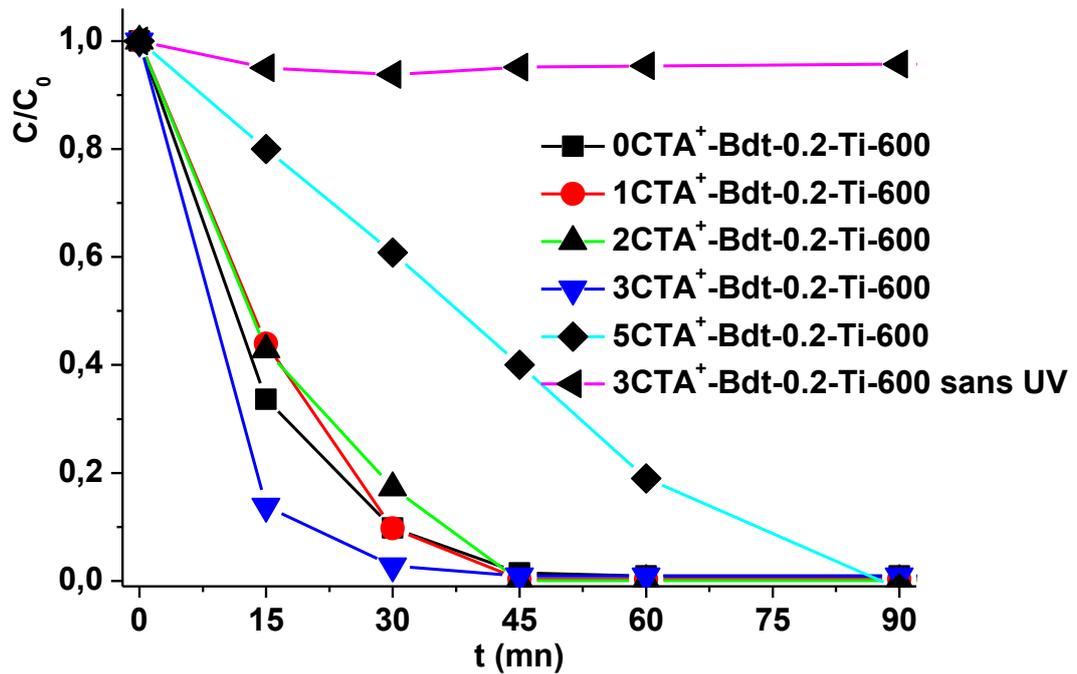


Figure IV-3: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de beidellite préalablement modifiés avec des quantités variables de CTAB (0, 1, 2, 3 et 5CEC) puis fonctionnalisés avec le précurseur de titane et calcinés enfin à 600 °C.

supporté synthétisé à partir de la beidellite préalablement organomodifiée avec 3CEC de CTAB. En effet, cet échantillon permet l'abattement de la totalité de l'OG pendant à peine 30 mn. Cette différence d'activités photocatalytiques entre les différents échantillons en fonction de la quantité du tensioactif CTAB utilisé dans la modification organophile préalable de la beidellite peut être parfaitement corrélée avec les caractéristiques microstructurales et texturales de l'anatase développée dans ces échantillons et qui sont exhaustivement décrites dans le chapitre IV, partie IV-3-1. En effet, les différentes caractérisations révèlent que la couche d'anatase, couvrant les feuillets de la beidellite préalablement modifiée avec 5 CEC de CTAB dans le photocatalyseur supporté (5CTA⁺-Bdt-Ti-600) trouvé le moins actif photocatalytiquement, est épaisse et exhibe une microstructure poreuse où la taille des nanoparticules de TiO_2 est élevée (≈ 25 nm) (Figure IV- 31A) et manifeste par conséquent une tendance à se convertir facilement en rutile moins photoactive. En revanche, le film d'anatase développé sur les feuillets de la beidellite n'ayant pas été préalablement modifiée

par le CTAB dans l'échantillon photocatalyseur supporté (0CTA⁺-Bdt-Ti-600) présentant une photoactivité intermédiaire, paraît relativement plus mince et compacte où la taille des nanoparticules est relativement plus faible mais qui paraît ne pas revêtir certaines particules ou partiellement quelques autres particules de la beidellite. Néanmoins, le photocatalyseur supporté, élaboré à partir de la beidellite organomodifiée avec 3 CEC de CTAB et qui manifeste l'activité photocatalytique la plus élevée vis-à-vis de l'élimination du colorant, paraît avoir, comme décrit dans le chapitre IV, Figure IV- 31B, la microstructure et la texture la plus optimale, caractérisée par un film mince, intègre et compacte couvrant d'une manière assez homogène tous les feuillets du phyllosilicate et où la distribution des nanoparticules apparaît monodisperse avec une taille moyenne relativement plus faible (≈ 12 nm) permettant à l'anatase dans cet échantillon de mieux résister à la transition en rutile moins active photocatalytiquement.

Compte-tenu des performances en terme d'activité photocatalytique du matériau photocatalyseur supporté élaboré à partir de la beidellite organomodifiée par une quantité de CTAB équivalente à 3 CEC du phyllosilicate, nous avons cherché à étudier par la suite l'influence de certains paramètres sur l'activité photocatalytique de ce matériau.

V-3-1-2- Effet de la température de recuit

L'étude de l'influence de la température de recuit de l'échantillon précurseur de beidellite, préalablement organomodifiée par 3 CEC de CTAB et fonctionnalisée par la suite par le précurseur de Ti (échantillon 3CTA⁺-Bdt-Ti) sur son activité photocatalytique, a donné lieu aux résultats reportés sur la figure V-4. La courbe de variation de la concentration du colorant en fonction du temps en présence de l'échantillon précurseur avant tout traitement thermique (3CTA⁺-Bdt- Ti) a été obtenue en absence d'irradiation UV. La forte diminution de la concentration d'OG (élimination presque de toute la quantité d'OG au bout de 30 mn), observée avec cet échantillon en absence de toute irradiation, est essentiellement due à l'adsorption et non pas à la photocatalyse. En effet, comme il a été établi dans le chapitre II, partie II-2-7, la modification de la beidellite avec une quantité de surfactant CTA⁺ équivalente à 3 CEC inverse la charge négative de ses particules (Figure III-21). De ce fait et tout en étant organophile, elle adsorbe fortement les entités anioniques d'OG via des interactions électrostatiques [1]. Par ailleurs, nous remarquons que pour des températures inférieures à 600°C, l'activité du photocatalyseur supporté est d'autant plus élevée que la température du recuit du matériau précurseur correspondant est importante. En effet, le recuit

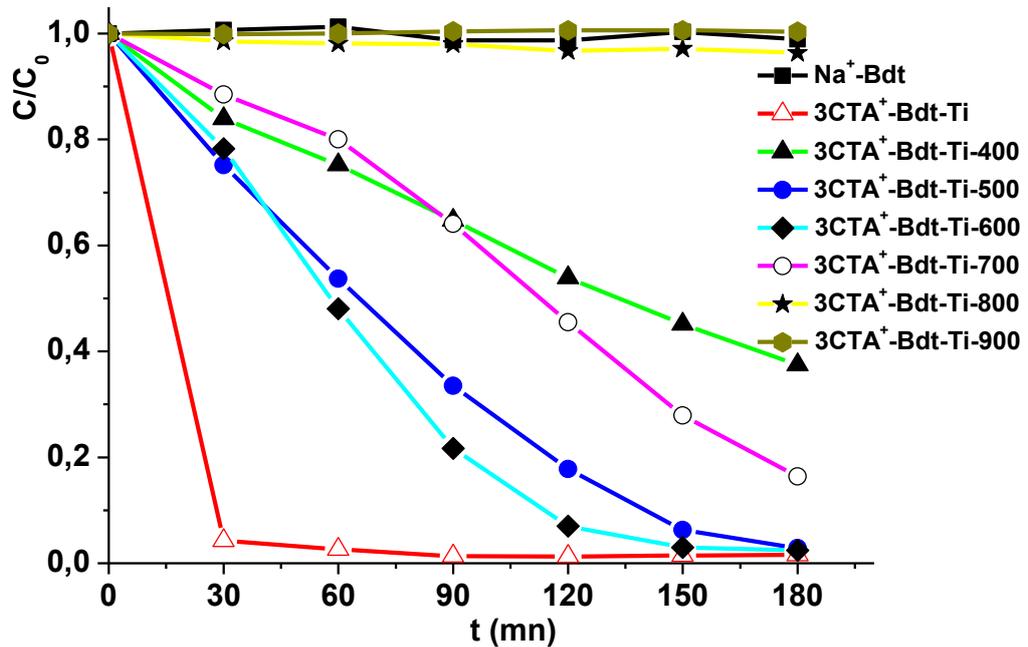


Figure V-4 : Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de beidellite préalablement modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisés par le précurseur de Ti et recuits à différentes températures.

à 400 °C engendre un matériau photocatalyseur capable d'éliminer au bout de 180 mn environ 60% de l'OG du milieu aqueux. En revanche, l'échantillon ayant subi un traitement thermique à 500 °C permet d'abattre presque la totalité de l'OG pendant un temps d'irradiation de 180 mn. Néanmoins, l'échantillon recuit à 600 °C est le plus actif puisqu'il permet la dégradation quasi complète de l'OG au bout d'environ 150 min d'irradiation. De plus il importe de noter que la pente de la courbe de diminution de la concentration de l'OG durant les premières 120 mn, enregistrée sur l'échantillon recuit à 600 °C, est plus élevée que celle, observée pour l'échantillon traité à 500 °C; ce qui traduit la forte vitesse d'élimination sous UV du colorant lorsque le recuit de l'échantillon précurseur est effectué à 600 °C par rapport à 500 °C. Cette augmentation de l'activité photocatalytique du matériau photocatalyseur supporté TiO_2 -beidellite dans ce domaine de température de recuit de l'échantillon précurseur correspondant est due au fait de l'amélioration de la cristallisation de l'anatase photoactive comme il a été démontré au chapitre IV par la diffraction des rayons X à température programmable (Figure IV-27a). Lorsque la température de recuit est au-delà de

600 °C, on assiste à une baisse d'activité du matériau photocatalyseur supporté engendré qui s'accroît d'autant plus que le recuit est opéré à une température très élevée. En effet, l'échantillon recuit à 700 °C permet l'élimination de 85% d'OG pendant 180 mn d'irradiation alors que les échantillons recuits à 800 et 900 °C s'avèrent pratiquement inactifs à l'instar de la beidellite initiale (Na^+ -Bdt). Cette chute drastique de l'activité du photocatalyseur supporté lorsque la température de recuit augmente considérablement au-delà de 600 °C est imputable, comme démontré au chapitre IV, partie IV-3 par DRX à température programmable (Figures IV-27 et IV-30) à la croissance de la taille des nanoparticules d'anatase, à l'issue de leur frittage à haute température, au-delà de la taille critique conduisant à sa conversion en rutile moins active. La figure V-5 illustre schématiquement la corrélation entre l'évolution de la microstructure du film d'hydrate de Ti, de la taille des cristallites de la phase photoactive anatase et du rutile moins active en fonction de la température de recuit des matériaux

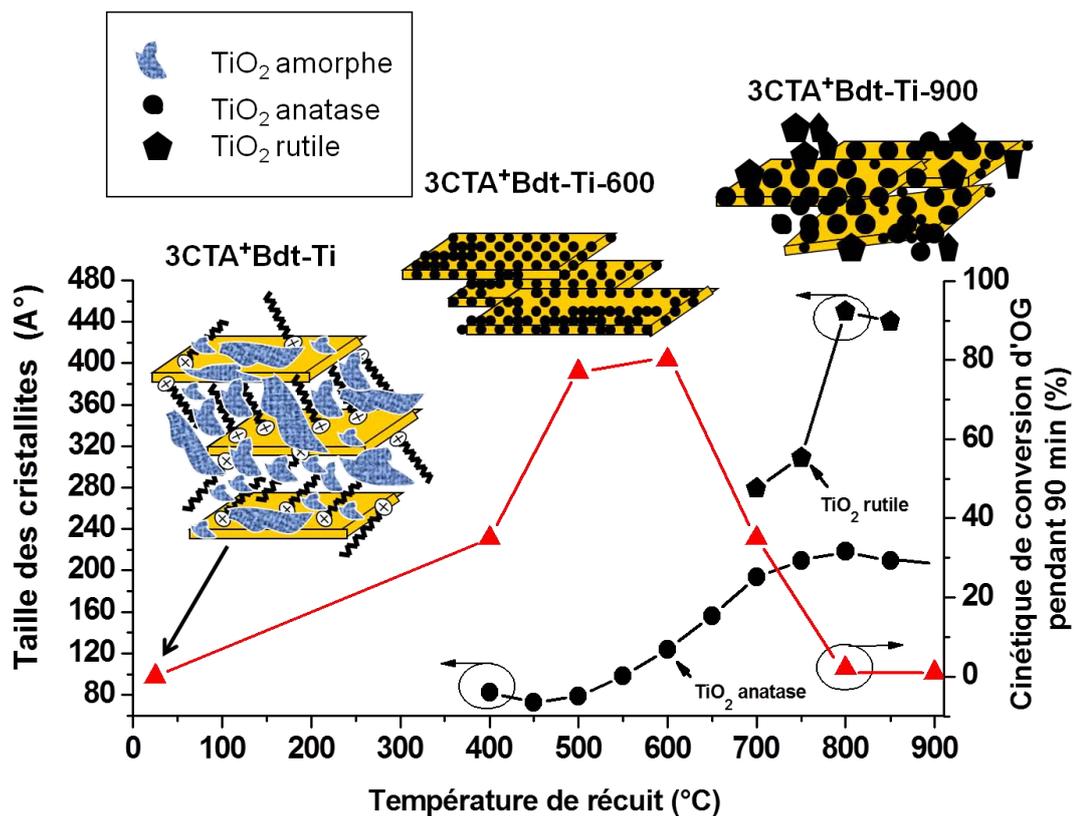


Figure V-5: Récapitulatif graphique illustrant la variation de l'activité photocatalytique des différents échantillons en fonction de la microstructure, la composition et la taille des particules du film d'oxyde TiO_2 développé sur les surfaces des feuillets de beidellite.

photocatalyseurs précurseurs correspondants à base de beidellite et leurs activités photocatalytiques.

V-3-1-3- Effet de la présence des impuretés

Comme il a été décrit dans le chapitre III, partie III-2, l'efficacité de purification de l'argile beidellitique dépend de la nature de l'attaque acide. Ainsi, l'utilisation de la solution tampon CH_3COOH/CH_3COO^- ne permet pas la dissolution totale des carbonates alors que l'attaque à l'aide de HCl (0,2N) conduit à l'élimination complète de la calcite tout en préservant l'intégrité structurale de la beidellite. Ainsi, nous avons élaboré des matériaux photocatalyseurs supportés $3CTA^+-Bdt-tampon-Ti-600$ ou $3CTA^+-Bdt-0,2N-Ti-600$ à base de beidellite purifiée par la solution tampon ou par HCl (0,2N) respectivement et ce en vue d'examiner l'influence éventuelle de la présence des impuretés sur leurs activités photocatalytiques. La figure V-6 présente la cinétique de la photodégradation de l'OG sur ces échantillons photocatalyseurs supportés. Il en ressort que l'échantillon de beidellite exempt

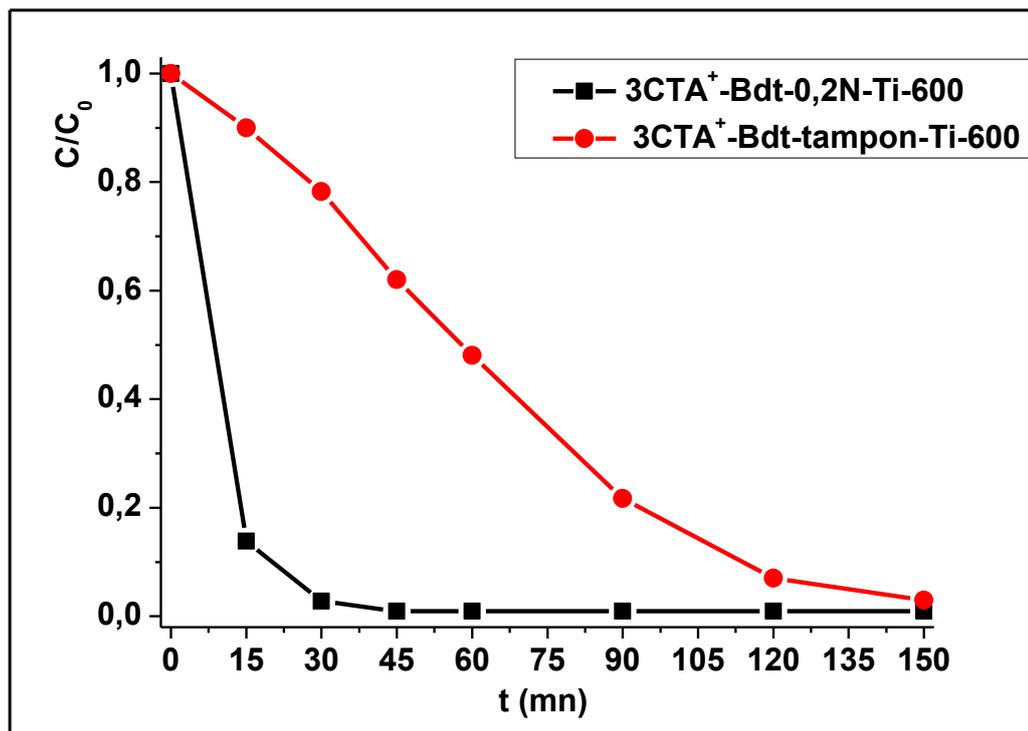


Figure V-6: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de beidellite préalablement traitée par solution tampon ou $HCl(0,2N)$, modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisés par le précurseur de Ti et recuits à $600^\circ C$.

d'impuretés de carbonate conduit à l'obtention d'un matériau photocatalyseur supporté exhibant une activité catalytique considérablement plus importante que celle du photocatalyseur supporté développé à partir de la beidellite dans laquelle des carbonates subsistent. En effet, le matériau photocatalyseur 3CTA⁺-Bdt-0,2N-Ti-600 est capable d'éliminer au bout d'à peine 30 mn d'irradiation presque la globalité de l'OG. En revanche, cette performance n'est atteinte par le photocatalyseur 3CTA⁺-Bdt-tampon-Ti-600 qu'après environ 150 mn d'irradiation.

V-3-2- Photocatalyseurs supportés à base de stévensite

Pour ce qui concerne la stévensite, l'étude de l'effet de la température a été effectuée sur les matériaux photocatalyseurs supportés TiO₂-stévensite obtenus par recuits à différentes températures des échantillons précurseurs fonctionnalisés par le précurseur de Ti (3CTA⁺-Stev-Ti), à leurs tours préparés à partir de la stévensite préalablement organomodifiée par 3 CEC du tensioactif CTAB. Les différentes courbes de variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation en présence des dispersions de ces matériaux photocatalyseurs sont reportées dans la figure V-7. Ces courbes montrent pratiquement la même tendance que celle manifestée par les matériaux photocatalyseurs supportés à base de la beidellite quant à la dépendance de leurs activités photocatalytiques vis-à-vis de la température de recuit. En effet, nous remarquons que, pour les mêmes raisons expliquées ci-dessus pour les photocatalyseurs supportés à base de la beidellite, l'activité photocatalytique augmente au fur et à mesure que la température du recuit augmente pour atteindre son maximum pour l'échantillon traité à 600 °C, comme pour la beidellite. Au-delà de 600 °C, l'activité photocatalytique des échantillons photocatalyseurs supportés à base de stévensite diminue drastiquement pour s'annuler pour les échantillons traités à partir de 800 °C. Toutefois, il importe de noter qu'une comparaison entre les deux figures V-4 et V-7, correspondant aux courbes de cinétique de photodégradation de l'OG en présence des échantillons photocatalyseurs supportés à base de beidellite et de stévensite respectivement, permet de déduire que pour une même température de recuit, les échantillons à base de beidellite présentent une activité photocatalytique presque deux fois plus élevée que ceux à base de la stévensite. En effet, à titre d'exemple, l'échantillon de photocatalyseur supporté développé par recuit à 600 °C à base de beidellite purifiée par la solution tampon permet l'élimination totale de l'OG au bout de 150 mn alors que celui à base de stévensite développé par recuit à la même température ne permet de dégrader pendant la même durée qu'environ 60% d'OG.

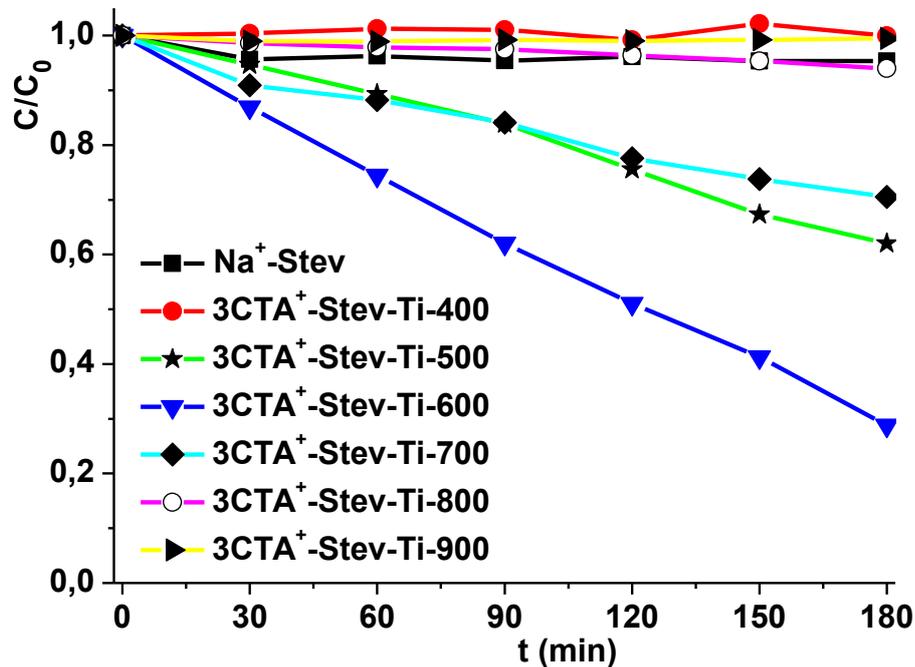


Figure V-7: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de stévensite préalablement modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisés par le précurseur de Ti et recuits à différentes températures.

V-3-3- Photocatalyseurs à base de palygorskite

V-3-3-1- Effet de la température de recuit

La figure V-8 reporte la superposition des courbes de variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation en présence de la palygorskite initiale (Na^+ -Pal), de l'échantillon précurseur fonctionnalisé par le précurseur de Ti ($3CTA^+$ -Pal_{lavé}-Ti), élaboré à son tour à partir de la palygorskite préalablement organomodifiée par une quantité équivalente à 3 CEC de CTAB et ayant subi des lavages intensifs, et de différents échantillons photocatalyseurs supportés développés à l'issue du recuit de l'échantillon précurseur fonctionnalisé à différentes températures ($3CTA^+$ -Pal_{lavé}-Ti-T où T désigne la température du recuit). Il est à remarquer que, comme pour la stévensite ou la beidellite initiales, l'échantillon de palygorskite homoionisée de départ (Na^+ -Pal), n'entraîne pas de réduction notable de la concentration d'OG. Cela signifie d'une part qu'il ne manifeste aucune activité photocatalytique comme prévu en raison de l'absence de composé doté de telle

propriété, et d'autre part que l'adsorption de ce polluant modèle est négligeable sur cet échantillon en bon accord avec nos travaux récents [1]. Ce résultat confirme davantage le choix judicieux de l'OG comme colorant satisfaisant aux exigences des tests photocatalytiques. De même, l'échantillon précurseur fonctionnalisé brut d'élaboration (3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti) est presque inactif puisqu'il induit l'élimination de seulement 15% d'OG au bout de 150 min. Cette faible diminution de la concentration du colorant dans la solution aqueuse est plutôt due à l'adsorption qu'à la photocatalyse car, comme il a été prouvé par DRX (Figure IV-44) dans le chapitre IV, partie IV-3-2, TiO₂ anatase n'est pas encore formée à ce stade sur les fibres de palygorskite. De plus, compte-tenu du caractère organophile de cet échantillon d'une part et de la transformation en charges positives des fibres de palygorskite, comme prouvé par microméteck (Figure IV-51) du fait de l'ajout en excès des cations de surfactant CTA⁺ (3CEC), cet échantillon manifeste une affinité pour l'adsorption via des interactions électrostatiques du colorant anionique.

Comme pour la beidellite et la stévensite, la température de recuit de l'échantillon précurseur fonctionnalisé à base de palygorskite (3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti) joue un rôle important dans les performances d'activité de ce photocatalyseur supporté. En effet, Le recuit à 400 °C (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-400) induit une diminution de la concentration de l'OG légèrement meilleure que celle enregistrée sur l'échantillon précurseur brut d'élaboration (3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti), mais ce comportement ne reflète pas une activité photocatalytique de cet échantillon du fait que la faible élimination de l'OG observée est très lente (Figure V-8). En effet, d'après la diffraction des rayons X à température programmable (chapitre IV, partie IV-3-2, Figure IV-44), l'anatase n'est pas encore formée à 400 °C et il y a en plus une contamination non négligeable de carbone provenant de la pyrolyse du surfactant CTAB, reconnaissable à la couleur gris-foncée de l'échantillon. Les matériaux nanocomposites TiO₂-palygorskite obtenus à l'issue de recuits à 500 °C (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-500) ou encore mieux à 600 °C (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-600) manifestent une activité photocatalytique très élevée puisqu'ils permettent l'élimination presque totale de l'OG au bout environ de 90 mn. Le traitement à 700 °C (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-700) engendre une baisse d'activité photocatalytique par rapport aux traitements à 500 ou 600 °C. Cette diminution d'activité photocatalytique s'accroît lors du recuit à 900°C (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-900) puisque le matériau nanocomposite qui en résulte ne dégrade que 50% seulement de la quantité initiale du colorant au bout de 150 mn. Comme expliqué ci-dessus pour la beidellite et la stévensite, cette variation du comportement d'activité photocatalytique

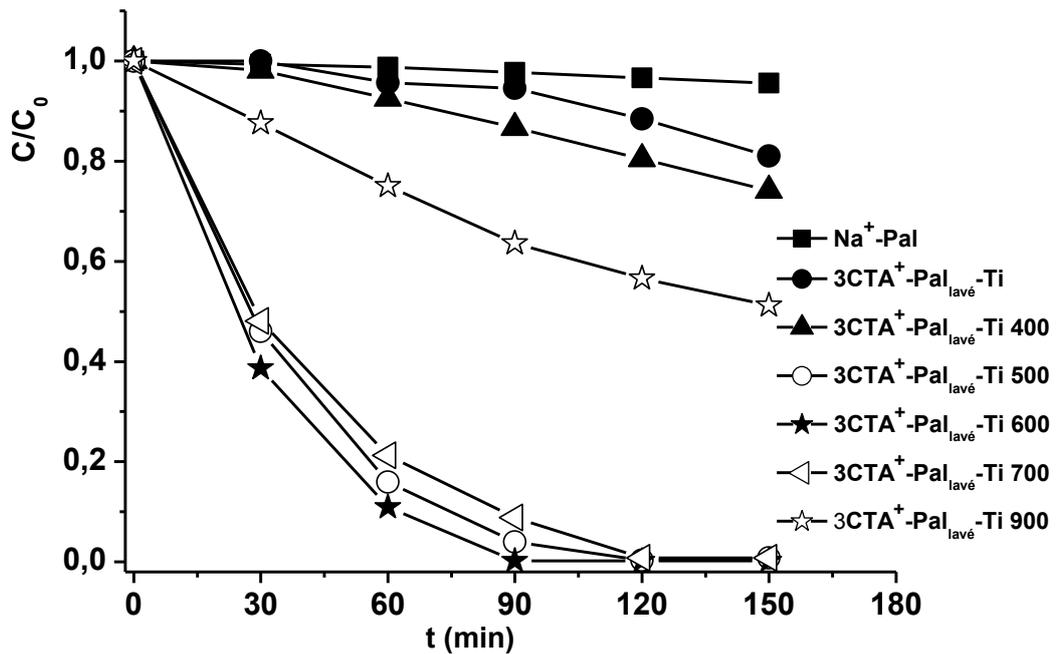


Figure V-8: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons Na^+ -Pal, $3CTA^+$ -Pal_{lavé}-Ti et différents TiO_2 -palygorskite nanocomposites obtenus lors de recuits pendant 1 h aux différentes températures dans l'intervalle 400-900 °C.

des différents matériaux en fonction de la température de recuit peut être corrélé à la formation de nanoparticules d'anatase active observée par DRX à température programmable au dessus de 450 °C et à la cristallisation de la phase rutile moins active à des températures élevées (voir chapitre IV, partie IV-3-2, Figures IV-44 et IV-45).

Le tableau V-1 récapitule les taux de conversion de l'OG en fonction de la température et/ou de la durée de recuit lors de tests photocatalytiques en présence des différents matériaux nanocomposites à base de palygorskite. Il importe de noter que le traitement sous air à 500 °C pendant 5 h permet d'améliorer légèrement l'activité photocatalytique (88% de l'OG éliminé) par rapport à celui effectué pendant 1 h (84% de l'OG dégradé). Toutefois, le meilleur rendement d'activité photocatalytique est enregistré pour l'échantillon traité à 600 °C pendant 1 h (90% de l'OG éliminé). Par la suite, on assiste à une diminution de l'activité photocatalytique au fur et à mesure que la température de recuit augmente, tout en constatant tout de même que l'échantillon recuit à 900°C demeure encore actif (25% de l'OG dégradé). Ce résultat témoigne vraisemblablement de la bonne stabilité thermique d'anatase

immobilisée sur les fibres de palygorskite lorsque la température et/ou le temps de recuit augmentent ainsi qu'aux changements structuraux. Néanmoins, La meilleure activité photocatalytique est observée pour les échantillons calcinés dans la gamme de température 500-600 ° C pour lesquelles la taille moyenne des cristallites d'anatase, révélée par des observations au MET, est aux alentours de 8 nm (voir chapitre IV, partie IV-3-2, Figure IV-47). La baisse de l'activité photocatalytique observée pour des températures de traitement

Tableau V-1: proportion d'Orange G éliminé des solutions aqueuses lors d'un test photocatalytique pendant 1h pour les différents échantillons avant et après fonctionnalisation et traitements thermiques sous air.

Echantillon	Na ⁺ -Pal	3CTA ⁺ -Pal-	400°C-1h	500°C-1h	500°C-5h	600°C-1h	700°C-1h	900°C-1h
		Ti						
% d'OG éliminé	1	4	7	84	88	90	79	25

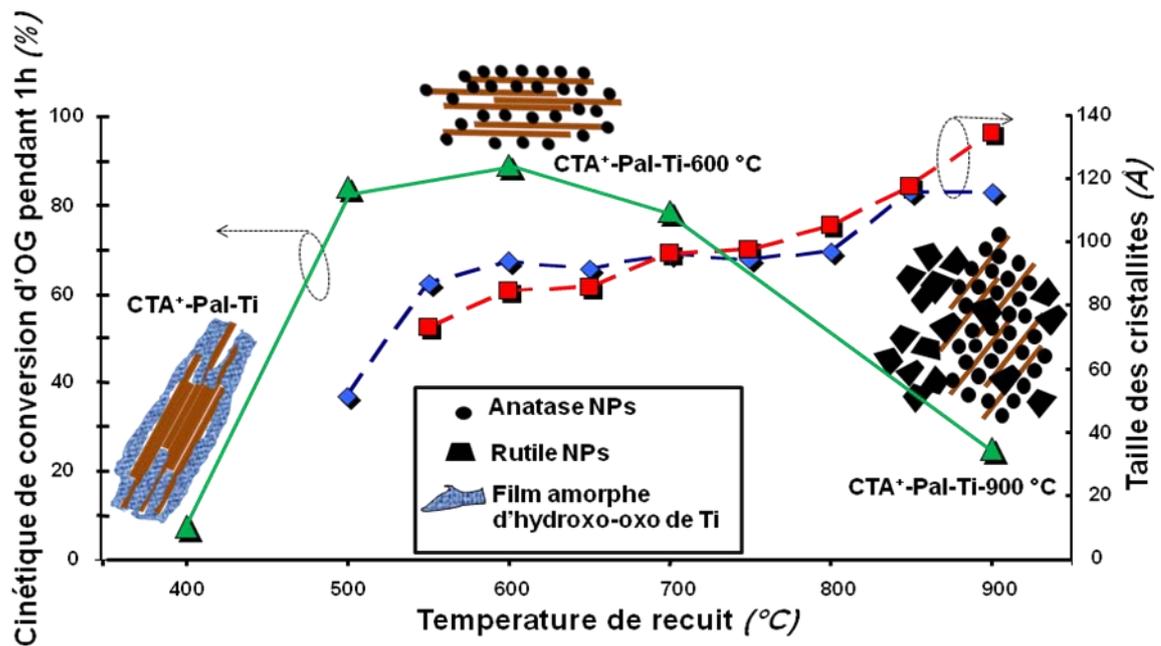


Figure V-9: Récapitulatif graphique illustrant la variation de l'activité photocatalytique des différents échantillons en fonction de la microstructure, la composition et la taille des particules du film d'oxyde TiO_2 développé sur les surfaces des fibres de palygorskite.

supérieures pourrait être due à la croissance de la taille des cristallites de l'anatase favorisée par diffusion à haute température au cours du frittage et au début de la cristallisation à 900 °

C du rutile moins actif (voir chapitre IV, partie IV-3-2, Figures IV-45 et IV-48). La figure V-9 illustre schématiquement la corrélation entre l'évolution de la microstructure et la taille des cristallites dans les dépôts de TiO₂ immobilisés sur les fibres de palygorskite et l'activité photocatalytique.

V-3-3-2- Effet de la quantité de CTAB

Comme évoqué dans la revue bibliographique (chapitre I, partie I-B3), les minéraux fibreux, en l'occurrence la palygorskite, se distinguent des smectites par leurs faibles CEC. Par conséquent, l'interaction des minéraux fibreux avec les surfactants n'entraîne pas leur expansion à l'instar des smectites, comme expliqué dans notre cas au chapitre IV pour la beidellite (partie IV-3-1), mais plutôt leur adsorption en multicouches sur les surfaces externes des fibres de palygorskite lors de l'utilisation du surfactant en excès comme illustré par la figure IV-38, chapitre IV, partie IV-3-2. De ce fait, la quantité du surfactant CTAB retenue par la palygorskite diminue, contrairement aux smectites, lors de lavages extensifs des échantillons. L'adsorption du surfactant sur les minéraux argileux de types fibreux et smectites est considérée comme une étape cruciale permettant d'offrir un environnement organophile propice au développement subséquent de nanoparticules de TiO₂ [2-5], nous nous sommes intéressés à vérifier la pertinence de cette idée. Ainsi, nous avons cherché à étudier l'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de l'OG en présence de photocatalyseurs supportés TiO₂-palygorskite développés à partir de palygorskite non organomodifiée (échantillon 0CTA⁺-Pal-Ti-600) ou organomodifiée par 3 CEC de CTAB mais sans lavage (échantillon 3CTA⁺-Pal_{non lavé}-Ti-600) ou avec lavage extensif (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-600). La figure V-10 présente la superposition des courbes correspondantes de variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation. Il apparaît que les échantillons photocatalyseurs supportés développés à partir de palygorskite organomodifiée et soigneusement bien lavée (échantillon 0CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-600) et de palygorskite non organomodifiée (échantillon 0CTA⁺-Pal-Ti-600) manifestent pratiquement la même activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de l'OG qui demeure sensiblement plus élevée que celle présentée par le photocatalyseur supporté synthétisé à partir de la palygorskite organomodifiée n'ayant pas subi de lavages. En effet, au moment où les photocatalyseurs supportés à base de palygorskite 0CTA⁺-Pal-Ti-600 et 3CTA⁺-Pal_{lavé}-Ti-600 permettent l'élimination d'environ 50% d'OG au bout de 30 mn, l'échantillon 3CTA⁺-Pal_{non lavé}-Ti-600 ne permet d'en éliminer pendant la même durée d'irradiation qu'à peu près

25%. Ce résultat concorde parfaitement avec les observations au MET (chapitre IV, partie IV-3-2, Figure IV-47) qui montrent que le dépôt d'anatase développé sur les fibres de palygorskite dans les échantillons $0CTA^+$ -Pal-Ti-600 et $3CTA^+$ -Pal_{lavé}-Ti-600 exhibe pratiquement une microstructure similaire caractérisée par sa continuité, sa compacité et la distribution homogène et monodisperse de ses nanoparticules. Au contraire, la couche d'anatase déposée sur les fibres de palygorskite dans le cas de l'échantillon nanocomposite $3CTA^+$ -Pal_{non lavé}-Ti-600 présente une microstructure irrégulière paraissant ne pas revêtir complètement les surfaces des particules mais plutôt avoir cristallisé sous forme d'agglomérats à proximité ou entre les fibres du silicate.

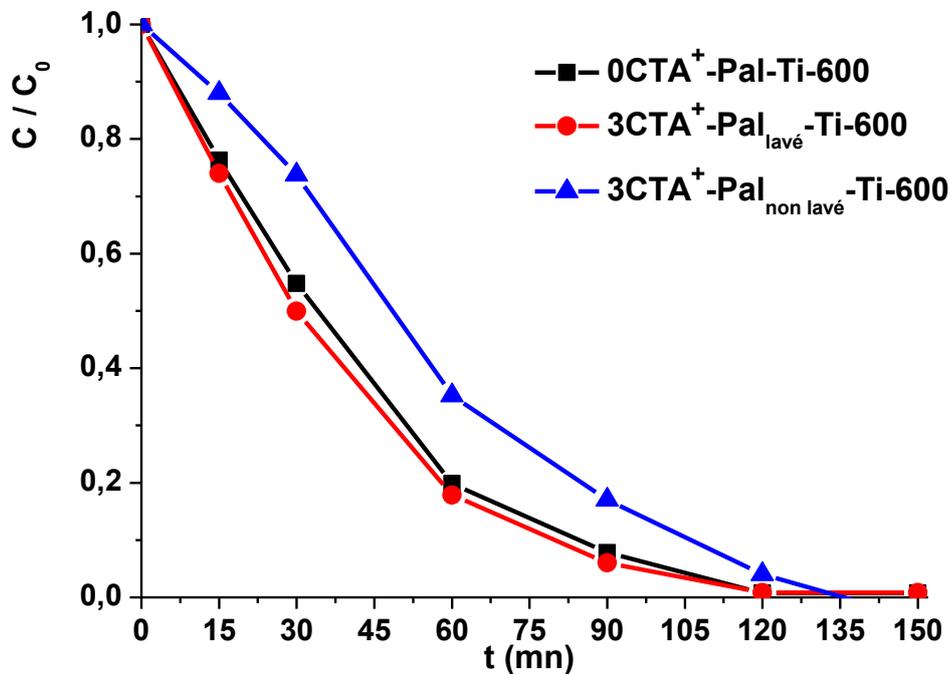


Figure V-10: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de palygorskite non organomodifiée ou préalablement modifiée avec 3CEC de CTAB avec ou sans lavages puis fonctionnalisés avec le précurseur de titane et calcinés enfin à $600\text{ }^\circ\text{C}$.

V-3-3-3- Effet de la présence des impuretés

Nous avons vu au chapitre III, partie III-3 que si l'attaque par la solution tampon CH_3COOH/CH_3COO^- parvient à éliminer la calcite dans la palygorskite, il n'en reste pas

moins qu'elle ne permet pas l'élimination de l'ankérite. Cette phase réfractaire a pu être éliminée par l'attaque au HCl de normalité 2N voire 0,2N sans entrainer la destruction de la structure de la palygorskite. Nous avons cherché à vérifier l'influence éventuelle de la subsistance de l'ankérite dans la palygorskite initiale sur l'activité photocatalytique des matériaux photocatalyseurs supportés développés à partir de la palygorskite purifiée par la solution tampon ou par attaque au HCl (0,2N) ou au HCl (2N). La figure V-11 présente la superposition des courbes correspondantes de variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation. Les trois courbes semblent ne pas révéler de différences

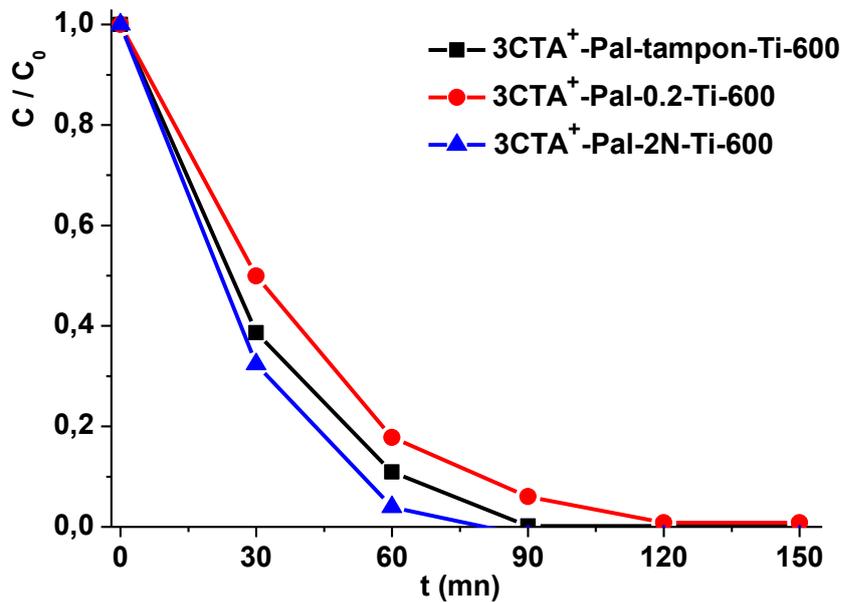


Figure V-11: Variation de la concentration d'OG (où C₀ et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial t = 0, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation des échantillons de palygorskite préalablement traitée par solution tampon ou HCl (0,2N) ou HCl (2N), modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisés par le précurseur de Ti et recuits à 600°C.

significatives entre les activités photocatalytiques des trois types de photocatalyseurs supportés. Contrairement à l'effet considérable que représente la présence de carbonate dans la beidellite sur l'activité des matériaux photocatalyseurs résultants (Figure V-6), la présence de cette phase accessoire dans la palygorskite semble avoir un effet très négligeable. Cette différence dans l'effet des impuretés de carbonates sur les activités des matériaux nanocomposites photocatalyseurs supportés issus de la beidellite et de la palygorskite est vraisemblablement imputable au mode de présence de ces impuretés auprès des particules

des deux minéraux argileux. Dans la palygorskite, les cristaux rhomboédriques des carbonates existent vraisemblablement isolés des fibres de palygorskite comme le confirment les micrographies du MEB et du MET (chapitre III, partie III-3, Figures III-23 et III25). En revanche, les carbonates semblent cémenter les particules de la beidellite de sorte à empêcher leur désagrégation et par conséquent nuire à l'accès facile des espèces réactives aux espaces interfoliaires. Si ce résultat permet de prévoir de ne pas utiliser directement l'argile brute riche en beidellite dans le développement de photocatalyseurs supportés TiO₂-beidellite, il n'en demeure pas moins qu'il est très important dans la mesure où il permet à priori d'envisager l'utilisation de l'argile brute de palygorskite (PK7) telle qu'elle est prélevée dans l'élaboration des photocatalyseurs supportés TiO₂-palygorskite sans avoir recours aux opérations fastidieuses de purification; ce qui présente un important avantage sur le plan appliqué.

V-3-3-4- Effet de la masse du photocatalyseur

L'effet de la masse du catalyseur sur la photodégradation de l'OG a été étudié sur l'échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-2N-Ti-600. La figure V-12 présente la superposition des courbes de variation de l'OG en fonction du temps d'irradiation pour différentes masses du matériau photocatalyseur supporté. Nous remarquons qu'en absence du matériau photocatalyseur supporté, la photodégradation de l'OG sous l'action seule des UV (photolyse) est pratiquement nulle, ce qui justifie davantage le choix judicieux de ce colorant pour étudier exclusivement le phénomène de photocatalyse, loin des interférences avec la photolyse et/ou l'adsorption. Par ailleurs, à l'exception de la masse du photocatalyseur d'environ 0,2 g/l qui manifeste une activité légèrement plus faible, les courbes de photodégradation de l'OG obtenues en utilisant des masses supérieures à 0,2 g/l sont pratiquement superposables, ce qui dénote que l'activité sur toute la durée des essais est quasi du même ordre de grandeur pour toutes ces masses utilisées.

Toutefois, la vitesse initiale de dégradation de l'OG sous UV, déterminée à partir de la pente de la partie linéaire des courbes, dépend de la masse du photocatalyseur comme l'illustre la figure V-13. En effet, pour des masses inférieures à 0,5 g/l, la vitesse initiale de photodégradation augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. Dans ce cas, le nombre de photons, émis par la lampe en utilisant une puissance d'irradiation d'environ 1,05 mW.cm⁻², qui est comparable à celle des UVA du spectre solaire sur terre [6], sont excédentaires par rapport au nombre de particules dispersées dans le milieu réactionnel

fournies par la masse utilisée du catalyseur. Pour les masses supérieures à 0,5 g/l on obtient un pallier, traduisant le fait que la vitesse de photodégradation demeure pratiquement constante indépendamment de la masse du catalyseur. A cet égard, une explication plausible est de considérer que le nombre de particules dispersées du photocatalyseur dans le milieu réactionnel, introduites par la masse utilisée, devient en excès par rapport au nombre de photons UV émis par la lampe. Une autre explication, plus probable, est de considérer que les effets d'ombrage s'accroissent lorsque l'on enrichit la solution en photocatalyseurs supportés. Ainsi, la masse optimale du catalyseur permettant une photoactivité accrue se situe aux alentours de 0,5 g/l.

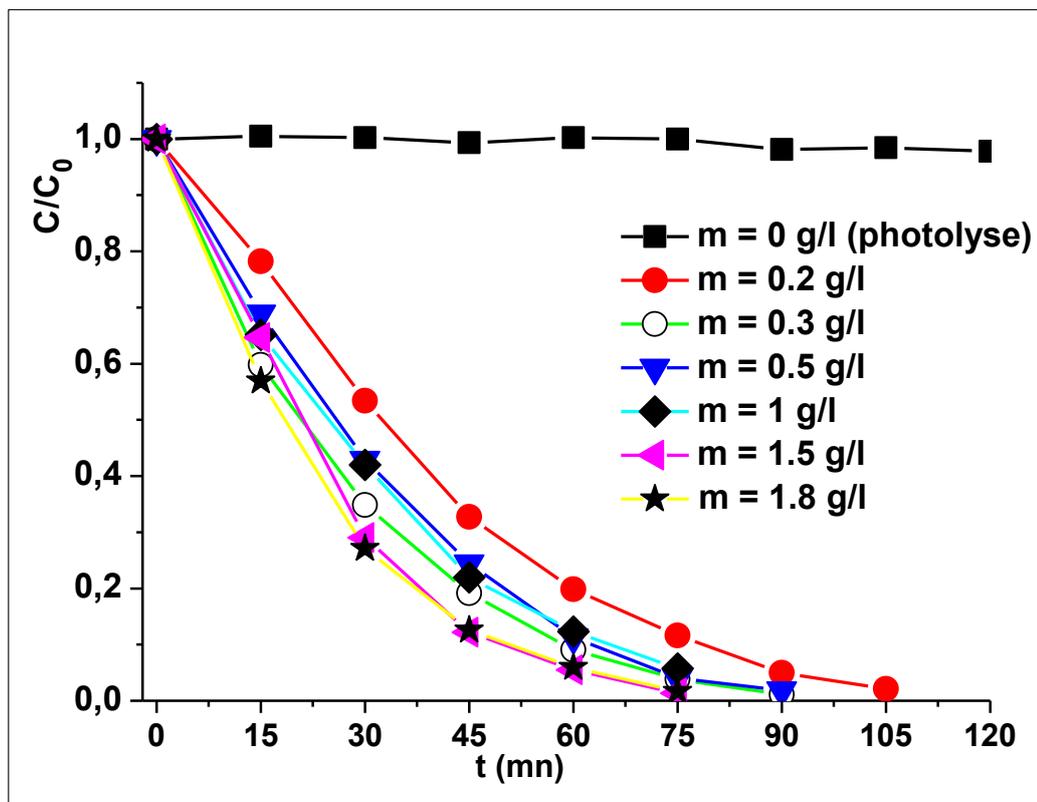


Figure V-12: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation enregistrée sur des masses différentes de l'échantillon de palygorskite préalablement traitée par HCl (2N), modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisée par le précurseur de Ti et recuit à $600^\circ C$.

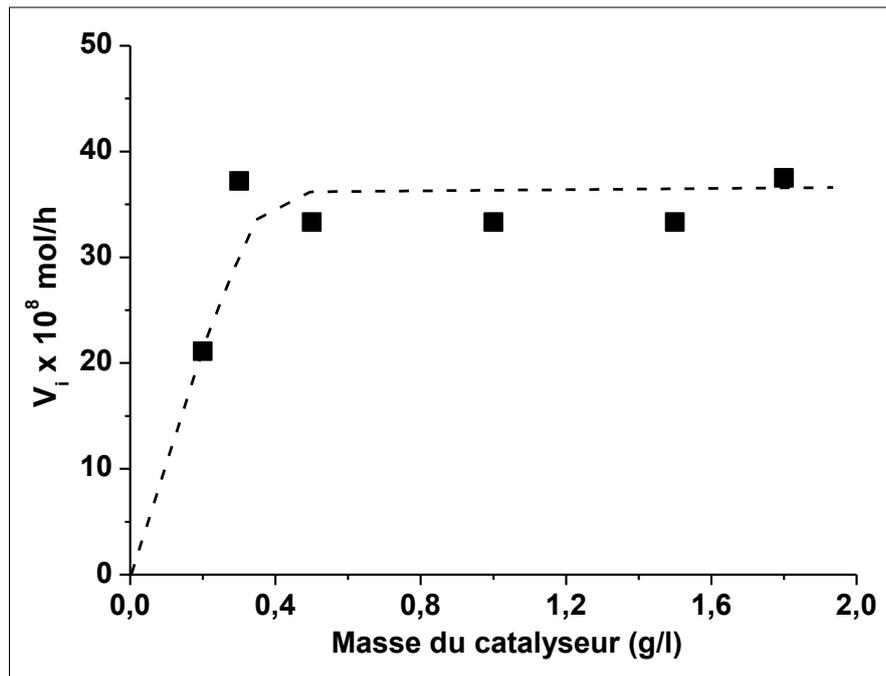


Figure V-13: Variation de la vitesse initiale de la photodégradation de l'OG en fonction de la masse du catalyseur utilisée.

V-3-3-5- Effet de la concentration initiale de l'orange G

L'étude de l'effet de la concentration initiale de l'OG sur l'intensité de sa photodégradation a été réalisée en présence de 0,5 g/l du matériau photocatalyseur supporté 3CTA⁺-Pal_{lavé}-0.2N-Ti-600. La figure V-14 présente la superposition des différentes courbes de variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation pour des concentrations initiales d'OG différentes. Nous remarquons que plus la concentration initiale de l'OG est faible, plus la durée d'irradiation requise à sa photodégradation totale est courte. En effet, si l'élimination de l'OG est complète au bout de 75 mn lors de l'utilisation d'une concentration initiale d'OG de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-5}$ M, il n'en demeure pas moins qu'elle reste, pour la même durée d'irradiation, partielle d'environ 87, 83 et 57% lorsque les concentrations initiales de l'OG sont de 10^{-5} , $30 \cdot 10^{-5}$ et $50 \cdot 10^{-5}$ M respectivement.

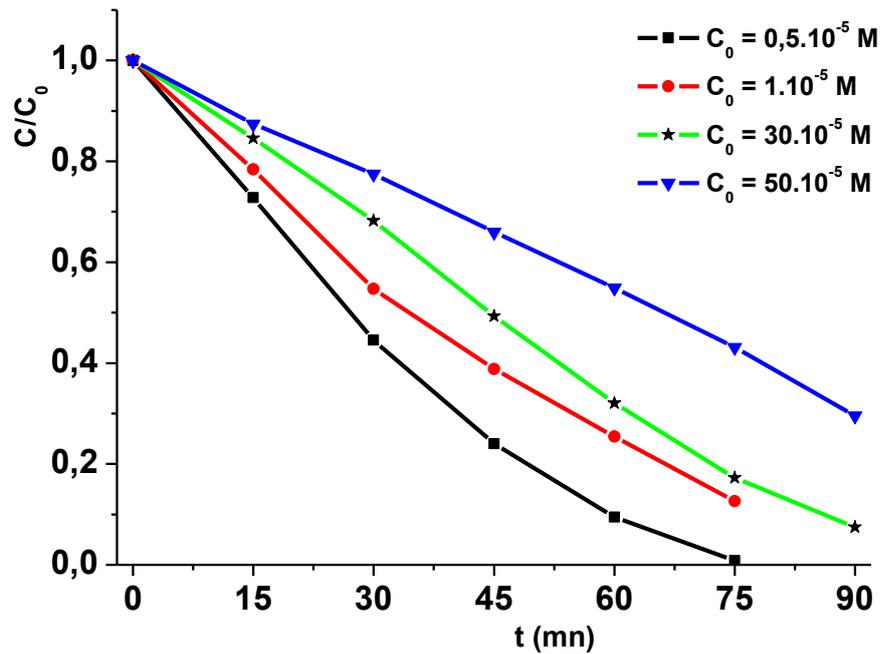


Figure V-14: Variation de la concentration d'OG (où C_0 et C désignent les concentrations d'OG à l'instant initial $t = 0$, et après un temps t écoulé respectivement de la réaction photocatalytique) en fonction du temps d'irradiation enregistrée sur l'échantillon de palygorskite préalablement traitée par HCl (0,2N), modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisée par le précurseur de Ti et recuit à $600^\circ C$ montrant l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'activité de sa photodégradation.

V-3-3-6- Effet du pH

L'influence du pH sur la vitesse de photodégradation de l'OG en milieu aqueux a été étudiée en mettant en jeu 0,5g/l d'échantillon photocatalyseur supporté $3CTA^+$ -Pal_{lavé}-0.2-Ti-600. La figure V-15 présente la variation de la vitesse initiale de dégradation du colorant, déterminée à partir des pentes des parties linéaires des courbes de variation de la concentration de l'OG enregistrées pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 11. Nous remarquons que la vitesse de photodégradation de l'OG est d'autant plus importante que le milieu est très acide ou très basique. En revanche, elle est plus faible au voisinage du pH neutre. En effet, lorsque le matériau photocatalyseur supporté est dispersé dans une solution d'OG dont le pH est ajusté à 2 ou 11, il paraît presque deux fois plus actif lorsqu'il est dispersé dans une solution de pH égal à 8. Cette variation de l'activité du matériau

photocatalyseur en fonction du pH est vraisemblablement attribuée à la variation de la charge de surface des nanoparticules de TiO₂ anatase qui enrobent intégralement les fibres de palygorskite, comme démontré par les observations microstructurales au MET (Chapitre IV, paragraphe IV-3-2, Figure IV-47). La baisse de la vitesse initiale de photodégradation de l'OG observée dans l'intervalle de pH [6-8] est due principalement au fait qu'on est au voisinage du point de zéro charge PZC (pH_{PZC}), appelé aussi point de charge nulle (pH_{PCN}), de TiO₂ reporté se situer entre pH 6 et pH 7 [7-10]. Dans ce domaine de pH, les surfaces des particules de TiO₂ sont non chargées, principalement sous formes de groupements hydroxyles TiOH [11]. De ce fait, il y a beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules; ce qui favorise leur agrégation et formation de clusters qui limitent la transmission et l'absorption de la lumière [12]. En revanche, en milieux très acide ou très basique, les surfaces des nanoparticules de TiO₂ anatase sont respectivement chargées positivement ou négativement en comportant majoritairement des groupements TiOH₂⁺ ou TiO⁻ respectivement [11]. Ce qui favorise leurs répulsions et par conséquent leur maintien stables en état de dispersion qui favorise la transmission et l'absorption de la lumière et donc l'augmentation du rendement de l'activité photocatalytique.

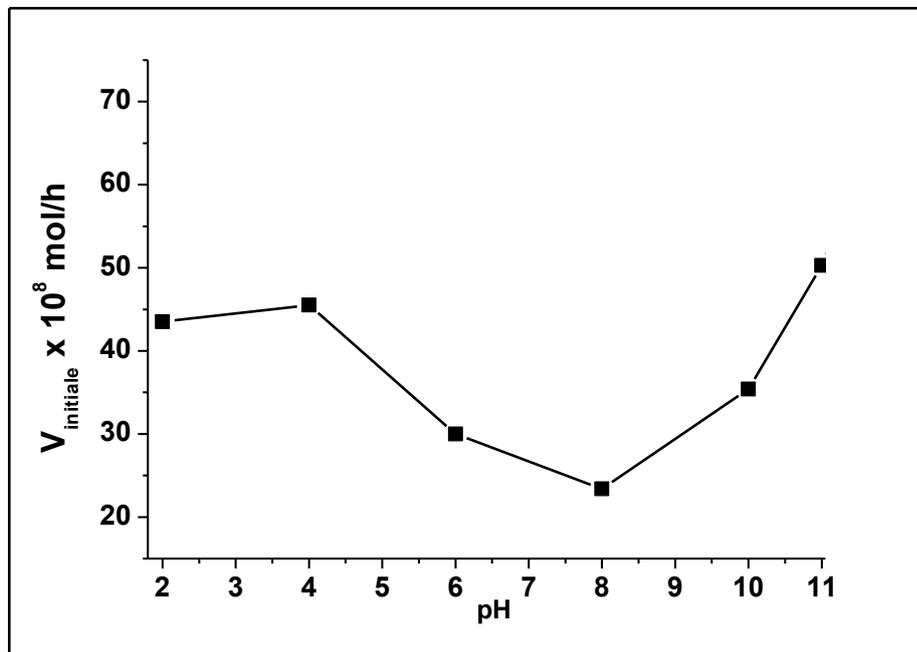


Figure V-15 : Influence du pH sur la vitesse initiale de photodégradation de l'OG en présence du matériau photocatalyseur à base de palygorskite préalablement traitée par HCl (0,2N), modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisée par le précurseur de Ti et recuit à 600°C.

V-3-3-7- Ordre et constante de vitesse apparente de la réaction de photodégradation de l'OG

Pour déterminer l'ordre de la réaction de photodégradation de l'orange G en milieu aqueux, nous avons représenté la transformée $\ln(C_0/C) = f(t)$ de la courbe de variation de la concentration (C/C_0) du colorant en fonction du temps d'irradiation, obtenue à pH = 6 lors de l'utilisation d'une solution d'OG de concentration initiale 10^{-5} M et du matériau photocatalyseur supporté à base de palygorskite (échantillon 3CTA⁺-Pal_{lavé}-0.2-Ti-600). La figure V-16, représentant cette courbe, montre qu'elle corrèle parfaitement avec l'allure d'une droite d'équation $\ln(C_0/C) = Kt$. Ce qui permet de déduire que la réaction est vraisemblablement d'ordre 1 avec une constante de vitesse apparente de l'ordre de $4,53.10^{-2} \text{ mn}^{-1}$.

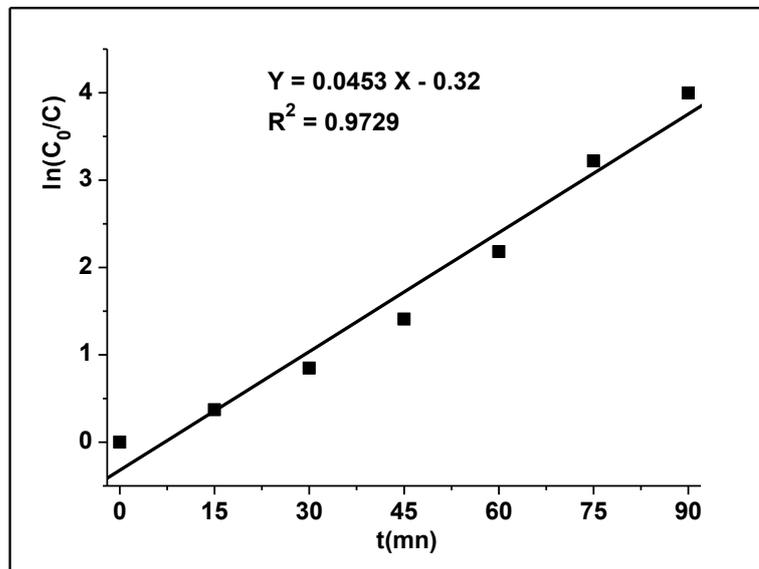


Figure V-16: Courbe transformée de la variation de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation enregistrée sur l'échantillon de palygorskite préalablement traitée par HCl (0,2N), modifiée par 3CEC de CTAB, fonctionnalisée par le précurseur de Ti et recuit à 600°C.

V-4- Etude comparative des activités photocatalytiques des différents matériaux développés entre eux et vis-à-vis de la poudre commerciale Degussa P25.

En guise de récapitulatif, nous avons cherché à établir une comparaison des performances d'activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination de l'OG du milieu aqueux

d'abord entre les différents échantillons de photocatalyseur TiO₂ supporté développés dans le présent travail et qui se sont avérés les plus actifs en fonction de la nature du minéral argileux mis en jeu (stévensite, beidllite ou palygorskite), du type de méthode utilisée pour leur fonctionnalisation par TiO₂ (pontage, solvothermale ou colloïdale) et ensuite vis-à-vis des poudres de TiO₂ pur: (i) commerciale connue sous le nom de Degussa P25 et (ii) TiO₂ obtenu par voie sol-gel (échantillons Ti-gel-T où T désigne la température de recuit). Le tableau V-2 regroupe l'ensemble des données déterminées et la figure V-17 traduit graphiquement les résultats puisqu'elle représente le taux de photodégradation de l'OG au bout de 30 mn, normalisé par rapport à la masse de titane déterminée par l'analyse chimique ICP et réellement présente dans chaque échantillon.

Tableau V-2 : Différentes données permettant le calcul des taux de conversion de l'OG par unité de masse de titane dans les différents échantillons fonctionnalisés et dans les poudres de TiO₂ synthétisées dans les mêmes conditions ou commercialement disponible sous le nom de Degussa P25.

Echantillon	Conversion de l'OG (%)	% Ti trouvé par l'analyse chimique ICP	Masse de Ti dans 25mg de l'échantillon (mg)	% Conversion / masse de Ti
3CTA ⁺ -Pal _{lavé} -0,2N-Ti 600 colloïdale	60	27,4	6,8	8,7
Ti-gel-600 colloïdale	92	86,5	21,6	4,3
TiO ₂ Degussa P25	90	86,5	21,6	4,2
3CTA ⁺ -Stev-Ti-600 colloïdale	13	32,2	8	1,6
3CTA ⁺ -Bdt-0.2-Ti-600 colloïdale	98	39	9,7	10
Ti-S-Stev-0,4 solvothermale	22	16,5	4,1	5,3
Ti-Stev- 500 pontage	3	13,2	3,3	0,9
Ti-Bdt-500 pontage	3	13,2	3,3	0,9

Ces résultats montrent clairement que dans notre étude, la procédure de fonctionnalisation des minéraux argileux par TiO₂ conduisant au matériau photocatalyseur supporté, doté de l'activité photocatalytique la plus importante vis-à-vis de l'élimination de l'OG du milieu aqueux, est la méthode colloïdale, suivie de la méthode solvothermale et enfin le pontage. Les matériaux photocatalyseurs supportés aussi bien sur la beidellite que sur la stévensite développés par la méthode du pontage présentent une activité extrêmement plus faible que celle de la poudre Degussa P25. La très faible activité de ces matériaux est due au fait que d'une part des piliers de TiO₂ n'ont pas pu être formés dans les espaces interfeuilletés de ces deux smectites, et ce en raison de la désintégration de leurs structures sous l'effet des conditions très acides du milieu réactionnel, et d'autre part la phase de TiO₂ formée demeure amorphe même après un traitement à 500°C du matériau précurseur, comme démontré par la DRX et les observations au MET (Figures IV-1 et IV-7 respectivement). L'échantillon photocatalyseur supporté sur la stévensite développé par la méthode solvothermale exhibe par contre une activité légèrement plus élevée que celle de la poudre Degussa P25. L'amélioration de l'activité de ce matériau est imputable, comme démontré par DRX (Figure IV-8) et MET (Figure IV-16), à la formation de l'anatase dès le départ dans l'échantillon brut d'élaboration sans avoir recours au recuit à haute température. Enfin, le matériau photocatalyseur supporté développé par la méthode colloïdale à partir de la beidellite semble être sensiblement plus actif que celui obtenu à partir de la palygorskite, mais tous les deux considérablement plus actifs que celui synthétisé à partir de la stévensite. A cet égard, les photocatalyseurs supportés sur la beidellite et la palygorskite manifestent une activité remarquablement deux fois plus élevée que celle de la poudre de TiO₂ préparée dans les mêmes conditions mais en absence de minéraux argileux ainsi que celle de la poudre commerciale Degussa P25. Ce résultat très intéressant et extraordinaire est dû, comme démontré par les observations au MET, à la meilleure dispersion des nanoparticules de la phase photoactive TiO₂ anatase immobilisée sur les feuilletés de beidellite (Figure IV-31B) ou sur les fibres de palygorskite (Figure IV-47), empêchant leur coalescence par frittage et par conséquent la croissance de leurs tailles qui demeurent très faibles, entravant de ce fait sa conversion en rutile moins active comme démontré par la diffraction des rayons X à température programmable (Figures IV-27 et IV-44 respectivement).

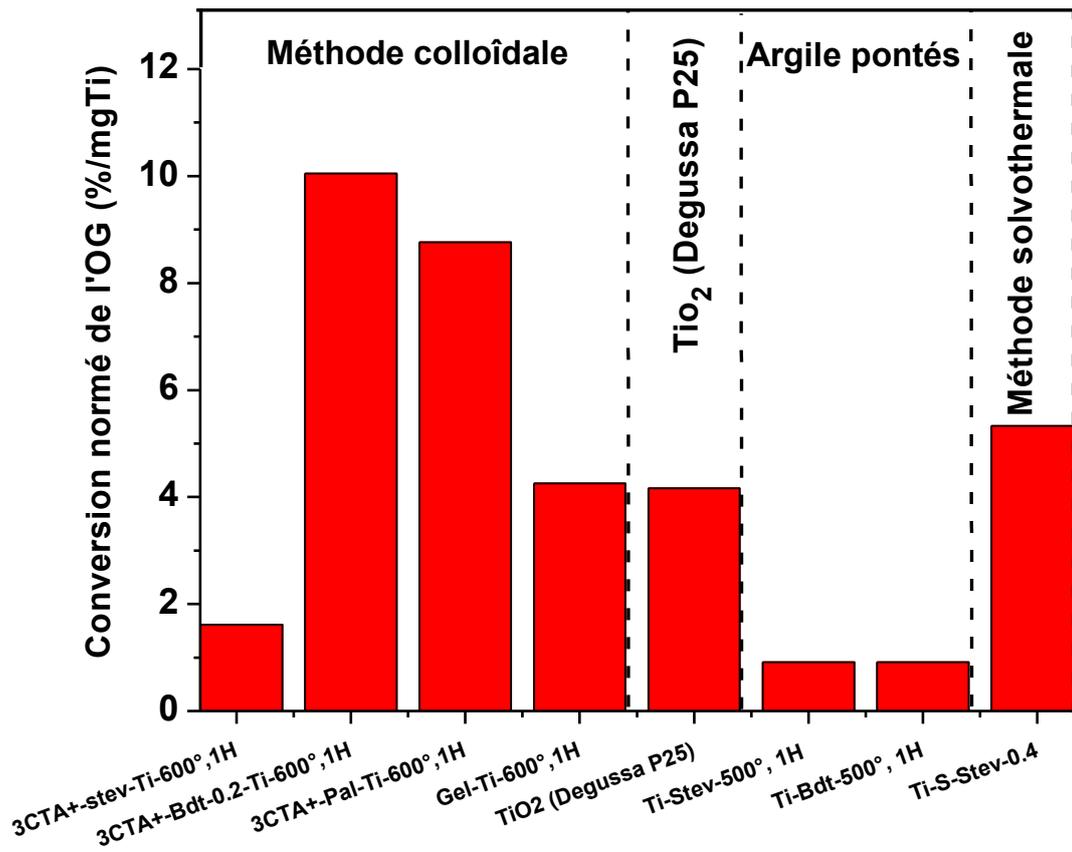


Figure V-17: Comparaison de la proportion d'Orange G convertie par photocatalyse en 30 min normalisée par masse de titane en utilisant des matériaux catalyseurs TiO_2 supportés sur des minéraux argileux différents selon la méthode de leur élaboration ou de TiO_2 seul.

Références bibliographiques

- [1] L. Bouna , B. Rhouta , M. Amjoud , A. Jada , F. Maury , L. Daoudi and F. Senocq. Correlation between eletrokinetic mobility and ionic dyes adsorption of Moroccan Stevensite. *Applied Clay Science* (2010), 48, 527-530.
- [2] S. Letaïef and E., Ruiz-Hitzky. Silica-clay nanocomposites. *Chemical Communications* (2003), DOI: 10.1039/b310854f, 2996-2997.
- [3] S. Letaïef, M. A. Martin-Luengo, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky. A Colloidal Route for Delamination of Layered Solids: Novel Porous-Clay Nanocomposites. *Advanced Functional Materials* (2006), 16, 401-409.
- [4] P. Aranda, R. Kun, M. A. Martin-Luengo, S. Letaïef, I. Dékány and E. Ruiz-Hitzky Titania-sepiolite nanocomposites prepared by a surfactant templating colloidal route. *Chem. Mater* (2008), 20, 84-91.
- [5] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, F. Maury, M-C. Lafont, A. Jada, F. Senocq, L. Daoudi. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO₂ supported natural palygorskite microfibers. *Applied Clay Science* (2011), 52, 301-311.
- [6] K. Hofstadler, B. Rupert, S. Novalic, G. Heisler. New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol* (1994), 28, 670-674.
- [7] K.H. Wang, Y.H. Hsieh, L.J. Chen. The heterogeneous photocatalytic degradation,intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols. *J. Hazardous Mater* (1998), 59, 251–260.
- [8] J. Augustinski. Aspects of photo-electrochemical and surface behaviour of Titanium (IV) oxide. *Structure and Bonding* (1988), 69,1-61.
- [9] A. Fernandez- Nieves, C. Richter, F.J. de las Nieves, Point of zero charge estimation for a TiO₂/water interface *Prog. Colloid. Polym. Sci* (1998), 110, 21-24.
- [10] L.A.G. Rodenas, A.D. Weisz, G.E. Magaz, M.A. Blesa. Effect of light on the electrokinetic behavior of TiO₂ particles in contact with Cr(VI) aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci* (2000), 230, 181-185.
- [11] C. Kormann, D. Bahnemann, M., R. Hofmann. Photocatalysis of chloroform and other organic moleculaires in aqueous TiO₂ suspensions. *Environmental Science technology* (1991), 25, 494-500.

- [12] W. XI, S. U. Geissen. Separation of TiO₂ from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. *Water Research* (2001), 35, 1256-1262.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux de thèse, faisant l'objet du présent mémoire, se sont consacrés principalement au développement par trois types de procédures (pontage, solvothermale et colloïdale) de photocatalyseurs TiO₂ supporté sur des minéraux argileux, en l'occurrence la stévensite, la beidellite et la palygorskite isolés d'argiles naturelles d'origine marocaine et à l'évaluation de leurs activités sous irradiations UV ($\lambda = 380 \text{ nm}$) vis-à-vis de l'élimination du colorant modèle Orange G (OG) très utilisé dans le domaine d'industrie textile.

Les trois argiles naturelles mises en jeu dans cette étude sont:

- le Rhassoul prélevé dans le moyen Atlas, dans la région de Missour à environ 200 Km de Fès;
- l'argile désignée par les trois premières initiales (TAG) du nom de la localité Taghazout dans le bassin d'Agadir du Haut Atlas où elle a été échantillonnée;
- l'argile nommée PK7 par référence au plateau du Kik dans la localité de Moulay Brahim à 60 Km de Marrakech dans le Haut Atlas où elle a été prélevée.

Les caractérisations minéralogiques effectuées sur ces argiles ont révélé qu'elles sont constituées toutes les trois, en plus des fractions riches en minéraux argileux, de phases minérales accessoires principalement du quartz, des carbonates calcite et d'ankérite qui est exclusivement rencontrée dans l'argile PK7. La procédure de purification la plus efficace, ayant permis d'extraire des argiles TAG et PK7 les fractions argileuses correspondantes quasi-pures tout en préservant l'intégrité structurale des minéraux argileux, demeure l'attaque acide au HCl de normalité 0,2N, alors que les carbonates de type ankérite dans l'argile PK7 sont exceptionnellement réfractaires à l'attaque par la solution tampon. Par ailleurs, l'attaque acide de l'argile PK7 avec HCl de normalité 2N permet également de préserver merveilleusement la palygorskite du Haut Atlas de Marrakech. Ce qui démontre le caractère spécifique de cette palygorskite. En revanche, la purification du Ghassoul a été achevée seulement avec l'attaque à la solution tampon (acide acétique / acétate de sodium). Les impuretés riches en Fe, présentes notamment dans l'argile TAG, ont été éliminées avec succès par attaque à l'aide d'une solution de mélange de citrate de sodium, bicarbonate de sodium et dithionite de sodium.

Les fractions argileuses, dites aussi fines, majoritairement riches en minéraux argileux dont la taille des particules est inférieure à 2 μm , ont été isolées avec succès par sédimentation à partir des dispersions stables des trois types d'argiles, après qu'elles soient préalablement traitées par les différentes attaques chimiques de purification et homionisées

par des ions Na^+ . Les caractérisations minutieuses réalisées sur les trois types de fractions argileuses ont révélé que:

- le Rhassoul est riche en smectite trioctaédrique magnésienne correspondant à la stévensite dont la formule structurale a été déterminée être de type $(\text{Na}_{0,25}\text{K}_{0,20})(\text{Mg}_{5,04}\text{Al}_{0,37}\text{Fe}_{0,20}\square_{0,21})_{5,61}(\text{Si}_{7,76}\text{Al}_{0,24})_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Sa capacité d'échange cationique, sa surface spécifique et son volume poreux déterminés sont de l'ordre de 60 meq/100g, 150 m²/g et 0,1057 cm³/g.
- L'argile TAG a été trouvée être riche en beidellite qui est par ailleurs une smectite aluminifère dioctaédrique dont la formule structurale calculée se présente sous la forme de $(\text{Si}_{7,51}\text{Al}_{0,49})(\text{Al}_{2,99}\text{Fe}_{0,68}\text{Mg}_{0,33})(\text{Ca}_{0,03}\text{Na}_{0,54}\text{Mg}_{0,11})\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Elle présente une capacité d'échange cationique, une surface spécifique par BET et un volume poreux total d'environ 60 meq/100g, 86 m²/g et 0,1357 cm³/g respectivement.
- L'argile PK7 a été identifiée se composer presque exclusivement de la palygorskite dioctaédrique qui est en revanche un minéral argileux de type fibreux. Sa composition chimique peut être représentée par la formule structurale déterminée être de type $(\text{Si}_{7,92}\text{Al}_{0,08})_8(\text{Mg}_{2,15}\text{Al}_{1,4}\text{Fe}_{0,4}\text{Ti}_{0,05}\square_1)_5(\text{Ca}_{0,03}\text{Na}_{0,08}\text{K}_{0,04})\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_{4,4}(\text{H}_2\text{O})$. Sa capacité d'échange cationique, sa surface spécifique BET et son volume poreux total sont d'environ 10 meq/100g, 105 m²/g et 0,46 cm³/g respectivement.

Les études électrocinétiques réalisées sur les dispersions de particules de stévensite ont révélé que celles-ci portent des charges négatives permanentes indépendantes du pH sur les faces basales (001) auxquelles s'ajoutent des charges négatives sur les faces de bords induites par la déprotonation des groupements silanol (SiOH) lorsque le pH est supérieur à 8. L'étude des interactions des dispersions de stévensite avec les colorants cationique: le bleu de méthylène (BM) et anionique: l'Orange G (OG) a révélé que l'OG ne s'adsorbe pas sur les particules du phyllosilicate alors que les entités du BM y manifestent une forte affinité d'adsorption. Cette différence de comportement des particules chargées négativement de stévensite vis-à-vis des deux types de colorants résulte des forces de répulsion qu'elles présentent avec les espèces anioniques de l'OG et des forces d'attraction avec les entités cationiques du BM; ces interactions deviennent d'autant plus importantes que le pH du milieu est basique (pH > 8). D'ailleurs, la capacité d'adsorption maximale du BM sur la stévensite a été déterminée être d'environ 240 mg/g à pH 11. Ce résultat intéressant justifie le choix

judicieux de l'OG comme colorant modèle à mettre en jeu dans les tests de photocatalyse, et ce afin de pallier à tout problème d'interférence avec le phénomène d'adsorption.

La fonctionnalisation par TiO_2 des trois types de minéraux argileux a été explorée en mettant en jeu trois types de procédures qui sont le pontage, la méthode solvothermale et la méthode colloïdale.

Les matériaux nanocomposites photocatalyseurs à base aussi bien de stévensite que de beidellite, préparés par la méthode de pontage, ont été trouvés composés d'une matrice de TiO_2 amorphe au sein de laquelle sont noyés quelques rares particules de phyllosilicates ayant pu préserver leur intégrité structurale. Ces photocatalyseurs à base de stévensite ou de beidellite préparés par la méthode de pontage n'ont pas manifesté une activité satisfaisante vis-à-vis de l'élimination de l'OG du milieu aqueux.

Les matériaux photocatalyseurs à base exclusivement de stévensite élaborés par la méthode solvothermale ont révélé une microstructure caractérisée par la formation de TiO_2 anatase au sein de laquelle sont dispersées des particules de stévensite qui ont plus ou moins pu préserver leurs structures. La quantité d'anatase formée dans ces matériaux photocatalyseurs est d'autant plus importante que la quantité du précurseur de Ti utilisée dans la procédure de préparation est importante. L'activité photocatalytique de ces matériaux a été trouvée supérieure à celle de ceux synthétisés par pontage et qui de plus est corrélativement d'autant plus élevée que la quantité du précurseur utilisée lors de leur préparation est importante.

Comme la méthode colloïdale met en jeu l'étape préliminaire de modification organophile des minéraux argileux, nous avons cherché à étudier leur interaction avec des surfactants cationiques. Dans le cas des smectites, en l'occurrence la beidellite, l'étude de son interaction avec des surfactants alkylammoniums de longueurs de chaîne hydrocarbonée différentes révèle le succès de leur intercalation entre les feuillets de ce phyllosilicate, en échange cationique avec ses ions interfoliaires Na^+ . L'intercalation des alkylammoniums à 8, 12, 14 et 16 carbones induit différents degrés d'expansion de la distance basale de la beidellite à environ 14; 18,5; 20,5 et 21 Å respectivement, correspondant à leur arrangement sous forme de monocouche, bicouche, pseudotrimoléculaire et/ou paraffine monomoléculaire respectivement. Par ailleurs, l'étude de l'influence de la concentration du surfactant à 16 carbones: le Céthyltriméthylammonium (CTA^+) sur l'état d'expansion des feuillets de la beidellite montre qu'une quantité équivalente à la CEC du phyllosilicate induit l'augmentation de la distance basale à environ 17,5 Å, témoignant de l'arrangement des entités de CTA^+ sous

forme de bicouche au sein des espaces interfoliaires du silicate. En revanche, l'utilisation d'une quantité de CTAB équivalente à 2 ou 3 CEC conduit à une distance basale de l'ordre de 20,5 Å traduisant l'arrangement des entités de CTA^+ sous forme de paraffine monomoléculaire. Néanmoins, le maximum d'expansion des feuillets de la beidellite est obtenu lors de l'utilisation d'une quantité de CTAB équivalente à 5 fois la CEC du silicate. En effet, la distance basale augmente pour atteindre une valeur d'environ 39 Å indiquant l'arrangement des espèces de CTA^+ dans les espaces interfeuillets de la beidellite sous forme de paraffine bimoléculaire inclinée de 37° par rapport aux surfaces basales du silicate.

L'étude de l'interaction de la palygorskite avec le CTAB révèle que, contrairement à la beidellite, les espèces de CTA^+ s'adsorbent plutôt majoritairement sur les surfaces externes du minéral fibreux en formant des multicouches lorsque la quantité utilisée dépasse la CEC de la palygorskite. Dans ce cas, et contrairement à la beidellite, l'excès du CTAB peut être facilement éliminé par lavage.

La réaction des dispersions en milieu alcoolique des trois types de minéraux argileux: la stévensite, la beidellite et la palygorskite préalablement organomodifiées ou non avec l'isopropoxyde de Ti conduit dans les trois cas à la formation d'un film amorphe d'espèces d'hydrates de Ti. Toutes les techniques de caractérisation, en particulier la diffraction des rayons X à température programmable, concordent parfaitement pour montrer que l'anatase commence à se cristalliser à partir de 450 °C dans ces échantillons précurseurs et qui demeure remarquablement stable jusqu'à 900 °C. Au contraire, la poudre de TiO_2 , synthétisée dans les mêmes conditions mais en absence de chacun des minéraux argileux impliqués dans cette étude, se présente à l'état brut d'élaboration sous la forme d'anatase amorphe dont la cristallisation s'améliore au fur et à mesure que la température augmente jusqu'à 650 °C, à partir de laquelle elle se convertit complètement en rutile moins photoactive. La stabilité de l'anatase formée en présence de minéraux argileux est due au ralentissement de la croissance de la taille de ses cristallites contrairement à celle formée en leur absence, comme le démontre pertinemment le suivi de l'évolution de la taille des cristallites déterminées à partir des largeurs à mi-hauteur de ses pics, en fonction de la température du recuit des différents échantillons précurseurs préparés. Ce résultat est parfaitement corrélé avec les caractérisations au MET, effectuées sur les échantillons précurseurs fonctionnalisés par Ti ayant subi un recuit à 600 °C, qui montrent clairement des nanoparticules monodisperses exclusivement d'anatase de taille moyenne 10 nm environ immobilisées sur les feuillets plus

ou moins exfoliés des smectites, en l'occurrence la beidellite, ou sur les fibres de palygorskite en les couvrant intégralement. Par ailleurs, les observations au MET de l'échantillon photocatalyseur supporté à base de palygorskite, obtenu à l'issue du recuit de l'échantillon précurseur à 900 °C, révèle que les particules immobilisées sur les fibres du silicate demeurent sous forme anatase avec des tailles des nanoparticules, relativement plus élevées, comprises entre 20 et 50 nm. En revanche, les particules de TiO₂, non attachées aux fibres de palygorskite, s'organisent sous forme d'agrégats avec des tailles très élevées excédant 100 nm et qui correspondent au rutile. Ainsi, l'ensemble de ces observations démontre que les particules d'anatase ne subissent pas de croissance excessive lorsqu'elles sont attachées aux fibres de la palygorskite contrairement aux particules libres. Le fait d'être supportées sur les feuillets des smectites (stévensite ou beidellite) ou sur les fibres de palygorskite les empêche de se coalescer par frittage à haute température de sorte à dépasser la taille critique (≈ 11 nm) provoquant leur transformation facile en rutile moins photoactive. A cet égard, le recuit à 600 °C est trouvé être le traitement thermique le plus optimal conduisant à l'obtention des matériaux photocatalyseurs supportés sur les trois types de minéraux argileux dotés d'activité photocatalytique la plus élevée vis-à-vis de l'élimination de l'OG. De plus, la microstructure de l'anatase développée sur les feuillets des smectites, en l'occurrence la beidellite, ou sur les fibres de la palygorskite est trouvée tributaire de leur modification organophile préalable. En effet, la beidellite préalablement organomodifiée par une quantité équivalente à 3 fois sa CEC conduit à l'obtention d'un matériau photocatalyseur supporté doté de la microstructure d'anatase la plus optimale en termes de stabilité d'anatase, de faible taille nanométrique de ses particules et de leur distribution homogène. En revanche, le développement d'une telle microstructure d'anatase sur les fibres de la palygorskite n'exige pas nécessairement sa modification organophile préalable. Corrélativement, les matériaux photocatalyseurs supportés, développés à partir de la beidellite préalablement organomodifiée avec 3CEC de CTAB ou de palygorskite non organomodifiée, ont été trouvés les plus actifs photocatalytiquement.

L'étude de l'influence d'autres paramètres physicochimiques sur l'activité photocatalytique, du matériau nanocomposite TiO₂-palygorskite le plus actif montre qu'elle est d'autant plus importante que:

- le pH est ajusté à des valeurs très acides ou très basiques;
- la masse de la poudre du photocatalyseur est de 0,5 g/l;
- la concentration de l'OG est faible;

Par ailleurs, une étude comparative d'activités photocatalytiques des différents matériaux photocatalyseurs supportés développés dans le cadre de cette étude, a révélé qu'elles croissent selon la méthode de leur élaboration comme suit:

Pontage < Solvothermale < Colloïdale

Pour les matériaux photocatalyseurs supportés élaborés par la méthode colloïdale, l'activité photocatalytique croît selon la nature du minéral argileux comme suit:

Stévensite < Palygorskite < Beidellite

Enfin, les matériaux photocatalyseurs supportés trouvés les plus actifs dans notre cas manifestent extraordinairement une activité plus élevée que celle de la poudre commerciale Degussa P25. De plus, ils flocculent facilement, ce qui permet leur séparation du milieu aqueux sans avoir recours au procédé de microfiltration très coûteux comme c'est le cas de la poudre Degussa P25.

Les matériaux photocatalyseurs TiO₂ supportés sur les différents minéraux argileux extraits des argiles naturelles d'origine marocaine, développés dans le cadre de cette étude par les trois méthodes d'imprégnation humide: le pontage, les méthodes solvothermale et colloïdale, ne manifestent des propriétés d'activité vis-à-vis de l'élimination de l'Orange G (OG) que sous irradiations UV ($\lambda = 380$ nm). Cette étude sera poursuivie en explorant les voies de modification de TiO₂ anatase par dopage avec du carbone ou de l'azote ou de co-déposition d'un composé de faible gap d'énergie tel que CdS susceptible d'exciter l'anatase, et ce afin d'obtenir des photocatalyseurs supportés actifs dans le domaine du visible de sorte à pouvoir utiliser l'énergie solaire comme source excitatrice avec une plus grande efficacité.

Dans les procédés d'imprégnation humide utilisés dans le cadre de cette étude, nous avons mis à profit la propriété remarquable d'échange cationique de la stévensite, la beidellite et la palygorskite pour déposer des nanoparticules de TiO₂ anatase photoactives sur les surfaces de leurs particules. En guise de perspectives, nous comptons mettre à profit la haute diffusivité d'une phase gazeuse réactive et les propriétés texturales, notamment la porosité à multi échelle qui caractérise ces minéraux argileux. Ainsi, nous envisageons explorer les possibilités de faire pénétrer par la voie sèche du procédé CVD (Chemical Vapor Deposition) le précurseur moléculaire gazeux d'oxyde de titane dans les diverses porosités (macro, méso et micro) pour conduire à des photocatalyseurs supportés susceptibles de manifester une activité plus importante, résultant d'une grande dispersion des nanoparticules d'anatase.