

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Saâd DAHLEB, Blida

Faculté de technologie

Département de Génie des procédés

Thèse de doctorat

Fillière : Chimie industrielle

Spécialité : Génie des procédés

VALORISATION D'UNE DIATOMITE DE LA REGION
DU SIG EN VUE DE L'OBTENTION DE PHASES
STATIONNAIRES EN CHROMATOGRAPHIE

Par

Hanifa DAOUI née BAHAR

Devant le jury composé de :

Mr B. BOUZID	Professeur	USDB, Blida1	Président
Mr Y. FOUJIL-CHERIF	Professeur	USTHB, Alger	Examineur
Mr O. BENKORTBI	Professeur	UYFM, Médéa	Examineur
Mme Y. DAGHBOUCHE	Professeur	USDB, Blida1	Examinatrice
Mr K. HACHAMA	Professeur	UDBKM, Aïn Defla	Examineur
Mr H. BOUTOUMI	Professeur	USDB, Blida1	Directeur de thèse

BLIDA, 2022

RESUME

La connaissance des interactions interfaciales et de l'énergie de surface est nécessaire pour étudier et modéliser les processus qui se déroulent à la surface d'un solide. Dans ce contexte, nous proposons d'étudier les effets de différents traitements (lavage à l'acide 5N, imprégnation et/ou greffage) sur la surface d'un support chromatographique « DIATOMITE ALGERIENNE » et les propriétés de surface qui en découlent par la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI) à dilution inverse. Cette dernière est associée la spectroscopie Photoélectron X afin d'obtenir un suivi complet des changements de surface pour les différents supports chromatographiques élaborés.

La caractérisation par CGI de la diatomite brute et lavée nous a permis de constater une diminution de l'énergie libre d'adsorption ($-\Delta G^\circ$) avec l'augmentation de la température T. Quant aux valeurs élevées de la contribution dispersive (γ_s^d) pour la DB, elles indiquent que cette dernière est un matériau de haute énergie de surface, avec une structure variée. On note également que les n-alcanes s'orientent parallèlement à la surface des poudres, sauf dans deux cas, où on assiste à une dissolution ou à une diffusion des sondes dans le polymère. En outre, une forte diminution des valeurs de γ_s^d après imprégnation et greffage est due à l'obtention d'une surface plus homogène formée de revêtement ou de greffons de nature organique. Ce qui a permis d'améliorer considérablement les propriétés thermodynamiques des supports. Enfin, les valeurs du caractère global de la surface montrent un caractère amphotère avec une prédominance acide à l'exception de celles imprégnées par le polyéthylène glycol (PEG) 5% qui présente un caractère fortement basique.

A travers les résultats obtenus, nous constatons que le traitement intense par HCl a provoqué la décalcification totale de la diatomite. A l'issue des résultats obtenus, il apparaît clairement que de tels supports contribue à la fois au

développement de la méthode d'analyse de préconcentration des solutés et à la valorisation du matériau brut.

Mots clés : Diatomite, chromatographie gazeuse inverse à dilution infinie (ID-CGI), distribution dispersive à l'énergie de surface, composante dispersive, paramètres acido-basiques de Lewis, spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS).

ملخص

تعد معرفة التفاعلات البيئية والطاقة السطحية ضرورية لدراسة ونمذجة العمليات التي تحدث على سطح مادة صلبة. في هذا السياق، نقترح دراسة آثار مختلف المعالجات (الغسل بحمض 5 N، الطلاء و/أو التطعيم) على سطح الدعم الكروماتوغرافي "الدياتومايت الجزائرية" وخصائص سطحية المترتبة عنها بواسطة الغازية العكسية ذات التخفيف اللانهائي. هذا الأخير مرتبط بمطيافية الأشعة السينية الضوئية (س) من أجل الحصول على مراقبة كاملة للتغيرات السطحية لمختلف الوسائط الكروماتوغرافية المطورة.

سمح لنا توصيف الكروماتوغرافي (IGC) للدياتومايت الخام والمغسول بملاحظة انخفاض في الطاقة الحرة للامتصاص ($-DG^\circ$) مع زيادة درجة الحرارة. أما بالنسبة للقيم العالية للمساهمة المشتتة (γ_s^d) بالنسبة لـ DB، فإنها تشير إلى أن الأخير عبارة عن مادة ذات طاقة سطحية عالية، مع هيكل متنوع. ويلاحظ أيضاً أن n-alkanes يتم توجيهها بشكل مواز لسطح المساحيق، إلا في حالتين، حيث يوجد انحلال أو انتشار للمجسات في البوليمر. بالإضافة إلى ذلك، يرجع الانخفاض الكبير في قيم (γ_s^d) بعد التشريب والتطعيم إلى الحصول على سطح أكثر تجانساً يتكون من طلاء أو ترقيع ذات طبيعة عضوية. وقد جعل هذا من الممكن تحسين الخصائص الديناميكية الحرارية للدعامات بشكل كبير. أخيراً، تُظهر قيم الطابع العام للسطح طابعاً مذبذباً مع غلبة حمضية باستثناء تلك المشبعة بالبولي إيثيلين جلايكول 5 (PEG) % والتي لها صفة أساسية قوية.

نلاحظ من النتائج التي تم الحصول عليها أن العلاج المكثف مع حمض الهيدروكلوريك تسبب في إزالة الكالسيوم الكلي من سطح الدياتومايت. بالإضافة إلى ذلك، يبدو بوضوح أن هذه الوسائط تساهم في نفس الوقت في تطوير طريقة تحليل التركيز المسبق للمواد المذابات وتقييم المادة الخام.

الكلمات المفتاحية: الدياتومايت، كروماتوغرافيا الغاز العكسي للتخفيف اللانهائي (ID-CGI)، الطاقة السطحية المشتتة الخالية، المكون المحدد للطاقة السطحية الحرة؛ معاملات حمض لويس القاعدية، مطيافية الأشعة السينية الضوئية (XPS).

ABSTRACT

Knowledge of interfacial interactions and surface energy is necessary to study and model the processes that take place on the surface of a solid. In this context, we propose to study the effects of different treatments (washing with 5N acid, impregnation and/or grafting) on the surface of a chromatographic support "ALGERIAN DIATOMITE" and the resulting surface properties by the reverse dilution gas chromatography (IGC). The latter is associated with Photoelectron X spectroscopy in order to obtain a complete monitoring of surface changes for the various chromatographic supports developed.

The characterization by IGC of the raw and washed diatomite allowed us to observe a decrease in the free energy of adsorption ($-\Delta G^\circ$) with the increase in temperature T . As for the high values of the dispersive contribution (γ_s^d) for the DB, they indicate that the latter is a material of high surface energy, with a varied structure. It is also noted that the n -alkanes are oriented parallel to the surface of the powders, except in two cases, where there is a dissolution or a diffusion of the probes in the polymer. In addition, a strong decrease in the values of γ_s^d after impregnation and grafting is due to the obtaining of a more homogeneous surface formed by coating or grafts of an organic nature. This has made it possible to considerably improve the thermodynamic properties of the supports. Finally, the values of the overall character of the surface show an amphoteric character with an acid predominance except for those impregnated with polyethylene glycol (PEG) 5% which has a strongly basic character.

Through the results obtained, we note that the intense treatment with HCl caused the total decalcification of the diatomite. At the end of the results obtained, it clearly appears that such supports contribute both to the development of the method of preconcentration analysis of solutes and to the valuation of the raw material.

Keywords: Diatomite, infinite dilution inverse gas chromatography (ID-CGI), dispersive surface free energy, specific component of surface free energy; Lewis acid–base parameters, x-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier mon directeur de thèse Mr H. BOUTOUMI, professeur à l'université USDB, pour m'avoir intégré au sein de son équipe et pour la confiance qu'il m'a accordé.

J'apporte mes plus sincères remerciements à mon défunt promoteur, Mr M. ZOUIKRI maitre de conférence A à l'université USDB, pour l'aide scientifique, le soutien quotidien, et la précieuse aide qu'il a pu m'apporter dans les moments difficiles. C'était un réel plaisir de travailler avec lui.

Qu'il me soit permis d'exprimer ma respectueuse gratitude à Mr B. BOUZID, professeur à l'université USDB, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury. Je remercie Mr Y. FOUJIL-CHERIF, professeur à l'université USTHB pour sa participation dans le jury. Je suis également reconnaissante à Mr O. BENKORTBI, Professeur à l'université UYFM d'avoir accepté de faire partie du jury et d'examiner ce travail. Je tiens à remercier Mme Y. DAGHBOUCHE, Professeur à l'université USDB d'avoir accepté de juger ce travail et de participer à ce jury. J'adresse mes sincères remerciements aussi à Mr K. HACHAMA, Professeur à l'université UDBKM d'avoir accepté d'évaluer ce travail et de participer à ce jury.

Et puis, je voudrais également remercier Mr M.M. CHEHIMI responsable du groupe ITODYS de l'université paris 7 pour son aide très précieuse, sans oublier Mr N. YAMMUL pour ses conseils très fructueux. Je remercie également le défunt professeur de l'université USTHB Mr F. AMRANI qui m'a beaucoup aidé dans les moments difficiles.

Mes remerciements vont également à mes collègues de la faculté de technologie, ainsi que ceux de la faculté des sciences.

Enfin, je remercie particulièrement mes défunts parents qui ont toujours cru en moi et qui ont contribué à ma réussite. Je suis très heureuse de vous dédier ce travail, Merci pour votre soutien. Je remercie évidemment toute ma petite famille, en particulier ma belle-fille Yasmine, qui sans elle ce travail n'aurait pas vu le jour.

TABLE DES MATIERES

RESUME	1
REMERCIEMENTS	4
TABLEAU DES MATIERES	5
Liste des illustrations, graphiques et tableaux	7
Liste des symboles et des abréviations	10
INTRODUCTION GENERALE	13
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LA DIATOMITE ET SUR SA CARACTERISATION	
1.1. Diatomite	17
1.2. Gisement de diatomite dans le monde et en Algérie	18
1.2.1. Formation diatomitique de la région du Sig	19
1.3. Constitution et structure	20
1.3.1. Groupements silanols superficiels	21
1.3.2. Propriétés physico-chimiques	22
1.4. Adsorption à la surface de la diatomite	23
1.5. Utilisation et domaines d'application	23
1.6. Valorisation de la diatomite	24
1.6.1. Support Chromatographique et ses principales propriétés	24
1.6.2. Préparation de la diatomite comme support chromatographique	26
1.7. Caractérisation de la diatomite	30
1.8. Chromatographie en phase gazeuse inverse	31
1.8.1. Champs d'application de la méthode	32
1.8.2. Principe de la méthode et appareillage	32
1.9. Forces d'interactions	34
1.10. Interactions acide-base de Lewis	36
1.11. Notion de travail d'adhésion et d'énergie de surface	36
1.12. Evaluation des interactions acide-base de Lewis	39
1.13. Grandeurs thermodynamiques en CGI-DI	41
1.14. Spectroscopie Photoélectron X	45
1.14.1. Champs d'application de la méthode	46
1.14.2. Principe et appareillage de la méthode	47
1.14.3. Spectres obtenus	48
1.15. Analyse des éléments par la méthode	49
1.16. Conclusion	52
CHAPITRE 2 : MATERIELS ET METHODOLOGIES EXPERIMENTALES	
2.1. Préparation des supports chromatographiques	53
2.1.1. Préparation de la diatomite	53

2.1.2.	Méthode d'imprégnation	54
2.1.3.	Méthode de greffage	55
2.1.4.	Autre traitement	56
2.2.	Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse	58
2.2.1.	Solutés injectés	58
2.2.2.	Colonne chromatographique	60
2.2.3.	Conditions opératoires	61
2.2.4.	Paramètres de rétention en CGI-DI	62
2.3.	Caractérisation par spectroscopie photoélectron X	65
2.4.	Autres techniques de caractérisation	66
2.4.1.	Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier	66
2.4.2.	Analyse par Diffraction X	67
2.4.3.	Analyse par Microscopie Electronique à Balayage	67
2.4.4.	Analyse par Fluorescence X	67
CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES SUPPORTS CHROMATOGRAPHIQUES		
3.1.	Caractérisation de la diatomite brute et lavée	68
3.1.1.	Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse	68
a)	Paramètres de rétention	69
b)	Contribution non-spécifique	71
c)	Contribution spécifique	74
d)	Paramètres acide-base	76
3.1.2.	Caractérisation par la spectroscopie photoélectron X	78
3.1.3.	Evaluation des propriétés de surface globales	84
3.1.4.	Etude comparative	88
3.2.	Caractérisation des phases stationnaires	89
3.2.1.	Caractérisation par la chromatographie en phase gazeuse inverse	89
a)	Paramètres de rétention	89
b)	Contribution non-spécifique	91
c)	Contribution spécifique	93
d)	Paramètres acido-basique	96
e)	Etude comparative	99
3.2.2.	Caractérisation par la spectroscopie photoélectron X	101
3.2.3.	Evaluation des propriétés de surface globales	108
3.2.4.	Etude des interactions entre le support diatomite et le polymère et/ ou le greffon	110
3.3.	Conclusion	112
CONCLUSION GENERALE		113
Références bibliographiques		116
Appendice		123

Liste des illustrations, des figures et des tableaux

- Figure 1.1 : Diatomées
- Figure 1.2 : Gisements de diatomite Algérien et de la Méditerranée
- Figure 1.3 : Situation géographique du gisement de la région du Sig
- Figure 1.4 : Gisement de la région du Sig
- Figure 1.5 : Schéma simplifiée de la surface d'un gel de silice : (a) groupements silanoles superficielles et (b) groupement OH géminaux ou vicinaux
- Figure 1.6 : Salinisation d'un gel de silice
- Figure 1.7 : Polydiméthyl siloxane
- Figure 1.8 : Schéma simplifié d'un greffage
- Figure 1.9 : Schéma simplifié du principe de l'CGI-DI
- Figure 1.10 : Forces de Van der Waals
- Figure 1.11 Modèle simplifié de Fowkes
- Figure 1.12 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption
- Figure 1.13: Méthode de détermination de l'énergie libre d'adsorption spécifique
- Figure 1.14 : Principe simplifié de l'XPS
- Figure 1.15 : Exemple d'un spectre général et spécifique du signal C1s
-
- Figure 2.1 : Dispositif expérimental du prétraitement
- Figure 2.2 : Schéma d'obtention des différents supports chromatographique
- Figure 2.3 : Schéma simplifié pour la préparation de la colonne
- Figure 2.4 : Schéma simplifié de l'appareillage XPS
-
- Figure 3.1 : Logarithme de t_N mesuré en fonction du nombre de carbone
- Figure 3.2 : Variation de $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone n_C
- Figure 3.3 : Variation de la contribution non-spécifique de la DH en fonction de la température
- Figure 3.4 : Variation de $RT \ln V_N$ en fonction de la Température d'ébullition pour DB et DH
- Figure 3.5 : Variation de $\frac{-\Delta G^{AB}}{AN^*}$ en fonction $\frac{DN}{AN^*}$ de la DH à 90 °C
- Figure 3.6: Spectre XPS à large balayage de la DB et de la DH
- Figure 3.7 : Composition élémentaire de surface de la DB et de la DH
- Figure 3.8: Spectre XPS à haute résolution de C1s pour la DB et la DH
- Figure 3.9 : Spectre DRX de la DB et de la DH
- Figure 3.10 : Spectres IRTF de la DB (bleu) et de la DH (rouge)
- Figure 3.11 : MEB de la DB et de la DH
- Figure 3.12 : Comparaison des paramètres ΔG^{AB} obtenus pour les sondes spécifiques adsorbées sur la DB et la DH
- Figure 3.13 : Variation de $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone n_C pour les différentes phases stationnaires

Figure 3.14 : Variation de $RT \ln V_N$ en fonction de la Température d'ébullition pour toutes les poudres de diatomite à 90 °C

Figure 3.15 : Interactions des cyclo-aromatiques sur la DH

Figure 3.16 : Variation de $\frac{\Delta G^{AB}}{AN^*}$ en fonction de $\frac{DN}{AN^*}$ pour les différentes phases stationnaires à 90 °C

Figure 3.17 : Caractère global en fonction de la contribution dispersive de surface

Figure 3.18: Spectre XPS à haute résolution de C1s de la DHP et de la DHS

Figure 3.19 : Composition élémentaire de la surface de DHP, DHS et DHC

Figure 3.20 : Spectre IRTF de la DHP et de la DHS

Figure 3.21 : Images MEB de la DHP, la DHS et la DHC

Figure 3.22 : Comparaison des paramètres ΔG^{AB} obtenus pour les sondes spécifiques adsorbées sur la DH avec ceux obtenus sur la (a)DHP, (b) la DHS et (c) la DHP

Figure 3.23 : Comparaison de la composition élémentaire de la surface de la (a)DHP, (b) DHS et (c)DHC avec celle de la DH

Figure 3.24 : Contribution dispersive à l'énergie de surface γ_s^d en fonction du taux de recouvrement à 90 °C.

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques de quelques diatomites

Tableau 1.2 : Valeurs γ^+ , γ^- et γ^{AB} pour quelques solvants

Tableau 1.3 : Paramètres de Drago pour quelques composés $(\text{kcal mol}^{-1})^{1/2}$

Tableau 1.4 : AN^* et DN de Gutmann

Tableau 2.1 : Abréviations et descriptions des différents supports de diatomite lavée imprégnée et/ou greffée

Tableau 2.2 : Principales sondes utilisées

Tableau 2.3 : Propriétés des sondes moléculaires

Tableau 2.4 : Température de conditionnement et de travail

Tableau 2.5 : Facteurs de sensibilité

Tableau 3.1 : Energie libre d'adsorption ΔG^0 des sondes non-spécifiques et spécifiques de la DB et la DH

Tableau 3.2 : Valeurs des temps de rétention net mesurées et théoriques

Tableau 3.3 : Energie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ΔG^{CH_2} et contribution dispersive de l'énergie libre de surface γ_s^d de la DB et la DH

Tableau 3.4 : Variation de ΔG^{AB} pour les sondes spécifiques

Tableau 3.5 : Intervalle de variation de $-\Delta G^{AB}$ pour les sondes spécifiques

Tableau 3.6 : Paramètres acido-basique de Lewis et le caractère global de la DB

Tableau 3.7: Constante d'acidité et de basicité selon la méthode de Lara et Schreiber

Tableau 3.8 : Analyse élémentaire de la DB et de la DH

Tableau 3.9 : Energie libre d'adsorption $-\Delta G^0$ des sondes non-spécifiques et spécifiques de la DHP, la DHS et la DHC

Tableau 3.10 : Energie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ΔG^{CH_2} et contribution dispersive de l'énergie libre de surface γ_S^d pour les différents supports étudiés

Tableau 3.11 : Composante spécifique de l'énergie libre de surface ΔG^{AB} pour les sondes non-spécifiques et spécifiques pour les différentes phases stationnaires étudiées à 45 et 90 °C

Tableau 3.12 : Paramètres acido-basique de Lewis et caractère global des différentes phases stationnaires

Tableau 3.13 : Analyse élémentaire des différentes phases stationnaires

Liste des symboles et des abréviations

a, b	Constante pour la série des n-alcanes selon Dorris et Gray
a	Section droite du groupe adsorbée (Å)
a'	Constante dépendant de l'atome XPS
$A \%$	Pourcentage atomique de surface des éléments (%)
a_{CH_2}	Section droite du groupe méthylène (Å)
AN	Nombre accepteur de Gutmann
AN^*	Nombre accepteur corrigé de Gutmann
C	Constante
$C\%$	Pourcentage de carbone sur la silice greffée
C_A	Constante reliée à l'acide (accepteur)
C_B	Constante équivalente relative à la base
C_S	Concentration du soluté dans la phase stationnaire (mol l ⁻¹)
C_V	Concentration du soluté dans la phase gazeuse (mol l ⁻¹)
D_c	Débit du gaz vecteur corrigé
dI	Contribution de l'élément de volume $dx dy dz$ à l'intensité d'une raie d'atome A
D_m	Débit mesuré en sortie de la colonne (ml min ⁻¹)
DN	Nombre donneur d'e ⁻ de Gutmann
E°	Paramètre électrostatique
E_A	Constante reliée à l'acide (accepteur)
E_B	Constante équivalente relative à la base
$E_{liaison}$	Energie de liaison
I	Energie d'ionisation de l'espèce considérée
$I_{A,i}$	Aire du pic entre A et i
I_j	Caractère ionique partiel des liaisons
J	Facteur de James Martin
$J_{(x,y)}$	Flux de photons
K	Coefficient de partage du soluté entre la phase stationnaire et la phase gazeuse
K_a	Interaction accepteur de Gutmann des sondes polaires
K_d	Interaction donneur de Gutmann des sondes polaires
M	Masse molaire (g mol ⁻¹)
N	Nombre d'Avogadro
$N_{A(x,y,z)}$	Densité atomique de A en (x, y, z)
	Nombre d'atomes par unité de volume
n	Nombre d'atome de carbone de la sonde
n_c	Nombre d'atome de carbone de la chaîne greffée
P_a	Pression atmosphérique (atm)
P_e	Pression d'entrée de la colonne (atm)

P_s	Pression de sortie de la colonne (atm)
P_w	Pression de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante (atm)
q	Charge portée par l'atome
Q	Charge formelle
R	Constante des gaz parfait
S	Surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)
S_A	Coefficient expérimentaux déterminés dans les conditions définies
$S_{A,i}$	Sensibilité de l'atome A et de l'atome i
T	Température
t_0	Temps mort (min)
T_a	Température ambiante (K)
T_c	Température de la colonne (K)
t_N	Temps net de rétention de la molécule sonde (min)
t_R	Temps de rétention de la molécule sonde (min)
V_g	Volume de rétention spécifique (ml)
V_N	Volume net de rétention (ml)
V_s	Volume de la phase stationnaire (ml)
W_a	Travail d'adhésion (J m^{-2})
W^{AB}	Travail des interactions spécifiques
W^d	Travail des interactions dispersives
W_s	Masse de la phase stationnaire (g)
X_A, X_B	Electronégativité de l'atome A, B
Z	Epaisseur du matériau
α	Aire de la molécule adsorbée selon Schultz (Å^2)
ΔG	Energie libre d'adsorption des sondes spécifiques et non-spécifiques (kJ mol^{-1})
$\Delta G^{AB}, \Delta G^{sp}$	Contribution spécifique à la variation de l'enthalpie libre d'adsorption (mJ m^{-2})
ΔG^{CH_2}	Energie libre d'adsorption d'un groupe méthylène (mJ m^{-2})
ΔG^d	Contribution spécifique à la variation de l'enthalpie libre d'adsorption (KJ mol^{-1})
ΔH^{AB}	Enthalpie d'interaction entre sondes acide et basique Enthalpie d'adsorption (kcal mol^{-1})
$\gamma_{i,j}^-$	Composante basique de l'énergie de surface
$\gamma_{i,j}^+$	Composante acide de l'énergie de surface
γ_i^{AB}	Contribution polaire à l'énergie de surface selon Van Oss
γ_{CH_2}	Composante dispersive de l'énergie de surface d'un groupe méthylène Energie libre de surface d'un solide composé uniquement de groupe méthylène (mJ m^{-2})
$\gamma_{1,2}^d$	Energies de surface des matériaux 1 et 2 (mJ m^{-2})
γ_s^d	Composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide (mJ m^{-2})
γ_l^d	Composante dispersive de l'énergie de surface du solide à l'état liquide Tension superficielle (N m^{-1})
γ_s	Somme de deux composantes du solide et du liquide
γ_s^{AB}	Composante spécifique selon Fowkes
λ	Libre parcours moyen

r	Taux de greffage (%)
θ	Constante pour une analyse donnée
$\sigma_A(h\nu)$	Densité atomique de A en (x, y, z)
	Nombre d'atome par unité de volume
ρ	Densité

Abréviation

Ben	Benzène
C ₅	Pentane
C ₆	Hexane
C ₇	Heptane
C ₈	Octane
CB	Chlorobenzène
DB	Diatomite brute
DCM	Dichlorométhane
DH	Diatomite lavée à l'acide HCl 5 N
DHA P	D Diatomite lavée imprégnée à 2 % de glycine et 5 % de PEG
DHC ₁₈	Diatomite greffée en octadécyle (C ₁₈)
DHC ₂₂	Diatomite greffée, imprégnée à 2 % de docosane (C ₂₂)
DHP 2	Diatomite lavée imprégnée à 2 % de PEG
DHP 5	Diatomite lavée imprégnée à 5 % de PEG
DHS 2	Diatomite lavée imprégnée à 2 % de SE30
DHS 5	Diatomite lavée imprégnée à 5 % de SE30
DXN	Dioxane
CGI	Chromatographie en phase gazeuse
CGI-DI	Chromatographie en phase gazeuse à dilution infinie
TCM	Trichlorométhane
THF	Tétrahydrofurane
Tol	Toluène
XPS	Spectroscopie photoélectronique X

INTRODUCTION GENERALE

Au 21^{ième} siècle, la science des matériaux fait l'objet de bons nombres d'ouvrages et de publications internationales. Ce qui en fait l'un des sujets majeurs des sciences modernes et des technologies de pointe. En effet, l'exploitation, la transformation ou la synthèse de matériaux innovants offrent une réelle valeur ajoutée à l'économie d'un pays, en favorisant le développement d'un ou plusieurs secteurs tels que la médecine, l'industrie ou l'énergie. En particulier, si le matériau en question est une substance naturelle ou produit à partir d'une substance naturelle largement répandu.

Les matériaux poreux à base de silice sont l'une de ces vastes familles de matériaux inorganiques rentrant dans cette optique. Ils trouvent de nombreux domaines d'applications, notamment autant que charge en chromatographie [1 - 5]. Les diatomites, des roches siliceuses, comptent parmi les supports les plus utilisés en chromatographie [6 - 8]. Leurs qualités uniques sont attribuées à leur faible surface spécifique, leur grande ouverture des pores et leur désactivation facile de la surface chimique [9 -13].

Les propriétés remarquables [14] de ces silices couplées aux groupements silanoles réactifs ont font des matériaux de base pour la synthèse des phases stationnaires greffées ou imprégnées [6 ; 7 ; 8]. Ces dernières sont fabriquées essentiellement par quelques firmes occidentales qui, suivant le mode de fabrication, proposent des phases stationnaires avec des performances et propriétés chromatographiques variées. Ces propriétés sont fonctions de l'état de surface, lequel doit être bien défini puisqu'il est en relation étroite avec la qualité de séparation [14].

Depuis plusieurs années, on sait qu'en chromatographie gaz-liquide, l'adsorption sur les différents supports joue un rôle non négligeable sur la rétention des solutés. De plus, l'activité du support diatomite s'est avérée particulièrement

importante dans le cas des solutés oxygénés et de phases stationnaires apolaires. Un problème qui s'est amplifié avec le développement de la technique et l'amélioration des détecteurs. Toutefois, la détermination de la structure de surface permet de mieux comprendre l'adsorption parasite et par la même apporter les solutions adéquates. Néanmoins, la maîtrise de l'utilisation des diatomites passe par une meilleure connaissance de leurs propriétés physico-chimiques, thermodynamiques de surface et morphologiques.

Les propriétés thermodynamiques de surface des matériaux composites « diatomite-polymère » peuvent être étudiées grâce à la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI). Celle-ci permet de déterminer la contribution dispersive de l'énergie de surface, ainsi que la contribution spécifique liée aux propriétés acido-basiques [14 ; 15; 16 ; 17 ; 18]. L'utilisation de cette technique s'inscrit à une période où un certain nombre d'auteurs cherchent à donner une meilleure interprétation des mécanismes de rétention et donc de disposer de paramètres pouvant améliorer la qualité de la séparation.

L'CGI peut également être complétée par l'emploi de techniques d'analyses spectrales telles que la spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Cette dernière fournit des informations sur la composition chimique d'une couche superficielle, conduisant à la caractérisation physicochimique des surfaces et interfaces [19 ; 20]. Ce travail de grande actualité apporte une contribution aux développements des connaissances sur la composition chimique de surface de matériaux chromatographiques à base de matière Algérienne [3 ; 4]. A notre connaissance, très peu de travaux dans la littérature décrivent l'analyse par XPS de silices greffées ou encore revêtues de phases stationnaires [8 ; 19 ; 20].

Ainsi, l'essentiel de notre travail repose sur la valorisation d'une diatomite algérienne de la région du Sig, en vue d'être utilisée comme support chromatographique. Pour cela, le matériau a subi un prétraitement à l'acide et un traitement par imprégnation et/ou par greffage, afin d'obtenir des phases stationnaires capables de séparer un large spectre de molécules toxiques. En outre, l'emploi des différentes techniques dans la caractérisation permet de suivre les changements des propriétés de surface des différents supports examinés en fonction de la méthode de traitements utilisées, d'où ce choix.

Les silices revêtues de polydiméthylsiloxane (SE 30) ou de carbowax sont fréquemment utilisées, respectivement, comme phases stationnaires apolaire et polaire [21 ; 22 ; 23]. De plus, de tels supports ont été mis au point pour les prélèvements d'échantillons gazeux et donc servent de support dans la chimie de l'environnement. La silice greffée est la phase stationnaire la plus utilisée en HPLC et récemment, elle a été recommandée comme phase de préconcentration des solutés apolaires présents à l'état de traces (dans l'environnement) [8].

L'étude des diatomites revêtues de SE30 et de carbowax, ainsi que celles greffées de chaînes octadécyles et/ou imprégnées par une paraffine normale à longue chaîne (docosane), et celles utilisées comme agent de couplage (la glycine) entre charge minérale et le polymère, apportent de nouvelles informations dans les propriétés de surface de supports très utilisés aussi bien en analyse qu'en préparation de l'échantillon. La maîtrise de ces propriétés permet une meilleure mise au point de ces matériaux en vue d'être mieux utilisés ou mieux adaptés à un type d'analyse telle que celle des polluants.

Dans ce contexte, le manuscrit s'articule autour de trois grandes parties. Le premier chapitre, dédié à la synthèse bibliographique, décrit d'une façon exhaustive les propriétés de la diatomite Algérienne et des supports chromatographiques de manière générale, ainsi que celles des silices greffées. Il expose également les généralités, les principes, les appareillages et les champs d'applications des deux techniques utilisées dans cette étude l'CGI-DI et l'XPS. Quant au second chapitre, la description du matériel et des méthodologies adoptées lors de la préparation des supports chromatographiques, ainsi que les conditions opératoires de l'CGI et de l'XPS font l'objet du second chapitre.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude expérimentale, regroupant l'ensemble des résultats obtenus et les interprétations qui en découlent. Ce chapitre est subdivisé en deux parties. La première comporte la caractérisation de la diatomite brute et de la diatomite lavée à l'acide. Cette étude permet de mettre en évidence d'éventuelle corrélation entre propriétés de surface du support et prétraitement. La seconde partie est consacrée à la caractérisation des différents supports chromatographiques élaborés. Cette partie a un double objectif, la détermination des propriétés de surface de chaque support et d'étudier l'effet des

traitements sur la surface du support afin d'atteindre les résultats souhaités. En conclusion, seront présentés les principaux résultats obtenus, ainsi que quelques perspectives futures.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LA DIATOMITE ET SUR SA CARACTERISATION

Les matériaux poreux à base de silice comptent parmi ces vastes familles de matériaux inorganiques rentrant dans la catégorie de matériaux innovants. Parmi ces derniers, la diatomite, connue sous le nom de « terre de diatomée » ou « kielselghur », est une roche naturelle siliceuse, très abondante dans la nature et écologique. Cette roche trouve de nombreuses applications dans divers secteurs d'activité, notamment autant que charge et plus particulièrement comme base à des supports chromatographiques. Néanmoins, la maîtrise de l'utilisation des diatomites passe par une meilleure connaissance de leurs propriétés physico-chimiques, thermodynamiques de surface et morphologique.

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique succincte sur les diatomites, à savoir les différents gisements de diatomite, leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques, leurs utilisations, leurs valorisations comme support chromatographique, et les différents procédés de traitements appliqués. Par ailleurs, des généralités ainsi que les champs d'application des méthodes complémentaires (CGI et XPS) sont aussi présentés, à savoir les notions de base, le principe et l'appareillage de chaque technique.

1.1. Diatomite

La diatomite est une roche sédimentaire siliceuse formée essentiellement à partir de l'accumulation de squelettes de diatomées fossilisés (~86 %), apparentée aux algues brunes [11 ; 24]. Cette roche naturelle a un aspect blanchâtre, grisâtre, verdâtre ou encore jaunâtre. Elle est légère à porosité très élevée et tendre, bien que rugueuse au toucher. Elle est constituée principalement de silice amorphe hydratée, de matière organique et en proportion moindre d'éléments clastiques [13].

Quant aux diatomées constitutives de cette roche, ce sont des algues unicellulaires siliceuses, vivant aussi bien dans les eaux douces que dans la mer, appelée diatomites lacustres et marines respectivement [13]. Ils ont la particularité de présenter un exosquelette siliceux, appelé frustule [25]. Ces micro-algues sont capables de constituer un squelette en silice à partir de la silice dissoute dans l'eau de mer [11]. Cette carapace résiste à l'action des acides, mais aussi à un séjour à très haute température [26]. Les premiers fossiles remontent au Jurassique et au Crétacé [11 ; 26]. Après leur mort, seuls les squelettes de silice subsistent, qui sont à l'origine de la formation des roches de diatomite. La Figure 1.1 représente les différents types de diatomée et une image MEB d'une diatomée du Jurassique [11 ; 26].

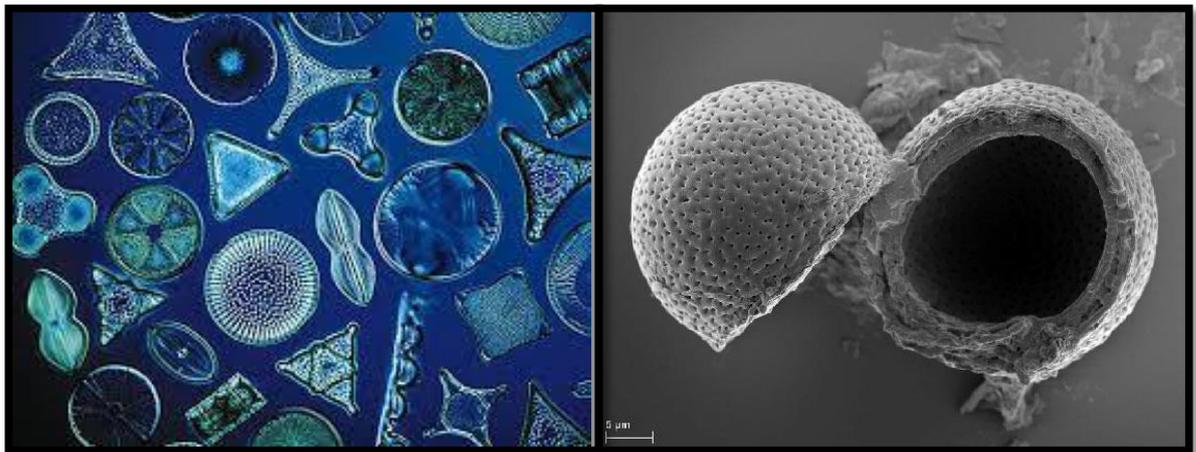


Figure 1.1 : Diatomées [11, 26]

1.2. Gisement de diatomite dans le monde et en Algérie

Les principaux gisements de diatomite de par le monde se trouvent en Argentine, en Australie, au Brésil, au Canada, au Chili, en Chine, en Corée du sud, au Danemark, en Espagne, aux Etats Unis, en France, au Mexique, au Pérou, en Roumanie, en Turquie et bien d'autres. Des compagnes de prospections sont encore menées à la recherche de nouveaux gisements d'intérêt économique. En 1990, un gisement de 300 Mt a été découvert en Chine, ce qui augmente d'autant les réserves mondiales estimées jusqu'à alors à 2300 millions de tonnes [13]. L'Afrique (Kenya, Maroc, Mozambique, Egypte, Afrique du Sud, Nigéria) n'est pas en reste. Ces pays affichent une production annuelle comprise entre 1 000 et 5 000 tonnes [13].

Quant à l'Algérie, ces réserves sont estimées à 6,5 millions de tonnes dans une étude menée pour le Ministère de l'Industrie et des Mines en 2015 [27]. Elle affiche une production annuelle de 3 000 tonnes en 2005 [11]. Les gisements Algériens s'étendent de l'ouest d'Oran jusqu'au sud de Rabelais (ancienne mer Sahélienne), tel que l'on peut l'observer sur la Figure 1.2 [28]. L'épaisseur de ces gisements est comprise entre 20 et 50 m de profondeur. Il existe différents points d'extraction de la diatomite, néanmoins celui de la région du Sig est le plus connu et d'où nous avons extrait la diatomite exploitée dans ce travail de recherche.

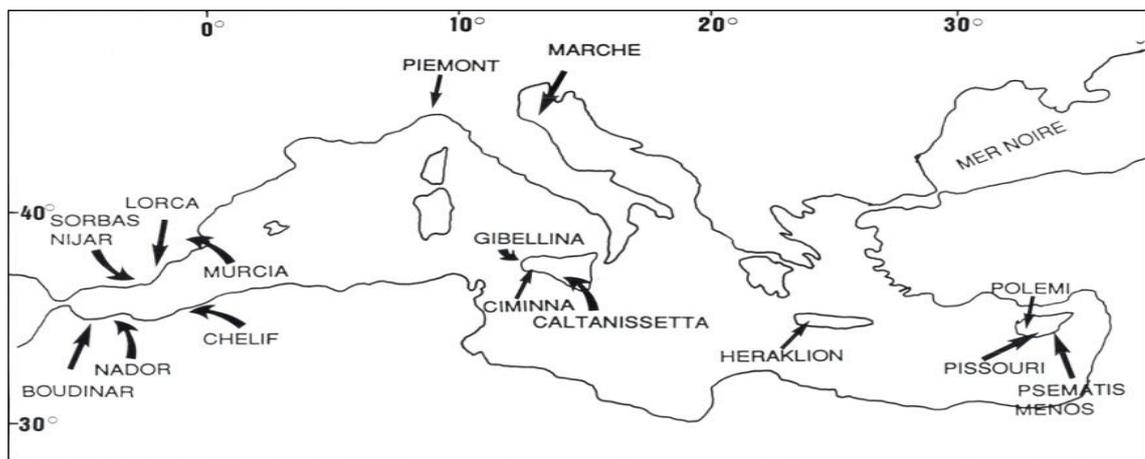


Figure 1.2 : Gisements de diatomite Algérien et de la Méditerranée [28]

1.2.1. Formation diatomitique de la région du Sig

Le gisement de la région du Sig est situé à la retombée nord-occidentale de Beni-Chougrane, soit à 1,5 km au sud de la ville du Sig. Il se trouve sur la rive droite de l'Oued Sig en amont du barrage (Figure 1.3) [11 ; 29]. Le gisement est composé de trois membres.

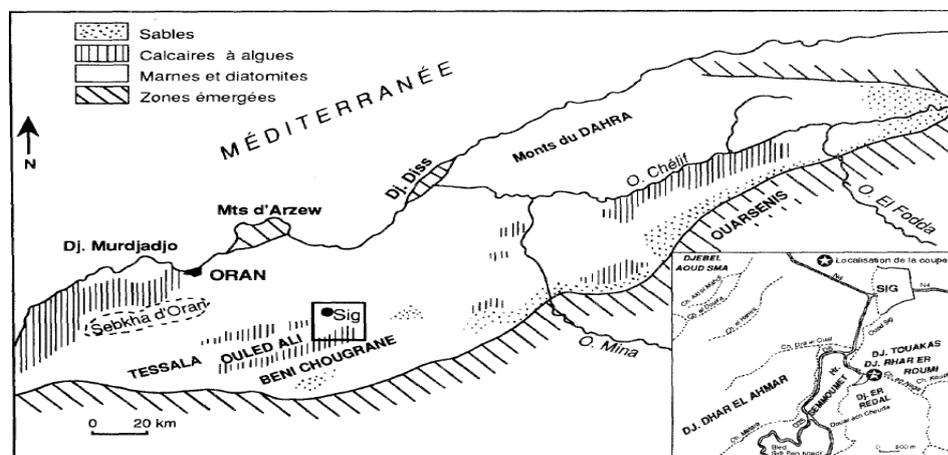


Figure 1.3 : situation géographique du gisement de la région du Sig [11,29]

Dans le premier, les premiers bancs de diatomite apparaissent. Quant au second, une alternance entre des bancs de diatomite et de marnes est observée sur 20 m. Le troisième membre, les bancs de diatomites alternent de manière plus ou moins régulière avec des calcaires et des marnes (Figure 1.4). Ces membres de diatomite sont surmontés par d'épaisse couche de sable, de grés, de marne et de gypse [29]. Cette formation diatomitique s'est déposée dans un intervalle de temps compris entre 6,1 et 5,8 millions d'années.



Figure 1.4 : Gisement de la région du Sig

1.3. Constitution et structure

Les gisements de diatomite de la région du Sig sont constitués généralement de Silicoflagellés, de nanoplancton calcaire, des foramanifère et de reste de poisson [29]. La diatomite se compose principalement de fraction térigènes, contenant des argiles, du quartz et du felds paths, et de fraction carbonatés (calcite, dolomite et parfois aragonite). Cette dernière peut atteindre jusqu'à 80 % de la totalité du sédiment.

De manière plus générale, les diatomites sont donc essentiellement composées de silice hydratées ($\text{SiO}_2, n \text{H}_2\text{O}$), qui est associées à des impuretés d'oxydes minéraux (oxydes alcalins et alcalinoterreux, oxydes d'aluminium ou Fer) et d'argiles. La structure de la diatomite peut être partiellement amorphe hydratée ou cristalline, présentant une organisation cyclique. Les structures cristallines ou quartz cristobalite ou tridymite. De plus, plusieurs types de sites OH se trouvent à la surface. Les silices à petits pores ($\sim 20 \text{ \AA}$) ont une prédominance de

groupement de type : silanoles liés, alors que les silices à larges pores possèdent un plus grand nombre de sites de type : silanoles libres. Ceci est probablement dû au fait que les grands pores résultent d'un traitement thermique [12].

1.3.1. Groupements silanoles superficiels

D'un point de vue chromatographique, trois types de sites participent à des degrés divers au mécanisme de séparation : les groupements silanoles libre $\equiv\text{Si-OH}$; les groupements silanoles liés par liaison hydrogène et les silanoles libres recouverts par une molécule d'eau. Quant aux groupements siloxane : $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, qui résultent de la déshydratation de deux silanoles voisins, ils n'interviennent pas en chromatographie. Un schéma simplifié de la surface d'un gel de silice : silice hydroxylée et plus ou moins hydratée, est donné ci après $[\text{SiO}_{2-x/2}(\text{OH})_x]_w, (\text{H}_2\text{O})_p$ (Figure 1.5.a). D'autres types de groupements ont été décrits, des OH géminaux ou vicinaux liés par liaison hydrogène (Figure 1.5.b).

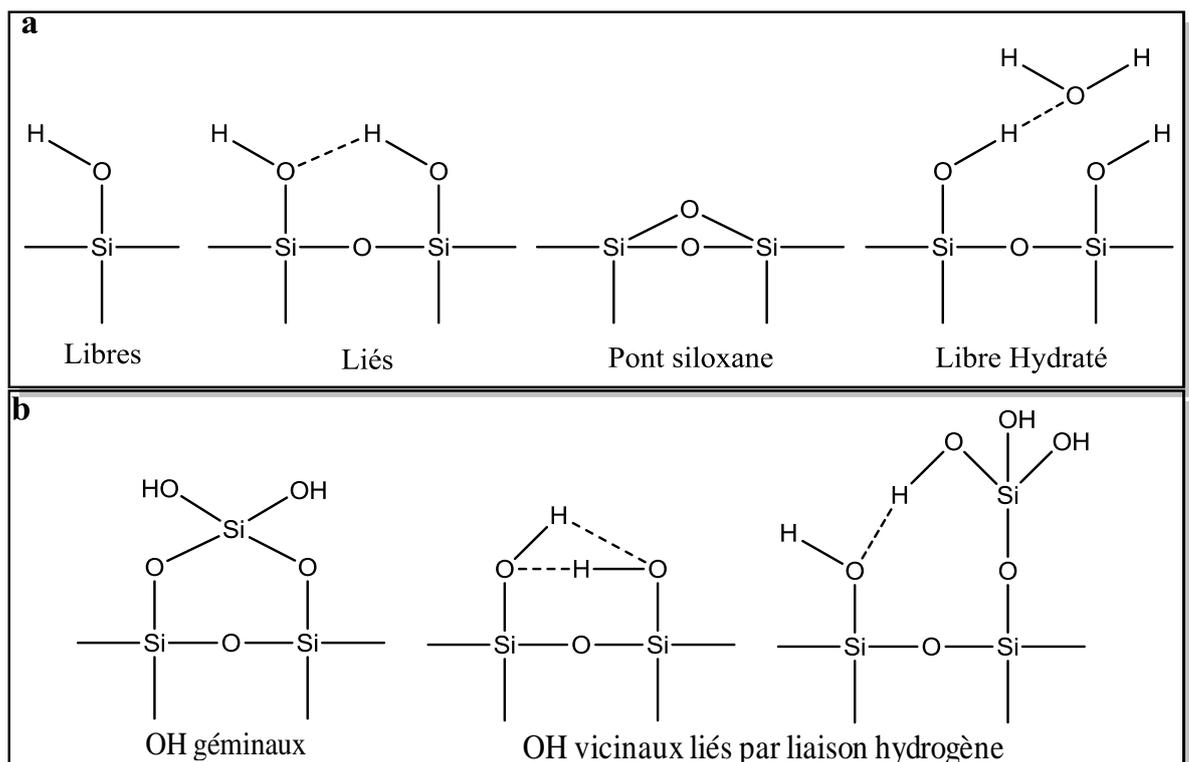


Figure 1.5 : Schéma simplifié de la surface d'un gel de silice : (a) groupements silanoles superficiels et (b) groupement OH géminaux et vicinaux

Le nombre total de groupements silanole par nm^2 est le plus souvent voisin de 4,6 pour les gels de silice chromatographiques, mais peut varier entre 2 et 6 selon

le traitement thermique préalable [30,31]. De nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour déterminer le nombre et la nature des sites silanols, vu leur importance sur les propriétés de surface, à savoir la Spectroscopie Infrarouge (IRTF), la thermogravimétrie (ATG), la Spectroscopie RAMAN, ou encore la Spectroscopie de Photoélectron X (XPS). La réactivité des groupements silanols s'explique par le caractère acide faible, ceux-ci ont un pKa de 7.2 [32]. De plus, le voisinage d'impuretés métalliques telles que le calcium, sodium,... présentes sur la surface influent sur cette dernière. Outre les groupements silanols superficielles, fonctions chimiques communes à toutes les variétés de silices, les diatomites contiennent d'autres sites actifs, basiques (CaO, Na₂O, K₂O) responsables de l'adsorption de molécules acides et catalytiques constitués par les oxydes d'aluminium et de fer : Al₂O₃ et Fe₂O₃ [9].

1.3.2. Propriétés physico-chimiques

La diatomite possède une combinaison unique de propriétés physico-chimiques, qui sont à l'origine des propriétés si particulière des produits finis. La structure physique de la diatomite forme un agrégat de fines particules perforées suivant un motif régulier de petits pores, ce qui la rend fortement perméable. Elle contient jusqu'à 80 % de vide, et donc une porosité élevée. C'est cette même structure qui confère aux diatomites naturelles ou bien traitées leurs pouvoirs adsorbants et leurs capacités de filtration. Elle est formée d'une importante variété de diatomées de formes et de taille (10 – 200 nm) différentes. Le cœur poreux contribue à diminuer la conductivité thermique, augmentant ainsi ses facultés d'isolation thermique. La diatomite présente une conductivité comprise entre 0,05 à 0,1 W m⁻¹K⁻¹, une granulométrie formée de grains de 90 à 200 µm, une masse volumique 200 - 350 kg m⁻³ et une densité apparente de 400 kg m⁻³.

La diatomite brute, étant essentiellement constituée de silice, présente donc une teneur comprise entre 85 à 95 %. Elle contient également dans de proportion moindre des éléments tels que l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de fer, l'oxyde de magnésium, etc. Ceci traduit la présence d'argiles et/ou de carbonate. Le Tableau 1.1 résume les propriétés physiques de la diatomite naturelle de la région du Sig et de diatomite commerciale d'autres pays.

Tableau 1.1 : propriétés physico-chimiques de quelques diatomites [8]

Région	Algérie (Sig)	USA	France	Allemagne
SiO ₂ (%)	65 - 75	89,0	87,5	86,0
CaO (%)	8,3 – 19,0	1,1	1,9	0,6
MgO (%)	0,3 - 1,6	-	-	-
FeO ₃ (%)	0,5 -1,7	0,9	2,9	4,7
Na ₂ O (%)	0,6 - 1,2	-	-	-
Al ₂ O ₃ (%)	1,8 – 5,0	3,5	4,3	2,8
K ₂ O (%)	0,4 – 5,0	0,8	0,8	0,7
PH	7,9	7,0	6,9	7,0
Densité (g cm ⁻³)	0,30 - 0,36	0,23	0,26	0,20
Diamètre des pores (nm)	20 - 2 00	-	-	-
Porosité total	72 – 80	-	-	-

1.4. Adsorption à la surface de la diatomite

Du fait de leur grande porosité, les diatomites ont un certain pouvoir adsorbant. Deux types d'adsorption peuvent être distingués, l'adsorption spécifique et l'adsorption non spécifique [9 ; 10]. L'adsorption spécifique est observée lorsque l'adsorbat renferme un groupement fonctionnel à haute densité électronique susceptible d'interagir avec les silanols libres de la surface par formation de liaisons hydrogènes (méthanol, eau), de liaisons électrostatiques (aniline), ou d'interactions dipolaires (nitrobenzène, benzonitrile). Ce type d'adsorption dépendra fortement de la concentration en silanols de surface et d'autres sites actifs représentés par les impuretés minérales.

L'adsorption non spécifique, résultera essentiellement des forces dispersives de surface. Ainsi, contrairement aux hydrocarbures saturés, les hydrocarbures aromatiques s'adsorbent plus fortement (polarisation des électrons π du noyau aromatique) sous l'influence des silanols [10].

1.5. Utilisation et domaines d'application

La structure poreuse de diatomite, sa faible densité, sa surface spécifique en font une matière première, qui trouve de nombreux domaines d'applications industrielles. Elle est utilisée comme médias de filtration pour diverses boissons et produits chimiques organiques et inorganiques (45 %, sous forme calcinée). Elle

est également utilisée comme charge dans les peintures et les plastiques (25 à 30 %), l'adsorption (5%) [3 ; 33 ; 34], ainsi que pour l'isolation thermique (15 à 20 %) [35].

Par ailleurs, il convient de noter l'utilisation de ces produits dans la production de l'eau potable comme agent de clarification, comme agent puissant de filtration de l'eau, comme support de catalyseur, comme agent abrasif, agent anti-explosif, dans la fabrication des briques réfractaires utilisées dans l'isolation thermique, ...[1 - 4 ; 36]. Récemment, des travaux de recherche ont montré la possibilité de l'utiliser comme poudre de remplacement de moulage employé pour la coulée du Fer [37 ; 38] et la formation de phase supportés de nanométrique [39]. De plus, de nombreuses publications portent sur la recherche de la détermination et de la caractérisation des propriétés de la diatomite de la région du Sig [35 ; 38 ;40], notamment pour des raisons archéologiques [28 ; 29].

1.6. Valorisation de la diatomite

En fait, l'emploi des diatomites en tant que charge est l'une des multiples utilisations possibles. De façon plus spécifique, les diatomites sont à la base des supports chromatographiques en phase gazeuse [6 ; 19]. Seulement, aucune ne destinent la diatomite du Sig à son utilisation comme support chromatographique pour l'analyse des produits toxiques tels que le Toluène, le Benzène ou encore le Chlorobenzène.

1.6.1. Support Chromatographique et ses principales propriétés

Dans un chromatographe, la colonne est le cerveau. Elle est remplie d'un support sur lequel est déposé un liquide non volatil constituant la phase stationnaire. Afin d'obtenir des colonnes performantes, il faut que l'équilibre soit atteint rapidement entre la phase gazeuse et la phase stationnaire. Autrement dit, il faut que le film de phase stationnaire sur le support soit fin, stable et uniforme, présentant une grande surface de contact avec le gaz vecteur. L'obtention d'un film mince impose d'utiliser un support de surface spécifique compris entre 0,5 à 4 m² g⁻¹, tel que les diatomites.

La surface spécifique, rapportée à une unité de poids de support, n'a pas la même signification selon qu'il s'agisse d'un support non poreux ou d'un support poreux. En effet, pour un support non poreux, la surface spécifique représente la surface externe. Tandis que pour un support poreux, elle se décompose en une surface externe et interne (constituée par la surface interne des pores). Ces surfaces spécifiques ne peuvent être obtenues facilement qu'avec des matériaux poreux, mais ces pores doivent être relativement gros et d'une distribution uniforme.

Toutefois, le support chromatographique doit répondre à certaines caractéristiques de granulométrie (faible et resserrée), de porosité, de densité apparente et de fiabilité. La quantité de phase stationnaire présente dans la colonne ne dépend pas seulement du taux d'imprégnation, mais aussi de la masse de support imprégné que l'on peut mettre dans cette dernière. Pour l'analyse des substances polaires facilement adsorbables ou de substances fragiles, il faut que le support n'ait pas de propriétés adsorbantes ou catalytiques.

Depuis plusieurs années, on sait que l'adsorption sur les différents supports joue un rôle non négligeable sur la rétention des solutés. James et Martin [8] sont les premiers à s'être penchés sur le problème. Un support est dit « inerte » s'il n'interagit pas avec le soluté, c'est-à-dire s'il ne donne aucune contribution au volume de rétention. Le cas idéal qui permettrait des études thermodynamiques de la phase liquide uniquement, n'est malheureusement jamais réalisé en pratique.

Le problème lié au support a toujours existé, mais s'est amplifié avec le développement de la technique chromatographique, en particulier avec l'amélioration de la sensibilité des détecteurs, permettant ainsi la détection de très faibles quantités de soluté. En effet, l'activité du support entraînait, à faibles concentrations, la formation de pics traînants et une augmentation des temps de rétention. Le phénomène s'est également confirmé avec l'étude de composés polaires qui, contrairement aux alcanes largement étudiés auparavant, donnent d'importantes traînées. Cette activité s'avère être particulièrement importante dans le cas de solutés oxygénés, et de phases stationnaires apolaires (hexadécane).

1.6.2. Préparation de la diatomite comme support chromatographique

Afin de satisfaire aux exigences et aux critères d'un bon support chromatographique, il faut impérativement comprendre et modifier les propriétés primaires de la diatomite. Pour cela, on doit d'abord procéder à un prétraitement ou à un traitement thermique afin d'éliminer les groupements superficiels à l'origine des phénomènes d'adsorption ou du moins minimiser leur rôle. Le support est alors prêt ou bien à être utilisé tel quel si le prétraitement suffit, ou bien à être imprégné par une phase stationnaire, greffer par des alkyls ou encore les deux à la fois.

➤ Prétraitement ou Purification de la diatomite

La surface d'une diatomite contient une multitude de groupement de surface (voir constitution et structure), intervenant de manière direct ou indirect au phénomène de séparation et de rétention en chromatographie. Elles altèrent inexorablement les performances du support et donc de la phase stationnaire. Il est donc nécessaire de recourir à une désactivation de la surface de la diatomite, notamment en éliminant les fines et les métaux. Pour cela, il existe plusieurs méthodes telles qu'une silanisation, une cuisson, un lavage à l'acide ou bien à la base, etc.

La silanisation de la surface du support [41 ; 42] permet dans certains cas, une réduction de 70 à 80% de son activité. Le traitement le plus efficace [43] comporte deux étapes (Figure 1.6). La première consiste à laver à l'acide, ce qui permet l'élimination de sites actifs dus aux impuretés minérales présentes à la surface du support. Quant à la seconde, le traitement au diméthyl chlorosilane (DMCS) a pour effet de désactiver les silanols de surface très polaires. Dans ce cas, différentes réactions peuvent être envisagées [2]. Suivi par un lavage au méthanol, qui permet d'éliminer l'acide chlorhydrique formé lors du traitement au DMCS. Après ce type de traitement, l'énergie libre d'adsorption d'un groupement méthylène (voir page : 43) augmente avec la diminution de la température, ce qui reflète bien l'effet désactivant. Ce qui rend le support nettement plus adsorbant vis-à-vis des n-alcane.

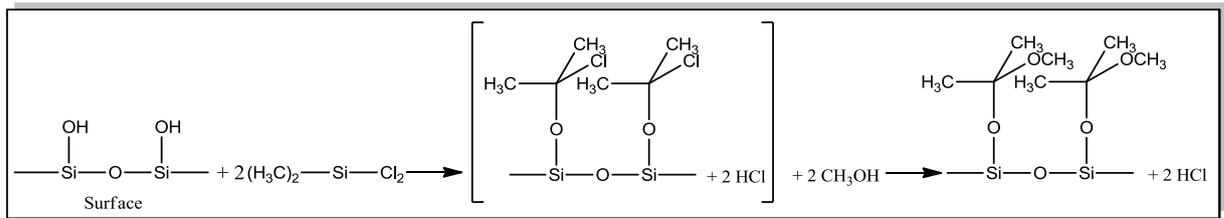


Figure 1.6 : Silanisation d'un gel de silice

➤ Imprégnation de la diatomite par des phases stationnaires

Le succès de la séparation dépend d'une grande part au choix de la phase stationnaire. Les principales propriétés qui doivent être examinées pour le choix de celle-ci sont l'inertie chimique, les limites de température et la polarité. Par ailleurs, la phase stationnaire ne doit pas réagir chimiquement avec les substances analysées. Elle doit aussi présenter une bonne stabilité sur le support. L'échange entre soluté et solvant ne peut être rapide que si celle-ci est liquide. Pour chaque phase, il existe donc une température minimale et une température maximale d'emploi.

La répartition uniforme de la phase stationnaire sur le support est en réalité impossible à obtenir sauf pour des taux d'imprégnation extrêmement faibles. Pour des taux d'imprégnation supérieurs à quelques pour cent, la phase stationnaire est répartie entre un film de quelques épaisseurs moléculaires et un condensat capillaire majoritaire. Les Polydiméthyl siloxane (Figure 1.7) sont des phases stationnaires les plus couramment utilisées à cause de leur gamme de température d'emploi très étendue. Leur polarité étant très faible, la séparation de composés d'une série homologue se fait pratiquement d'après les points d'ébullition. La température d'utilisation est de 30 à 350°C.

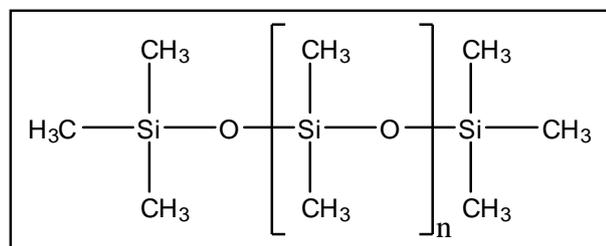


Figure 1.7 : Polydiméthyl siloxane

Parmi les phases stationnaires polaires, le carbowax 20M est le plus répandu. De formule chimique HO-(CH₂-CH₂-O)_nH, il a une température limite d'utilisation

de 220°C. Les carbowax sont particulièrement sensibles aux traces d'oxygène dans le gaz vecteur. De plus, il existe d'autres carbowax de poids moléculaires plus faibles (carbowax 1540, PEG1000, carbowax 600, carbowax 400) et de polarités croissantes en fonction de la diminution du poids moléculaires et des températures d'emploi plus basses. On les utilise comme désactivant des supports (AUE). Le carbowax 400 retarde les composés aromatiques et de ce fait possède une sélectivité extrême pour ces espèces.

Scholtz et Brandt [44] et Urone et al., [41] ont étudié l'influence du taux d'imprégnation du support. Contrairement au squalane (phase apolaire), le polyéthylène glycol 400 (PEG400), fortement polaire et basique [41], diminue l'activité du support, notamment pour des solutés polaires. D'après Scholtz et Brandt [34], les supports diatomites possèdent deux types de sites, d'une part, les groupements Si-O-Si et Si-OH capables de former des liaisons hydrogène (H) avec le soluté, et d'autre part, les sites développant des interactions dipolaires ou dispersives. Ainsi, le PEG interagit avec les sites à caractère acide du support, interdisant de ce fait l'accès aux solutés capables de former des liaisons H.

Au contraire, des phases liquides fortement polaires, mais incapables de former des liaisons H n'entraînent aucune désactivation du support. Ceci montre que les caractères polaires du support et de la phase stationnaire ne permettent pas, à eux seuls, de prédire la diffusion des solutés vers l'interface diatomite-phase stationnaire. Il faut également tenir compte des caractères acido-basiques des composants du système (support- phase stationnaire- soluté).

L'activité du support dépend à la fois de la phase stationnaire et du soluté. D'une façon générale, les supports de diatomites sont plus appropriés pour les solutés hydrocarbonés. En ce qui concerne l'étude de composés polaires, notamment donnant des liaisons H, il est préférable d'utiliser des supports de diatomites silanisés ou des supports téflonés, surtout si la phase liquide est apolaire. Cependant, de tels supports ne sont pas toujours bien mouillés par les phases chromatographiques liquides couramment utilisées [45, 46, 37]. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la différence de polarité entre le support et la phase liquide est grande.

➤ Greffage de la diatomite par des phases stationnaires

Les propriétés remarquables des gels de silice jointes au fait que les groupements silanol $\equiv\text{Si-OH}$ sont réactifs font qu'ils constituent le matériau de choix pour la synthèse des phases stationnaires greffées. Leur limitation est la solubilité de la silice en milieu alcalin ($\text{pH} > 7$ ou 8) qui leur fait alors préférer des gels de polymères de type styrène-divinyl-benzène.

De nombreuses méthodes de greffage ont été proposées et on en distingue quatre types selon la nature des liaisons entre les greffes et le gel de silice : $\equiv\text{Si-O-C}$; $\equiv\text{Si-C}$; $\equiv\text{Si-N}$ et $\equiv\text{Si-O-Si-C}$. Les trois premières présentent l'inconvénient d'être hydrolysables en milieu aqueux ou hydro-alcoolique. Actuellement, la méthode de greffage la plus utilisée consiste à faire réagir un silane possédant une fonction réactive X sur les groupements silanols de la silice selon le schéma ci après :

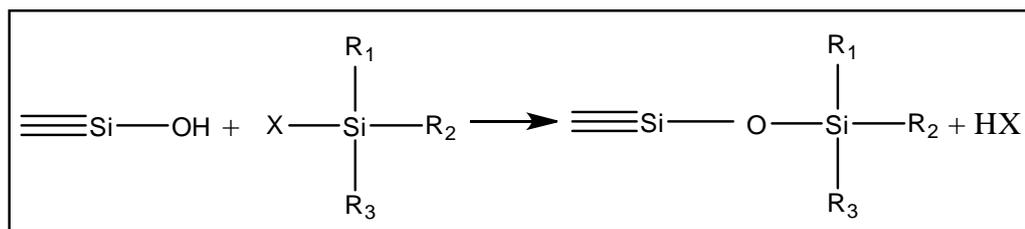


Figure 1.8 : Schéma simplifié d'un greffage

Avec X pouvant être : Cl; OCH_3 ; OC_2H_5 ; OH; O-C-CF_3 ; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$. Ces supports chromatographiques sont stables thermiquement et difficilement hydrolysables dans le domaine de pH compris entre 2 et 7 [48]. Selon que l'on utilise un silane mono, di ou trifonctionnel ; le greffage peut avoir lieu selon différents schémas.

La caractérisation des matériaux est donc nécessaire pour maîtriser les nombreux paramètres qui influent sur le taux de greffage et les performances du support final. Par conséquent, des caractérisations qualitatives et quantitatives doivent être entreprises, pour cela de nombreuses techniques existent.

1.7. Caractérisation de la diatomite

Les applications de la diatomite font souvent intervenir les propriétés physico-chimiques de surface. En effet, ces caractéristiques sont étroitement liées aux propriétés de rétention de la diatomite brute et des silices modifiées. Parmi celle-ci, la composition chimique de surface et les propriétés thermodynamiques des supports (diatomite-polymère) sont d'une grande importance, puisqu'elles interviennent dans le phénomène d'adhésion à leur interface. Ainsi, l'étude des propriétés superficielles constitue une étape préliminaire indispensable à la caractérisation des matériaux, permettant de prédire leurs comportements et de croître leurs performances.

Dans ce domaine, différentes méthodes existent pour la caractérisation de la surface du solide, à savoir la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB), la Microscopie Electronique en transmission (MET) et la spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS). Toutefois, parmi toutes ces techniques, la chromatographie en phase gazeuse inverse (CGI) s'avère être la plus appropriée pour la caractérisation des matériaux composites tel que diatomite-polymère. En effet, cette dernière permet l'accès aux paramètres thermodynamiques de matériaux de haute énergie de surface comme le graphite [49], de faible énergie de surface comme les polymères, ou encore de faible surface spécifique [50]. Elle permet également la caractérisation des matériaux microporeux, macroporeux et lamellaires [51 ; 52].

Néanmoins, il est clair qu'elle doit toujours être complétée par une ou plusieurs autres méthodes, ne serait-ce que parce qu'elle ne permet d'aucune manière de déterminer la composition chimique du matériau étudié. Pour cette raison, le recours à une méthode complémentaire telle que la Spectroscopie Photo-Electron X (XPS) est nécessaire, afin d'aboutir à la fois à la composition élémentaire et à la composition chimique de la surface.

Dans ce sens, ces deux techniques (CGI et XPS) constituent le moyen d'étude que nous avons choisi afin de caractériser les propriétés de surface des matériaux étudiés, en raison de leur complémentarité. Auxquelles s'ajoutent l'analyse par Diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à

Transformée de Fourier (IRTF), l'analyse par Microscope Electronique à Balayage (MEB) et la Fluorescence X.

1.8. Chromatographie en phase gazeuse inverse

La chromatographie est une technique couramment utilisée pour séparer et analyser les constituants d'un mélange. Elle se base sur la répartition de ces derniers entre deux phases, l'une stationnaire et l'autre mobile [53]. Selon la nature de chaque phase, différents types de chromatographie peuvent être distingués, telles que la chromatographie en phase gazeuse (CPG), la chromatographie en phase liquide (CPL), etc. ces techniques sont dites dynamiques, en raison de la phase mobile qui permet le transport des sondes (solutés) le long de la colonne chromatographique.

La chromatographie en phase gazeuse inverse, à la différence des chromatographies analytiques classiques, est une technique d'étude des propriétés de surface du solide (phase stationnaire) [53, 54]. Ce dernier fait l'objet de l'étude, comme le nom l'indique en employant le terme « inverse ». Elle se base sur deux types de phénomènes qui ont lieu entre les sondes et le solide [55], l'adsorption-désorption à la surface d'une part et l'absorption du gaz dans la masse de la phase stationnaire d'autre part. Cette étude est rendue possible grâce à l'utilisation de sondes moléculaires de propriétés physico-chimiques connues, injectées individuellement. Ces sondes sont généralement des alcanes, des acides et des bases de Lewis de bas poids moléculaires.

Toutefois, et ce afin de limiter les interactions entre molécules de soluté et de favoriser les interactions soluté-phase stationnaire, il convient de travailler dans des conditions dites de « dilution infinie » (CGI-DI). On parle alors de « taux de recouvrement zéro ». En effet, lorsque la concentration de soluté au sein d'un matériau mou ou à la surface d'une phase solide est suffisamment faible pour que chaque molécule puisse se comporter indépendamment. Les interactions soluté-soluté sont alors négligeables et la chromatographie est dite linéaire. A l'inverse, l'CGI à « concentration finie » est non-linéaire, en raison de la présence d'interactions soluté-soluté. La condition de dilution infinie est jugée atteinte pour des concentrations plus faibles (de plusieurs ordres de grandeur) pour des

surfaces que pour des volumes. Par conséquent, la région de « dilution infinie » est particulièrement adaptée à l'étude des interactions « soluté-phase stationnaire » et à la détermination des constantes d'équilibre correspondantes.

1.8.1. Champs d'application de la méthode

L'CGI-DI est apparue en 1967, mais n'a commencé réellement à se développer qu'en 1976 [54]. Plusieurs publications internationales font référence à cette technique, des ouvrages plus anciens [50 ; 51] et d'autres bien plus récents. Les progrès enregistrés dans le domaine de la caractérisation des matériaux (et des polymères) par CGI sont indéniables et montrent que cette technique a atteint une maturité certaine.

De nombreuses publications font le point sur la mise en œuvre de l'CGI-DI dans la caractérisation thermodynamique de surface des matériaux, tels que les polymères [56], les biopolymères [17 ; 57 ; 58], les fibres naturelles [14 ; 15 ; 59 ; 60], les matériaux pharmaceutiques [16 ; 61] ou encore les textiles [62]. En outre, cette technique permet également d'étudier l'influence de divers traitements chimiques et/ou physiques sur les propriétés de surface, tels que les produits alimentaires comme les protéines de soja [63] ou les biscuits [64], les solides inorganiques comme l'attapulgie [19] et les talcs [65] ou encore des poudres de toner [66]. De plus, Wang et al., rapportent une mise au point d'une méthode CGI-modifiée couplée à une colonne capillaire et à deux détecteurs, permettant ainsi l'obtention des temps de rétention instantanément en une seule injection [18].

1.8.2. Principe de la méthode et appareillage

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation d'un mélange de molécules volatiles sur un solide. Dans le cas de l'CGI, ces molécules sont appelées sondes moléculaires. Ce terme désigne des molécules parfaitement identifiées et couramment utilisée en CGI. Les temps de rétention des sondes sur le solide sont le reflet des interactions avec sa surface, qui, elle, n'est pas bien définie. La séparation est donc fonction des affinités des sondes choisies pour l'objet d'étude.

Ainsi, le principe consiste à injecter des sondes de très faibles concentrations l'une après l'autre dans une colonne, ou en série si celle-ci a des coefficients de partage différent. La colonne est préalablement remplie de solide, appelé phase stationnaire, sous vibration manuelle. Elle est ensuite reliée à l'appareil chromatographique et subit un conditionnement. Une fois toutes les conditions réunies (température, pression et débit), les sondes sont vaporisées et transportées par le gaz vecteur à travers la colonne, suivant le schéma simplifié donné dans la Figure 1.9. Le gaz vecteur est un gaz inerte qui joue le rôle de la phase mobile.

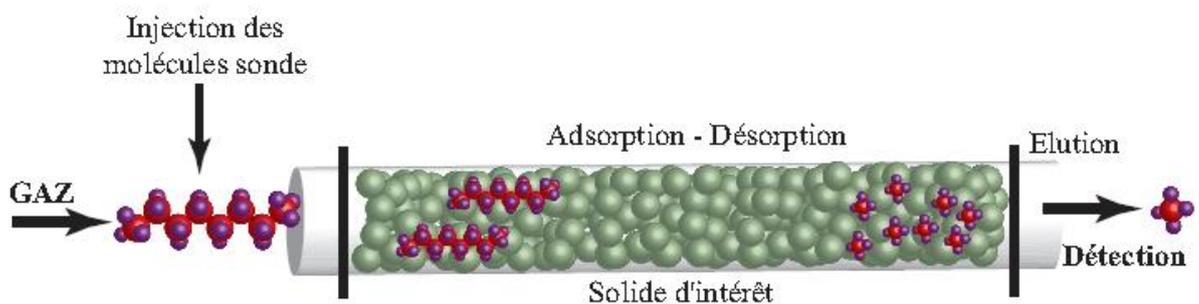


Figure 1.9 : Schéma simplifié du principe de l'CGI-DI

Plus l'affinité sonde-solide est grande, moins les molécules sont entraînées par le gaz vecteur et donc plus celles-ci sont retenues. Il en résulte, qu'elles émergent l'une après l'autre en fonction du coefficient de partage, conduisant à l'obtention d'un chromatogramme. Du fait du très faible taux de recouvrement de la surface du solide, les pics obtenus sont relativement symétrique, de forme gaussienne et le temps de rétention indépendant de la quantité injectée [54]. Par conséquent, l'adsorption suit la loi Henry, à savoir que la quantité des sondes adsorbées croît linéairement avec la concentration [54]. C'est l'un des plus importants avantages de cette méthode, en plus du grand choix de sondes moléculaires et une large gamme de température de travail.

Un chromatographe est composé de plusieurs éléments, colonne, débitmètre, injecteur, détecteur. Une fois les sondes injectées dans l'injecteur, elles sont donc vaporisées et transportées par le gaz vecteur dans la colonne. A leurs sorties, les produits passent dans un détecteur soit à conductivité thermique (TCD), soit à ionisation de flamme (FID).

1.9. Forces d'interactions

A l'interface gaz-solide, des interactions intermoléculaires sont omniprésentes, impliquant différents types de force. Ces dernières sont responsables du phénomène d'adsorption spontané et exothermique, qui se produit à cette interface [54 ; 65]. Du point de vue thermodynamique, le gaz provenant du milieu extérieur, peut être considéré comme adsorbât, quant au solide comme un adsorbant. Dans ce cas, la structure du solide change rarement. Les forces impliquées sont donc de nature physique, de type Van der Waals (non-spécifiques). Toutefois, ces dernières sont souvent accompagnées de force moins efficace, appelées interaction spécifiques. Par ailleurs, à dilution infinie, les sondes injectées (les molécules de gaz) sont en très faibles quantités, si bien que les interactions sonde-sonde sont négligeables [55]. Par conséquent, l'adsorption des molécules sur la surface des supports est réversible [18 ; 74] et seules les interactions à l'interface interviennent.

➤ Interaction non-spécifiques

Interaction non-spécifiques ou de Van der Waals se produisent entre deux atomes ou deux molécules et sont de plusieurs types. Néanmoins, leur origine est commune, exclusivement électrostatiques. Elles sont donc au nombre de trois : dipôle-dipôle ($4 - 21 \text{ kJ mol}^{-1}$), dipôle-dipôle induit ($\sim 2 \text{ kJ mol}^{-1}$) et dispersives ($4 - 42 \text{ kJ mol}^{-1}$) [54], telles que schématisé dans la Figure 1.10.

Les Forces de Keesom sont dues à des interactions entre deux molécules polaires, du type dipôle permanent-dipôle permanent. Cette énergie d'interaction est minimale, si les moments dipolaires s'orientent parallèlement l'une par rapport à l'autre.

Les Forces de Debye sont dues à des interactions entre une molécule polaire et une autre apolaire. La présence d'une molécule polaire, à proximité d'une autre apolaire, induit alors un moment dipolaire, créant une dissymétrie de la répartition des charges. Toutefois, l'énergie n'est pas suffisamment importante pour empêcher l'orientation des molécules.

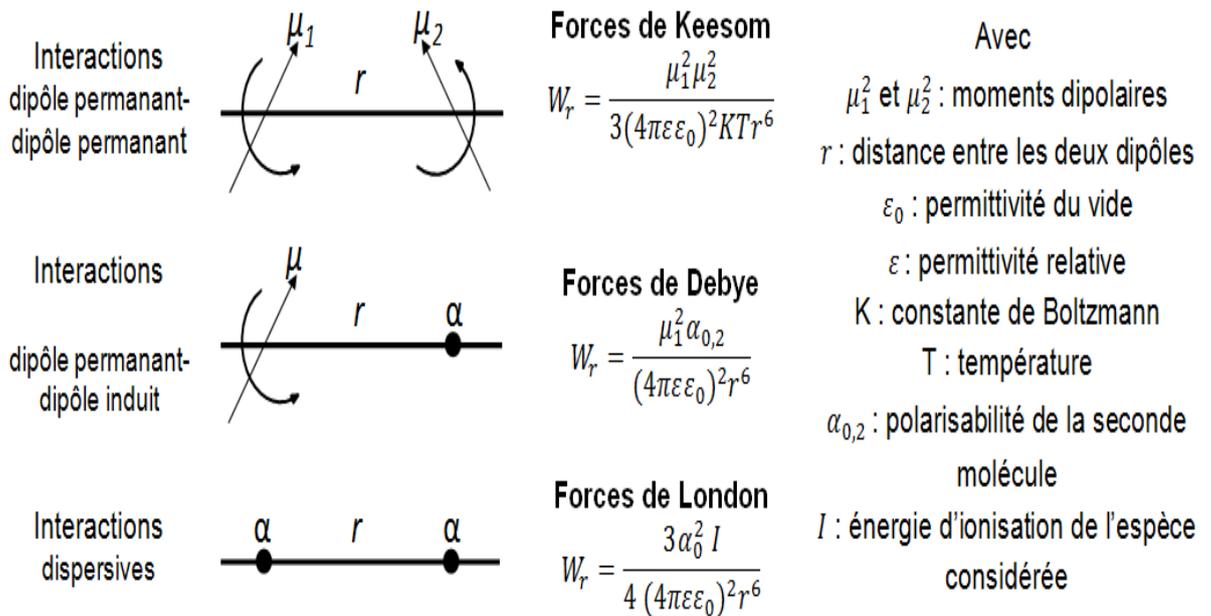


Figure 1.10 : Forces de Van der Waals

Quant aux Forces de London, elles sont dues à des interactions entre deux atomes neutres, indépendamment de la nature des molécules. Elles proviennent du fait qu'un nuage électronique, à priori symétrique, ne le soit plus à un instant donné. Ce qui induit un moment dipolaire dans une molécule voisine. Cette interaction est relativement forte, car les moments dipolaires instantanés sont relativement élevés. De nombreux solides et liquides ne doivent leur cohésion qu'à cette seule force (les hydrocarbures par exemple).

Les trois forces précédentes confèrent aux interactions non spécifiques entre molécules une dépendance en $1/r^6$. Les forces de Van der Waals sont des manifestations macroscopiques très directes. Elles exercent une influence majeure sur les températures d'ébullition des liquides ou des températures de sublimation des solides. Dans une phase condensée, l'énergie de cohésion par molécule correspond, en effet, à la somme des énergies d'interactions d'une molécule avec ses voisines.

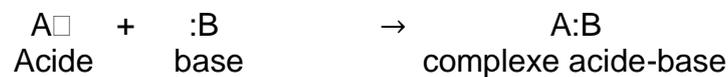
➤ Interactions spécifiques

Les interactions spécifiques sont de plusieurs types, tels que liaisons hydrogènes, interactions acide-base ou encore ioniques. Elles sont spécifiques,

car elles dépendent du couple en interaction. Dans cette partie, nous nous sommes intéressés uniquement aux interactions acide-base.

1.10. Interactions acide-base de Lewis

Les interactions acide-base ont lieu lorsqu'un acide de Lewis (accepteur d'électrons ou donneurs de protons) est amené au voisinage (2 – 3 Å) d'une base de Lewis (donneur d'électrons ou accepteurs de protons). Celles-ci peuvent être décrites par une équation générale. Ces dernières sont celles qui déterminent le plus souvent le comportement du solide [67]. Elles interviennent très souvent dans de nombreux phénomènes comme « la dispersion d'un solide dans un milieu organique, la mouillabilité, la catalyse, le renforcement ou encore l'adhésion » [68].



Où \Box et $:$ représentent respectivement une orbitale vacante et une paire d'électrons. Les interactions acide-base revêtent une importance capitale dans de nombreux domaines, d'où la nécessité de quantifier ce genre d'interaction dans les matériaux pour lesquelles les phénomènes de surface interviennent. Pour cela, il faut définir des paramètres quantitatifs et mesurables. L'injection de molécules sondes acide ou basique permettent ainsi d'estimer l'enthalpie d'adsorption de ces molécules sondes, et donc d'accéder à ces paramètres quantitatifs. Toutefois, plusieurs approches peuvent être envisageables, pour cela il faut introduire d'abord la notion de travail d'adhésion.

1.11. Notion de travail d'adhésion et d'énergie de surface

Les propriétés de surface des solides sont caractérisées par le travail d'adhésion d'une molécule sur un solide. Ce dernier est défini comme étant la variation, par unité de surface, de l'enthalpie libre du solide lors de l'adhésion [54]. Le travail d'adhésion est également la somme de deux termes (Equation 1.1), l'un dû aux interactions dispersives et l'autre aux interactions spécifiques [67], lequel est liée à la tension superficielle de par la relation de Gibbs [54].

$$W_a = W^d + W^{AB} \quad \text{Equation 1.1}$$

Où W_a , W^d et W^{AB} sont, respectivement, le travail d'adhésion, le travail des interactions dispersives et spécifiques.

➤ Approche de Fowkes

Dans le cas où les matériaux ne développent que des interactions dispersives, il est possible d'utiliser, pour exprimer W_a , la moyenne géométrique des tensions de surface des matériaux 1 et 2 (Equation 1.2). On aura alors l'expression de W^{AB} selon l'Equation 1.3.

$$W^d = 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} \quad \text{Equation 1.2}$$

$$W^{AB} = W_a - W^d \quad \text{Equation 1.3}$$

Où γ_1^d et γ_2^d sont les énergies de surface des matériaux 1 et 2. L'énergie de surface γ d'un matériau 1 est égale à l'enthalpie libre de création d'une unité de surface libre où l'on sépare deux surface d'aires égales à $\frac{1}{2}$. γ est noté γ_s (mJ m^{-2}) dans le cas d'un solide et γ_L (N m^{-1}) dans le cas d'un liquide. On la nomme aussi tension de surface ou tension superficielle. Ces différentes notions sont largement détaillées par Cares Pacheco [54], Alloul [53] et Tisserand [67] dans leurs travaux de recherche.

L'énergie de surface est la somme de plusieurs termes indépendants, ils représentent les différentes forces mises en jeu à l'interface solide-gaz. Néanmoins, elle est souvent réduite à deux termes (Equation 1.4), à savoir la composante dispersive et la composante spécifique. L'une représente la capacité à échanger des interactions de London, tandis que l'autre des interactions qui dépendent de la nature des molécules présentes.

Cette équation a été développée par Fowkes en 1964, un Schéma simplifié du modèle est donné dans la Figure 1.11 [54 ; 61], représentant les forces interagissant à l'interface mercure (milieu 1) et hydrocarbures saturés (milieu 2).

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^{AB} \quad \text{Equation 1.4}$$

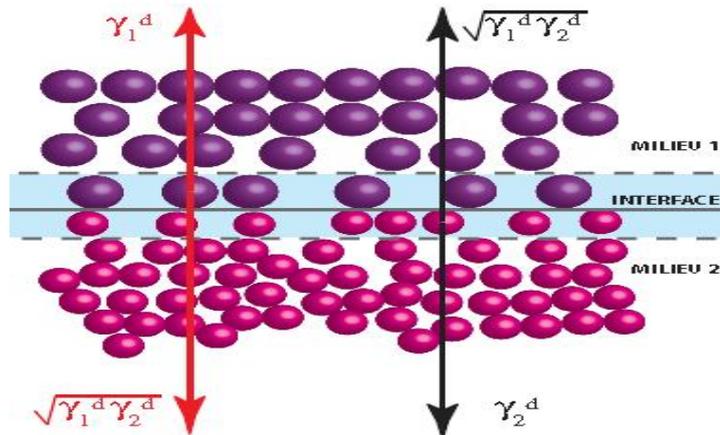


Figure 1.11 Modèle simplifié de Fowkes

➤ Approche Van Oss

Une nouvelle approche basée sur les angles de contact a été introduite par Van Oss [67]. Où la contribution acido-basique au travail d'adhésion entre un matériau i et un matériau j est donnée par l'équation :

$$W^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ + \gamma_j^-} + 2\sqrt{\gamma_i^- \gamma_j^+} \quad \text{Equation 1.5}$$

Avec γ^+ et γ^- sont respectivement les composantes acides et basiques à l'énergie de surface. Les paramètres ont été déterminés pour des liquides et des polymères usuels en posant $\gamma^+_{\text{H}_2\text{O}} = \gamma^-_{\text{H}_2\text{O}} = 25,5 \text{ mJ m}^{-2}$ dans le cas de l'eau. La contribution « polaire » γ^{AB} à l'énergie de surface est en fait due aux interactions acides. Van Oss et al., ont proposé de quantifier γ^{AB} par :

$$\gamma_i^{AB} = 2\sqrt{\gamma_i^+ + \gamma_j^-} \quad \text{Equation 1.6}$$

L'équation proposée par Van Oss décrit les interactions acide-base et les relie à une échelle représentative des interactions dispersives. Cette dernière a été complétée par des paramètres relatifs aux interactions dispersives. Cependant, les paramètres γ^+ et γ^- ne sont disponibles que pour quelques liquides utilisés dans les mesures d'angles de mouillage. Quelques valeurs pour les liquides et des polymères organiques sont consignés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : valeurs γ^+ , γ^- et γ^{AB} pour quelques solvants [67]

Liquides/polymères	γ^+	γ^-	γ^{AB}
Eau	25,5	25,5	51
Formamide	2,28	39,6	19
Glycérol	3,92	57,4	30
Ethylène glycol	3	30,1	19
PEO 6000	0	64	0
Acétate de cellulose	0,3	22,7	5,2

1.12. Evaluation des interactions acide-base de Lewis

Il existe différentes approches permettant l'évaluation des interactions acide-base à partir de l'expérimentation, autre que celle de Van Oss. Nous ne présenterons que les principales, à savoir la méthode de Drago, et la méthode de Gutmann. Toutefois, ces dernières décrivent uniquement les interactions acido-basiques, et ne sont reliés en aucune manière à une échelle représentative des interactions dispersives.

➤ Méthode de Drago

Au début des années 60, Drago a proposé une équation empirique à quatre paramètres, permettant de prédire l'enthalpie d'interaction entre sondes acide ou basique [63]. Elle relie E paramètre électrostatique et C paramètre covalent à l'enthalpie d'adsorption par l'Equation 1.7 :

$$-\Delta H^{AB} = E_A E_B + C_A C_B \quad \text{Equation 1.7}$$

Où C_A et E_A sont les constantes reliées à l'acide (accepteur), et correspondent respectivement à sa faculté de former des liaisons covalentes ou électrostatiques. C_B et E_B sont les constantes équivalentes relatives à la base. Ces valeurs sont déterminées expérimentalement en prenant l'iode comme acide de référence ($C_A(I_2) = E_A(I_2) = 1$), et en posant $E_B = 1,32$ et $C_B = 7,4$ en $(\text{kcal mol}^{-1})^{1/2}$ pour le N, N-diméthyl-acétamide et le diéthyle-sulfure, respectivement. La Tableau 1.3 représente les paramètres de Drago pour quelques composés.

Tableau 1.3 : Paramètres de Drago pour quelques composés $(\text{kcal mol}^{-1})^{1/2}$

Acides	C_A	E_A	C_A/E_A	Bases	C_B	E_B	C_B/E_B
Iodine	1,00	1,00	1,00	Benzène	0,68	0,53	1,30
Phénol	0,44	4,33	0,102	tétrahydrofuranne	4,27	0,98	4,37
Chloroform	0,16	3,02	0,053	Diéthyl ether	3,25	0,96	3,38
Eau	0,26	2,61	0,010	1, 4 Dioxane	2,38	1,09	2,18

Cette équation a été mise au point à partir de la mesure directe de chaleurs de formation d'un grand nombre de complexes donneur-accepteur. Ce qui a permis d'estimer ΔH^{AB} à $\pm 0,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, l'équivalent d'une erreur de 2 à 9 % entre les prédictions et les résultats expérimentaux.

➤ Méthode de Gutmann

En 1966, Gutmann a également proposé une approche reliant l'enthalpie d'adsorption à deux paramètres. Ces paramètres symbolisent la capacité à la fois du solide et de la sonde à donner (DN) ou à accepter des électrons (AN) [62 ; 69]. A l'inverse de la méthode de Drago, l'approche de Gutmann s'applique également sur les systèmes amphotères [62 ; 67]. Ce qui permet d'évaluer l'enthalpie d'un complexe acide-base à partir de l'expression suivante :

$$-\Delta H^{AB} = \frac{(AN \ DN)}{100} \quad \text{Equation 1.8}$$

Le nombre donneur DN (kcal mol^{-1}), qui caractérise les bases, est obtenu à partir de la chaleur d'interactions acide-base des composés organiques avec le pentachlorure d'antimoine SbCl_5 en solution diluée dans le dichloro-1,2 éthane EtCl_2 . SbCl_5 est en effet choisi comme acide de Lewis de référence, alors que le EtCl_2 est considéré comme un solvant neutre avec $\text{DN} = 0$. Quant au nombre accepteur AN, il caractérise les acides, obtenu à l'aide du déplacement RMN du ^{31}P et de l'Oxyde de triéthylphosphine Et_3PO en solution dans l'acide considéré. Il est ramené à un nombre sans dimension en attribuant la valeur $\text{AN}=0$ au déplacement chimique de l' Et_3PO en solution dans le n-hexane et la valeur $\text{AN} = 100$ au déplacement chimique Et_3PO en interaction avec SbCl_5 en solution concentrée dans l' EtCl_2 .

Néanmoins, en 1982, Saint Flour et Papirer ont à leur tour proposé de caractérisé le solide par deux constantes, l'une acide K_a et l'autre basique K_D . L'interaction acide-base de ce solide se traduira alors par la relation suivante :

$$-\Delta H^{AB} = K_a \text{DN} + K_D \text{AN} \quad \text{Equation 1.9}$$

Par ailleurs, on suppose que l'enthalpie d'adsorption ne varie pas avec la température dans le domaine exploré [18 ; 70 ; 71 ; 72 ; 73]. Toutefois, Riddle et

Fowkes ont réexaminé l'échelle des nombre accepteurs et ont proposé une correction du nombre accepteur AN* [62 ; 67]. Ils ont eu, en effet, à constater que les liquides ayant uniquement des interactions dispersives pouvaient provoquer un déplacement chimique de l'Et₃PO non négligeable en RMN du ³¹P. Il est donc nécessaire d'effectuer une correction sur les valeurs de AN déterminées par Gutmann, en soustrayant les déplacements chimiques dus à la contribution des forces de dispersion. Quelques valeurs de DN et AN* sont reportées dans le Tableau 1.4.

Tableau 1.4 : AN* et DN de Gutmann

	AN* = (AN-AN ^d) ^a	DN ^b (kcal mol ⁻¹)
p-Dioxane	0	14,8
Pyridine	0,5	33,1
Benzène	0,6	0,1
Tétrahydrofurane	1,9	20,0
Tétrachlorométhane	2,3	0,0
Acétate d'éthyle	5,3	17,1
Dichloroéthane	6,4	0,0
Acétone	8,7	17,0
Dichlorométhane	13,5	0,0
Trichlorométhane	18,7	0,0
2- diméthylpropan- 2-ol	26,5 41,7	- -
Méthanol		

AN : Nombre accepteur de Gutmann

AN^d : contribution dispersive

AN* : Nombre accepteur de Gutmann corrigé

1.13. Grandeurs thermodynamiques en CGI-DI

La CGI-DI est une méthode de caractérisation de la surface de la phase stationnaire qui comme on vient de le voir précédemment, permet suivant la nature de la sonde injectée d'accéder à différentes grandeurs thermodynamiques. Parmi ces grandeurs, la contribution dispersive à l'énergie de surface γ_s^d ainsi que la contribution spécifique ΔG^{AB} liée aux propriétés acido-basiques de Lewis (K_a et K_D) sont présentés précédemment. Cependant, tous les paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir d'une grandeur mesurée en chromatographie, le volume net de rétention V_N et donc du temps net de rétention t_N . La détermination de ces grandeurs ainsi que des autres paramètres

thermodynamiques utilisées dans la caractérisation de la surface de la diatomite et des différents supports examinés font l'objet de cette partie et du chapitre 2.

➤ Propriétés dispersives

D'après les travaux de Fowkes, le travail d'adhésion à l'interface solide-gaz échange uniquement des interactions du type dispersif, tel que nous l'avons montré précédemment. Par conséquent, si les sondes injectées sont du type n-alcanes, la variation de l'énergie libre d'adsorption standard est égale à celle des interactions de London. Afin de s'affranchir de cet état de référence, Dorris et Gray ont montré que le logarithme de V_N varie linéairement en fonction du nombre de carbones du soluté pour une série de n-alcanes ne développant que des interactions dispersives [8 ; 69]. Sachant qu'une série de sondes homologues gazeuses donne l'Equation 1.10.

$$\ln(t_N) = a n + b \quad \text{Equation 1.10}$$

Où n est le nombre de carbones de la sonde, a et b des constantes pour la série des n-alcanes. A partir de cette observation, il est possible de calculer l'énergie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ΔG^{CH_2} , donnée par l'Equation 1.11 et la Figure 1.12, à partir d'une injection de séries d'alcanes linéaires [14 ; 15 ; 61].

$$\Delta G^{CH_2} = RT \ln \left(\frac{V_{N(n+1)}}{V_{N(n)}} \right) \quad \text{Equation 1.11}$$

Où $V_{N(n+1)}$ et $V_{N(n)}$ sont respectivement les valeurs des volumes de rétention nets des n-alcanes ayant $(n+1)$ et (n) atomes de carbone. R est la constante des gaz parfait (8,314 J/mol). T est la température de la colonne (°C).

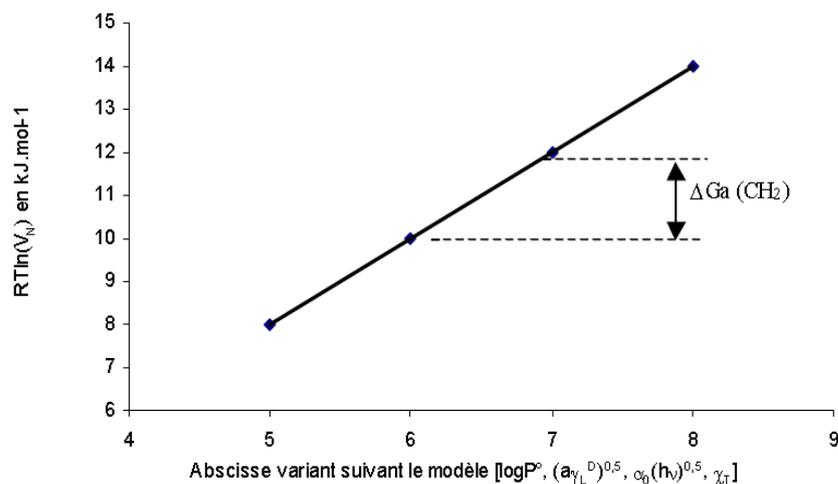


Figure 1.12 : Variation de l'enthalpie libre d'adsorption

Sur la base de la relation de Fowkes (Equation 1.3) et de celle de l'énergie libre de désorption (Equation 1.12), Dorris-Gray a proposé l'expression de ΔG^{CH_2} (Equation 1.13).

$$\Delta G = N a W_a \quad \text{Equation 1.12}$$

$$\Delta G^{CH_2} = 2 N a_{CH_2} (\gamma_s^d \gamma_{CH_2})^{1/2} \quad \text{Equation 1.13}$$

Où N est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), a et a_{CH_2} sont respectivement les sections droite du groupement adsorbé (Å) et du groupement méthylène (6 Å). Quant à γ_{CH_2} , elle représente l'énergie libre de surface d'un solide composé uniquement de groupement méthylène (mJ m^{-2}) dont la variation en fonction de la température est donnée par l'Equation 1.14 [74 ; 75 ; 76 ; 77]. Ainsi, les propriétés dispersives représentées par γ_s^d peuvent être déterminées suivant l'Equation 1.15.

$$\gamma_{CH_2} = 36,8 - 0,058 T \quad \text{Equation 1.14}$$

$$\gamma_s^d = \frac{1}{4\gamma_{CH_2}} \left[\frac{\Delta G^{CH_2}}{N a_{CH_2}} \right]^2 \quad \text{Equation 1.15}$$

Cependant, un autre modèle permet de relier le travail d'adhésion à l'énergie libre d'adsorption de Gibbs, à savoir le modèle de Schultz [54 ; 53 ; 69 ; 78]. Cette méthode se base sur la grandeur $\alpha(\gamma_l^d)^{0,5}$, en tant qu'échelle de comparaison (Equation 1.16). Elle a été développée à partir de l'Equation 1.3 du travail d'adhésion estimée par Fowkes [67 ; 69]. Toutefois, la difficulté de l'application de la méthode réside dans le fait que l'accès à l'aire de la molécule dépend de plusieurs paramètres [69].

$$RT \ln V_N = 2 N \alpha (\gamma_l^d)^{0,5} (\gamma_s^d)^{0,5} + C \quad \text{Equation 1.16}$$

Avec :

$$\alpha = 1,09 \cdot 10^4 \left(\frac{M}{\rho N} \right)^{2/3} \quad \text{Equation 1.17}$$

Où N est le nombre d'Avogadro, α l'aire de la molécule adsorbée (Å²), γ_l^d la composante dispersive de l'énergie de surface de la sonde à l'état liquide, M la masse molaire (g mol^{-1}) et ρ la densité.

➤ Enthalpie libre d'adsorption spécifique

La méthode de Sawyer et Brookman permet la détermination de la contribution spécifique à la variation de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG^{AB} [50 ; 74].

En effet, si des interactions dispersives et spécifiques interviennent lors de l'adsorption d'une sonde polaire, l'enthalpie libre d'adsorption devient alors spécifique. Elle est fonction des deux contributions, conduisant à l'Equation 1.18.

$$\Delta G = \Delta G^d + \Delta G^{AB} \quad \text{Equation 1.18}$$

Avec
$$-\Delta G^{AB} = -\Delta G^{SP} = RT \ln V_N(\text{réf}) \quad \text{Equation 1.19}$$

Où ΔG^d est la contribution dispersive à la variation de l'enthalpie libre d'adsorption.

Par ailleurs, Sawyer a montré qu'en traçant $RT \ln V_N (\Delta G^0)$ en fonction de la température d'ébullition de la sonde, un tracé considéré linéaire était obtenu pour des sondes n-alcanes [15 ; 79]. Pour une série de n-alcane qui comporte peu de carbones dans leur chaîne. Tandis que les points représentant les sondes polaires se trouvent au-dessus de la ligne de référence des n-alcanes. L'évaluation graphique de cette distance (point-droite de référence n-alcane) permet d'estimer ΔG^{AB} , tel qu'observé dans la Figure 1.13.

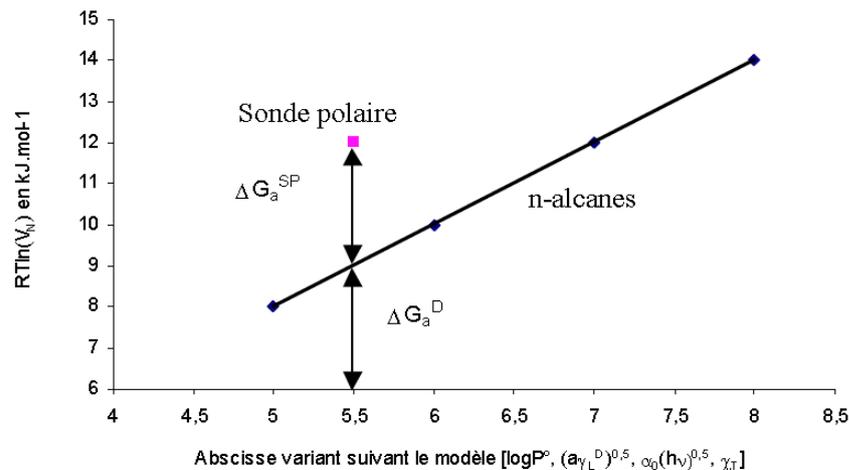


Figure 1.13: Méthode de détermination de l'énergie libre d'adsorption spécifique

Plusieurs méthodes permettent de déterminer ΔG^{AB} à partir des volumes de rétention nets. La méthode de Papirer consiste à étudier la variation de $RT \ln V_N$ en fonction de $\log P_0$, le logarithme de la pression de vapeur saturante du soluté [67]. La méthode de Schultz utilise pour abscisse $\alpha(\gamma_L^d)^{1/2}$, où α et γ_L^d sont respectivement, la section droite de la sonde et sa tension de surface dispersive à l'état liquide mJ m^{-2} [64]. Donnet a quant à lui, étudié la variation des $RT \ln V_N$ en fonction de la polarisabilité α_0 de la molécule [59].

Enfin, Chehimi et Pigois-Landureau ont proposé de relier $RT \ln V_N$ à ΔH_{vap}^d , la contribution dispersive à l'enthalpie de vaporisation des sondes. Pour notre part, nous avons choisi la méthode classique de Sawyer et Brookman pour déterminer les ΔG^{AB} , des sondes acides, basiques, et amphotères [49]. Panzer et Schreiber d'une part, et Chehimi et Pigois-Landureau d'autre part, ont évalué de manière critique les méthodes les plus répandues pour évaluer les propriétés spécifiques des matériaux par CGI [18, 66]. Il en ressort que la méthode de Sawyer et Brookmann est la plus souple et convient très bien pour la comparaison des propriétés spécifiques d'une série de matériaux.

Il est également possible d'exprimer les variations spécifiques de l'enthalpie d'adsorption en termes des constantes d'interactions donneur et accepteur de Gutmann des sondes polaires (Equation 1.20), par la méthode de Saint Flour et Papirer [59 ; 60 ; 80].

$$-\Delta G^{AB} = K_A DN + K_D AN^* \quad \text{Equation 1.20}$$

DN et AN^* sont respectivement, les nombres donneurs et accepteurs corrigé de Gutmann des sondes moléculaires. Papirer et al., [69, 70] ont montré que cette méthode est valable pour la comparaison des propriétés acide-base de divers matériaux. En effet, en portant $-\Delta G^{AB}/AN^*$ en fonction de DN/AN^* (Equation 1.21), il est possible de déterminer la constante d'acidité K_A par la pente et la constante de basicité K_D par l'ordonnée à l'origine [66]. Le rapport K_D/K_A nous permettra de déterminer le caractère acido-basique global.

$$\frac{-\Delta G^{AB}}{AN^*} = K_A \frac{DN}{AN^*} + K_D \quad \text{Equation 1.21}$$

1.14. Spectroscopie Photoélectron X

L'analyse de surface est une discipline relativement jeune, qui s'est fortement développée depuis le début des années 1970. Les techniques d'analyse des surfaces sont maintenant très nombreuses (environ 50) et certaines sont largement répandues et commercialisées. Le but de toutes ces techniques est de fournir des informations soit sur la morphologie des surfaces soit sur leurs compositions chimiques. Ainsi, les matériaux concernés sont très divers : diatomites, alliages, polymères, composites, céramiques, catalyseurs, etc.

Parmi ces techniques, la Spectroscopie Photoélectron X (XPS) est l'une des principales techniques utilisées pour l'analyse qualitative et quantitative de surface. Elle fournit des informations précieuses sur la nature des liaisons chimiques des éléments à la surface du matériau étudié. Elle permet également de déterminer l'état chimique, leur concentration, leur répartition en profondeur (profils de concentrations destinés à mettre en évidence des migrations vers la surface) ou vers l'intérieur (étude de l'interface entre deux matériaux différents). Il est toutefois important de connaître la répartition latérale des constituants de la surface avec la meilleure résolution spatiale possible.

Cette technique exploite les électrons émis par un échantillon soumis à un rayonnement X. L'effet Photoélectrique, en lui-même, n'a été découvert qu'en 1887 par Hertz, et n'a été expliqué que par la suite par Einstein. Quant au spectromètre commercial, le premier n'a vu le jour qu'en 1972. C'est une technique non destructive qui génère peu de changements chimiques, ce qui en fait une méthode applicable à tous types de matériaux, y compris les composés organiques et les polymères.

1.14.1. Champs d'application de la méthode

L'application de l'XPS pour l'étude des surfaces greffées donne des informations qui se rapportent à la surface externe de la particule de silice. Lorsqu'on compare les informations obtenues par XRF, où la profondeur d'analyse n'est pas limitée, la différence est connue, et est reliée à l'hétérogénéité de la surface de la particule. Hunnicutt et harris [11] ont utilisé l'XPS et la Fluorescence pour déterminer la densité des ligands des chloro et bromo-alkyles greffées en surface.

Par ailleurs, de nombreux travaux de recherche ont étudié et suivi les changements de surface de polymères, des catalyseurs ou encore de précurseurs naturels, tel que polyéthylène téréphtalate (PET), après un traitement de surface [81 ; 82 ; 83]. Quant à Maechler, il a utilisé l'XPS couplée à un canon à ions afin d'établir les profils de concentration atomique en profondeur sur des dépôts de couches minces [84].

Dans le même sens, plusieurs publications internationales rapportent l'utilisation de l'XPS comme technique d'analyse de surface, afin d'acquérir des informations sur la composition chimique d'une couche superficielle, conduisant à la caractérisation physicochimique des surfaces et interfaces [13 ; 24 ; 25 ; 26 ; 33 ; 36]. C'est une technique très bien établie dans le domaine de la science et de la technologie de différents matériaux. Néanmoins, à notre connaissance très peu de travaux ont concerné les silices et aucune étude n'a été menée sur des polymères déposés sur des supports chromatographiques, tel que la diatomite.

1.14.2. Principe et appareillage de la méthode

La spectroscopie XPS exploite l'effet photoélectrique, qui se base sur la photoémission d'électrons en raison d'une irradiation rayons X. En effet, l'irradiation d'une surface d'un solide par ces rayonnements avec une énergie suffisante provoque un arrachement des électrons du cœur des atomes du constituant (Figure 1.14). Elle a deux origines principales, qui se déroulent l'une après l'autre : la photo-ionisation suivie par soit une relaxation Auger, soit par une émission de photon [80].

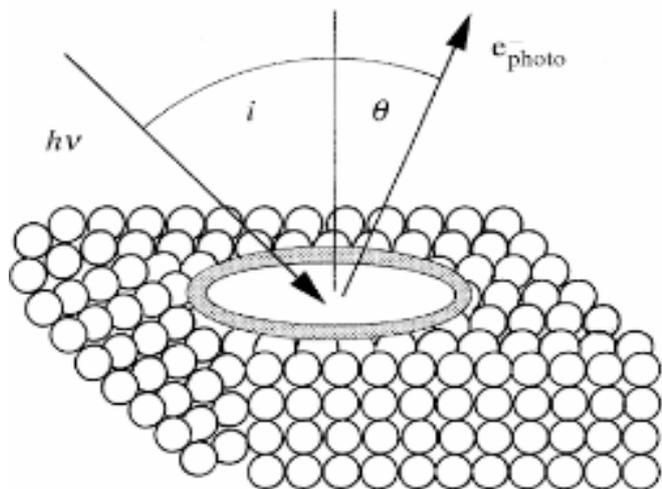


Figure 1.14 : principe simplifié de l'XPS

En générale, on utilise comme source primaire la radiation de la raie K_{α} d'une anticathode de magnésium ou d'aluminium [85 ; 86]. Ces radiations ont une énergie d'environ 1 keV, et le pic a une largeur à mi-hauteur inférieure à celle-ci. Ceci permet la détection de la plupart des pics photoélectronique avec une précision suffisamment bonne [85]. La profondeur d'analyse dans ce cas, ne dépasse pas 10 nm. Elle est de 7 nm pour les matériaux polymères, ce qui correspond un libre parcours d'électron moyen de 2,4 nm [81 ; 82]. Quant aux sources avec une énergie plus grande (Si, Zr, Ti), elles sont utilisées pour accéder à des profondeurs de surface plus importante qu'avec les précédentes.

Les enceintes sont placées sous ultravide afin de prévenir toute éventuelle contamination des échantillons par des molécules résiduelles. Cette contrainte impose l'usage d'une technologie particulière lors de l'introduction des échantillons. En effet, en cas de pollution de la surface lors de l'une des étapes cause un masquage des pics. Ce qui pose un problème majeur dans la mise en œuvre de la technique, d'où le besoin d'équiper l'appareillage d'un sas de transfert d'échantillons.

Les détecteurs utilisés dans les appareillages XPS sont généralement des analyseurs d'énergie cinétique d'électron de quelques centaines d'électronvolt. Ce sont des systèmes de déflexion électrostatique, dont le plus commun est l'analyseur hémisphérique constitué de deux hémisphères concentrique formant un condensateur [85 ; 86].

1.14.3. Spectres obtenus

En analyse XPS, la composition chimique de la surface du solide est donnée sous la forme d'un spectre d'émission. Ce dernier représente l'intensité du signal en fonction de l'énergie de liaison, qui est caractéristique des électrons de cœur d'un élément donné [82]. Ce qui permet, une fois l'aire des enveloppes spectrales et des pics spécifiques déterminés, la quantification de la composition chimique, du pourcentage atomique et enfin des intensités relatives des différents groupements fonctionnels [83]. Quant à l'erreur expérimentale sur les intensités des pics, elle est estimée de $\pm 5\%$ et une limite de détection de l'ordre de 0,1 à 1 %.

Il existe de deux types de spectres l'un général et l'autre spécifique à l'élément qu'on désire étudier (Figure 1.15). Les spectres généraux sont analysés entre 0 et 1300 eV. On peut y détecter les différents éléments tels que O, C, Si, etc. L'évolution des enveloppes des spectres fournit des informations supplémentaires sur les modifications et la nature des liaisons chimique induites par un traitement, s'il a lieu.

Quant aux spectres spécifiques, il ne se compose que de pics correspondant aux différents types de liaisons chimiques que forme l'élément examinées dans le solide. Une augmentation de la largeur à mi-hauteur des pics peut être le résultat de l'apparition de nouveau groupement. Par contre, un élargissement des pics est dû à une modification de l'environnement de liaison : réticulaire, interaction intermoléculaire, liaison hydrogène, cristallinité [83]. Un exemple de spectre général et de spectre spécifique du signal C1s est donné dans la Figure 1.15, où on observe dans le second l'enveloppe ainsi que trois différents types de liaison dans un monomère.

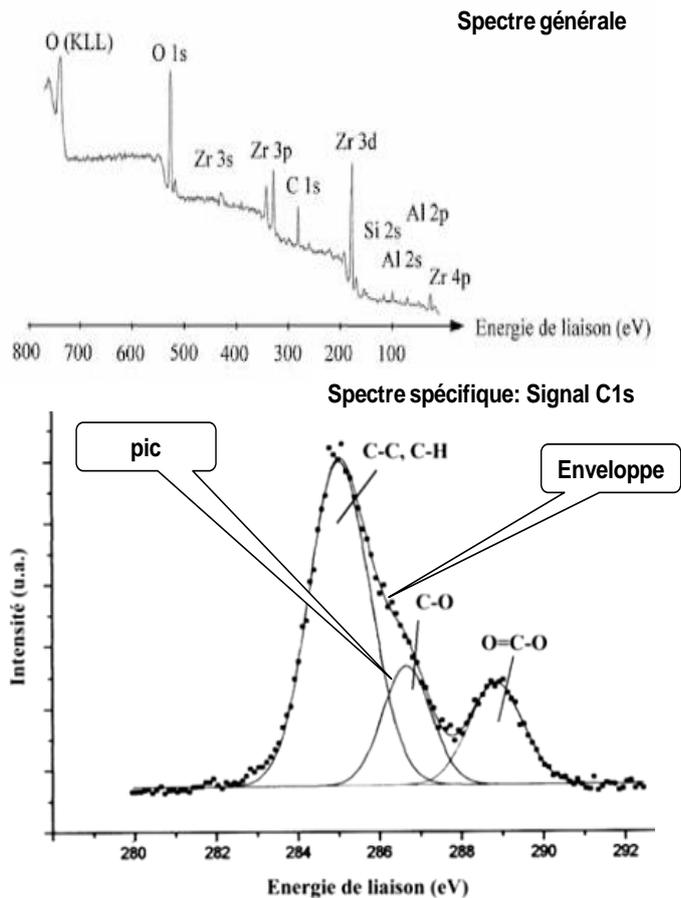


Figure 1.15 : Exemple d'un spectre général et spécifique du signal C1s

Figure 1.15, où on observe dans le second l'enveloppe ainsi que trois différents types de liaison dans un monomère.

1.15. Analyse des éléments par la méthode

Rappelons que l'identification des atomes présents en surface se fait grâce à la spécificité des énergies de liaison des électrons de cœur. Par conséquent, le bilan énergétique doit être soigneusement déterminé, tout en prenant en considération les déplacements chimiques et les intensités des pics. Cette partie traite de ces différents aspects.

➤ Identification des éléments

Un élément présente le plus souvent plusieurs raies. Les rapports d'intensités des différentes raies sont utilisés pour l'identification. Tous les niveaux sauf les niveaux S sont dédoublés par suite de couplage spin-orbite :

Niveau p ($\ell=1$), $s = \frac{1}{2}$	$1+s = 3/2$	$(p^{3/2})$
	$1-s = 1/2$	$(p^{1/2})$
Niveau d ($\ell=2$), $s = \frac{1}{2}$	$1+s = 5/2$	$(d^{5/2})$
	$1-s = 3/2$	$(d^{3/2})$
Niveau f ($\ell=3$), $s = \frac{1}{2}$	$1+s = 7/2$	$(f^{7/2})$
	$1-s = 5/2$	$(f^{5/2})$

La séparation de ces doublets augmente avec Z . Toutefois, le niveau $2p$ n'est pas séparable pour Al ($Z = 13$), il commence à l'être pour S ($Z=16$). Ainsi, l'écart des deux composantes est de 20 eV pour Cu ($Z= 29$). Les intensités des composantes de ces doublets sont proportionnelles à $2(l+s) + 1$. Pour un doublet p, le rapport d'intensités est donc 1 : 0,5, pour un doublet d 1 : 0,66 et pour un doublet f 1 : 0,75. Ceci est très utile pour l'identification.

➤ Déplacement chimique

Les énergies de liaison subissent des déplacements de quelques dixièmes d'électronvolt à quelques électronvolts, faibles par rapport à la largeur spectrale totale mais suffisants pour refléter l'environnement chimique de l'élément étudié. On appelle ces décalages des déplacements chimiques. Etant données la faible proportion de polymère déposé par rapport à la masse du support et de la profondeur d'analyse de cette technique, on peut s'attendre à ce que l'XPS mette en évidence, de manière directe, les modifications chimiques de surface de la diatomite par imprégnation des polymères.

Bien que les électrons internes ne participent pas aux liaisons, le potentiel au niveau des couches profondes est perturbé par l'existence de liaisons plus ou moins polaires. On observe ainsi de petits déplacements des raies de photoélectrons qui renseignent sur l'environnement de l'atome étudié. Par exemple, C-C, C=C, C-H : 285 eV ; C-O : 286,6 eV ; C=O (cétone) : 288 eV; C=O (ester): 289 eV.

Les déplacements chimiques permettent de repérer l'existence d'atomes de même espèce non équivalents dans une molécule et dans une certaine mesure d'identifier les liaisons contractées par l'atome étudié. En première approximation :

$$E_{liaison} = E^{\circ} + a' q \quad \text{Equation 1.22}$$

Avec

$$q = Q + \sum I_j \quad \text{Equation 1.23}$$

Où a et q sont respectivement la constante dépendant de l'atome et la charge portée par l'atome, Q charge formelle, I_j caractère ionique partiel des liaisons. Les charges partielles peuvent être calculées par des procédés complexes ou estimées par des formules empiriques. Le plus simple consiste à estimer par l'Equation 1.23. Pour une liaison A-B, I est obtenu par la relation de Pauling (Equation 1.24).

$$I = 1 - \exp(-0,25 (X_A - X_B)^2) \quad \text{Equation 1.24}$$

Où X_A et X_B représentent l'électro-négativités. Une fois les charges partielles calculées, elles peuvent être utilisées pour établir des corrélations énergie de liaison charge partielle qui servent à prévoir l'énergie connaissant la charge ou à estimer la charge sur un atome à partir de la mesure de l'énergie de liaison. De telles corrélations existent dans la littérature pour différents atomes (C, N, O, S, P...). Elles sont raisonnablement linéaires. Quant à la précision, elle n'est pas très grande [30].

Enfin le spectre de photoélectrons contient des raies Auger. Pour les identifier, il suffit de changer de source X. Sur un spectre en énergie de liaison les raies de photoélectrons ne se déplacent pas alors que les raies Auger dont l'énergie cinétique est constante changent de position (le décalage est égal à la différence d'énergie entre les photons des deux sources). Les raies Auger sont également utiles pour l'identification élémentaire [12].

➤ Analyse quantitative

Pour un élément de volume situé à la profondeur Z sous la surface, on obtient la contribution de l'élément de volume à l'intensité d'une raie de l'atome par la relation suivante :

$$dI = \sigma_A(h\nu) N_{A(x,y,z)} T(E_A) J_{(x,y)} e^{-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}} dx dy dz \quad \text{Equation 1.25}$$

Où dI contribution de l'élément de volume $dx dy dz$ à l'intensité d'une raie d'atome A, $\sigma_A(h\nu)$ section efficace de photo-ionisation (dépend de l'orbitale ionisé et de l'énergie des photons), $N_{A(x,y,z)}$ densité atomique de A en (x, y, z) (nombre d'atome par unité de volume), $T(E_A)$ transmission de l'analyseur (dépend de l'énergie cinétique), $J_{(x,y)}$ flux de photons. Comme les rayons X pénètrent assez

profondément (100 - 1000 nm), on suppose alors que δ est indépendante de Z. quant au rapport $e^{-\frac{Z}{\lambda \cos\theta}}$, il exprime l'atténuation du signal par la traversée d'une épaisseur Z du matériau. λ est le libre parcours moyen, qui dépend de l'énergie cinétique et du matériau ($\lambda = cst E^x$), avec x égal à un intervalle de 0,5 à 0,8.

Pour un matériau homogène et suffisamment épais, l'Equation 1.26 devient alors :

$$I = \sigma_A N_A T(E_A) J \lambda \cos\theta \quad \text{Equation 1.26}$$

Lorsque $T(E_A) = cst$, alors $E^x = E^{0,5}$. Ce qui est le cas d'un certain nombre d'analyseurs, mais pas pour tout le domaine d'énergie et en supposant que $\lambda = cst E^{0,5}$. On a :

$$I = cst N_A S_A \quad \text{Equation 1.27}$$

θ est une constante pour une analyse donnée. Les sections efficaces peuvent alors être mieux utilisées comme coefficients de sensibilité. Ceci n'est valable que sous réserve des hypothèses précédentes. En règle générale, il vaut mieux utiliser des coefficients expérimentaux S_A déterminés dans des conditions définies avec des échantillons de composition connue [31].

1.16. CONCLUSION

La diatomite, essentiellement constituée de silice, est un matériau de choix pour les supports chromatographiques. Les propriétés de rétention des silices modifiées sont étroitement liées à la composition chimique et aux paramètres thermodynamiques de surface de ces dernières. Il est alors important de parfaitement les définir. Parmi les méthodes qui existent dans ce domaine, l'CGI-DI permet une caractérisation énergétique de la surface, mais aussi acido-basique. Compléter par l'XPS, celles-ci fournissent de précieux renseignements sur le support tant sur le plan chimique, que sur le plan énergétique.

Par conséquent, l'essentiel de notre travail repose sur l'utilisation de ces deux techniques complémentaires associées à d'autres pour déterminer ces caractéristiques, morphologiques et énergétiques d'une diatomite de la région du Sig. Ce chapitre constitue alors la base même du futur volet, dont lequel nous présenterons les différents protocoles expérimentaux adoptés.

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODOLOGIES EXPERIMENTALES

L'objectif principal de cette étude est d'élaborer des supports chromatographiques à partir d'une diatomite de la région du Sig et d'évaluer ainsi les propriétés physico-chimiques et thermodynamiques de support chromatographique préparé à partir d'une diatomite de la région du Sig en termes de capacité de rétention. Ainsi, nous présenterons, dans ce chapitre, la méthodologie adoptée pour l'élaboration des différents supports étudiés et les techniques de caractérisation de ces derniers. La description du dispositif expérimental, la préparation des solutions, le protocole expérimental ainsi que les moyens analytiques permettant le suivi des paramètres de rétention seront également exposés dans ce chapitre.

2.1. Préparation des supports chromatographiques

La diatomite brute contient des impuretés minérales, tels que le CaCO_3 , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , etc. Afin de se débarrasser de ces impuretés, Il est nécessaire de procéder à un pré raffinement de la matière première avant son utilisation. Par la suite, la diatomite prétraitée a subi des modifications tels qu'une imprégnation, un greffage ou encore les deux.

2.1.1. Préparation de la diatomite

La diatomite brute est tout d'abord broyée et tamisée à une granulométrie comprise entre 160 et 250 μm . Par la suite, cette dernière subit un prétraitement chimique, qui consiste à effectuer une attaque à l'acide chlorhydrique (HCl). Le mélange diatomite, HCl (5 N) est porté à reflux pendant 24h à une température de 100 °C, tel que schématisé dans la Figure 2.1. Le mélange est ensuite lavée par l'eau distillée et testée par AgNO_3 (jusqu'à élimination totale des chlorures). La

diatomite prétraitée est alors séchée à l'étuve à 120 °C pendant au moins 24 h, appelée DH.

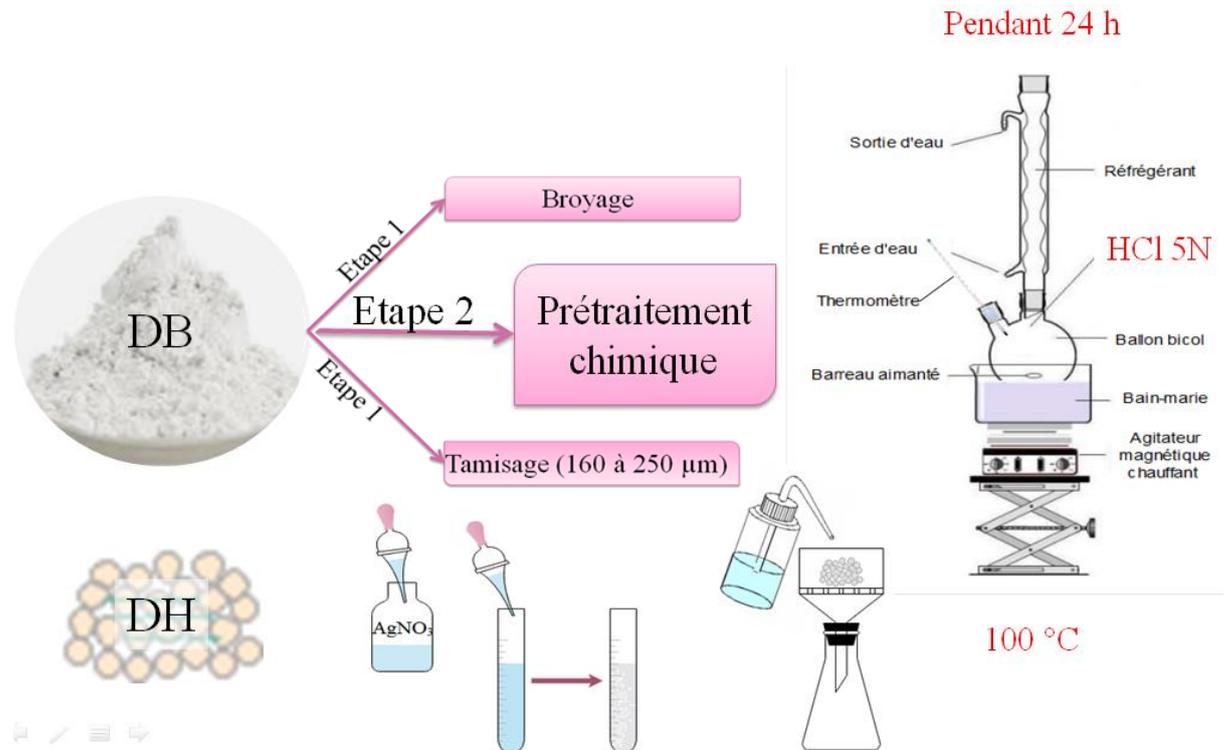


Figure 2.1 : Dispositif expérimental du prétraitement

2.1.2. Méthode d'imprégnation

La diatomite prétraitée DH est imprégnée par une phase polaire carbowax PEG 20M et une phase apolaire polydiméthyl siloxane SE30, selon la méthode de Al-Saigh et Munk [87 - 89]. Cette dernière est une méthode « Artisanale » relativement longue, mais qui donne de très bons résultats. Il s'agit de déposer un amas de diatomite sur un verre de montre. Le polymère est dissous dans un solvant classique, de préférence volatil.

La solution obtenue est déposée sur toute la surface du monticule à l'aide d'une pipette pasteur. Lorsque le solvant est évaporé, un amas sec est alors obtenu. L'amas doit être mélangé avant un nouveau dépôt. De plus, toute la solution doit être déposée. Il convient même de rincer le bécher dans lequel, elle se trouve au moins deux fois. La phase stationnaire obtenue est une poudre fluide. Toutes nos phases stationnaires imprégnées ont été préparées suivant cette même méthode Al-Saigh et Munk.

D'après Conder et Young (45), des taux d'imprégnation de 70 % peuvent être utilisés. Au delà, la phase stationnaire (support + polymère) n'est plus une poudre fluide, mais une structure visqueuse. Par ailleurs, pour des supports de diatomites, des pourcentages compris entre 5 et 25 % sont couramment utilisés.

Pour chaque polymère nous avons donc effectué deux dépôts, l'un à 2 % et l'autre à 5 % en masse de polymère par rapport au support. Un dépôt à 10 % a également été réalisé, toutefois, ce dernier a entraîné des difficultés expérimentales en raison de l'augmentation des temps de rétentions. Chaque dépôt est réalisé à partir de 5 g de diatomite et par conséquent à partir de 0,1 g, 0,25g de polymère, correspondant respectivement à 2 et 5 % de dépôt. Le PEG 20M et la SE30 sont respectivement dissout dans le dichlorométhane (CH_2Cl_2) et dans le toluène ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$).

La préparation d'une phase stationnaire nécessite entre 48h et 72 h. De plus, un passage à l'étuve à 80 °C pendant deux heures permet d'éliminer l'excès de solvant. La diatomite imprégnée par le PEG 20M est alors appelée DHP. Quant à celle imprégnée par la SE30, elle est appelée DHS.

2.1.3. Méthode de greffage

Un autre traitement est effectuée sur la diatomite prétraitée DH, à savoir une greffe par une chaîne alkyle en octadécyl (C_{18}). La méthode de greffage adoptée est celle de KOVATS, reprise par la suite par Morel et Serpinet [47]. La technique de greffage consiste à imprégner le support du réactif de greffage, afin de former à l'aide de celui-ci une couche mono-moléculaire physisorbée, préalablement à toute réaction.

La quantité de silice à greffer (5 à 10 g) est placée dans un ballon monocol et dégazée à 140 °C sous vide (10^{-2} - $5 \cdot 10^{-3}$ mmHg), pendant une nuit. Cette opération permet d'éliminer les groupements hydroxyles appartenant aux molécules d'eau physisorbées à la surface.

Après refroidissement, la pression est rétablie avec de l'azote séchée. La silice est alors placée dans un bain froid (- 30 °C), obtenu dans un vase de Dewar à l'aide d'un mélange (isopropanol- air liquide). Elle est ensuite imprégnée par une

solution du réactif (octadécyl-tri-chloro-silane) dans l'iso-pentane fraîchement distillé ($\sim 10 \mu\text{mol m}^{-2}$)

Il se forme vraisemblablement une couche physisorbée régulière d'octadécyl-tri-chloro-silane à la surface de la silice. Le solvant est évaporé sous vide, puis la pression d'azote est rétablie. Le ballon, contenant la silice, est connecté à un circuit d'azote, puis plongé dans un bain d'huile déjà chaude. La réaction se fait pendant 24 h à 140 °C sous courant d'azote sec. La silice greffée est lavée par 4 fois avec une solution de 50 mL d'éther anhydre. Le lavage final est fait au soxhlet avec le tétra-hydro-furane. Cette greffée est appelée DHC₁₈.

Le taux de greffage est calculé à partir du pourcentage de carbone (C %), et déterminé par microanalyse sur la silice greffée à l'aide de l'équation 2.1.

$$r = \frac{1}{s} \frac{C\% 10^6}{1200 n_c - C\% (M-1)} \quad \text{Equation 2.1}$$

Où s est la surface spécifique ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), n_c le nombre d'atomes de carbone de la chaîne greffée, M la masse molaire du greffon

2.1.4. Autre traitement

La silice greffée par l'octadécyl-trichlorosilane est imprégnée par une paraffine normale à longue chaîne, à savoir le docosane (C₂₂), suivant la méthode d'imprégnation décrite précédemment. Cette diatomite greffée et imprégnée est appelée DHC₂₂.

Suivant cette même technique, la diatomite prétraitée a également été imprégnée par un acide aminé (glycine) à 2 % et enrobée par le PEG à 5%, qu'on appellera DHA P. Les abréviations de ces poudres de diatomites, ainsi que leur dénominations complètes sont regroupées dans le Tableau 2.1 et la Figure 2.2.

Tableau 2.1 : Abréviations et descriptions des différents supports de diatomite lavée imprégnée et/ou greffée

Abréviation	Description des matériaux
DB	Diatomite brute
DH	Diatomite lavée à l'acide HCl 5 N
DHP 2	Diatomite lavée imprégnée à 2 % de PEG20M
DHP 5	Diatomite lavée imprégnée à 5 % de PEG20M
DHA P	D Diatomite lavée imprégnée à 2 % de glycine et 5 % de PEG20M
DHS 2	Diatomite lavée imprégnée à 2 % de SE30
DHS 5	Diatomite lavée imprégnée à 5 % de SE30
DHC₁₈	Diatomite greffée en octadécyle (C ₁₈)
DHC₂₂	Diatomite greffée, imprégnée à 2 % de docosane (C ₂₂)

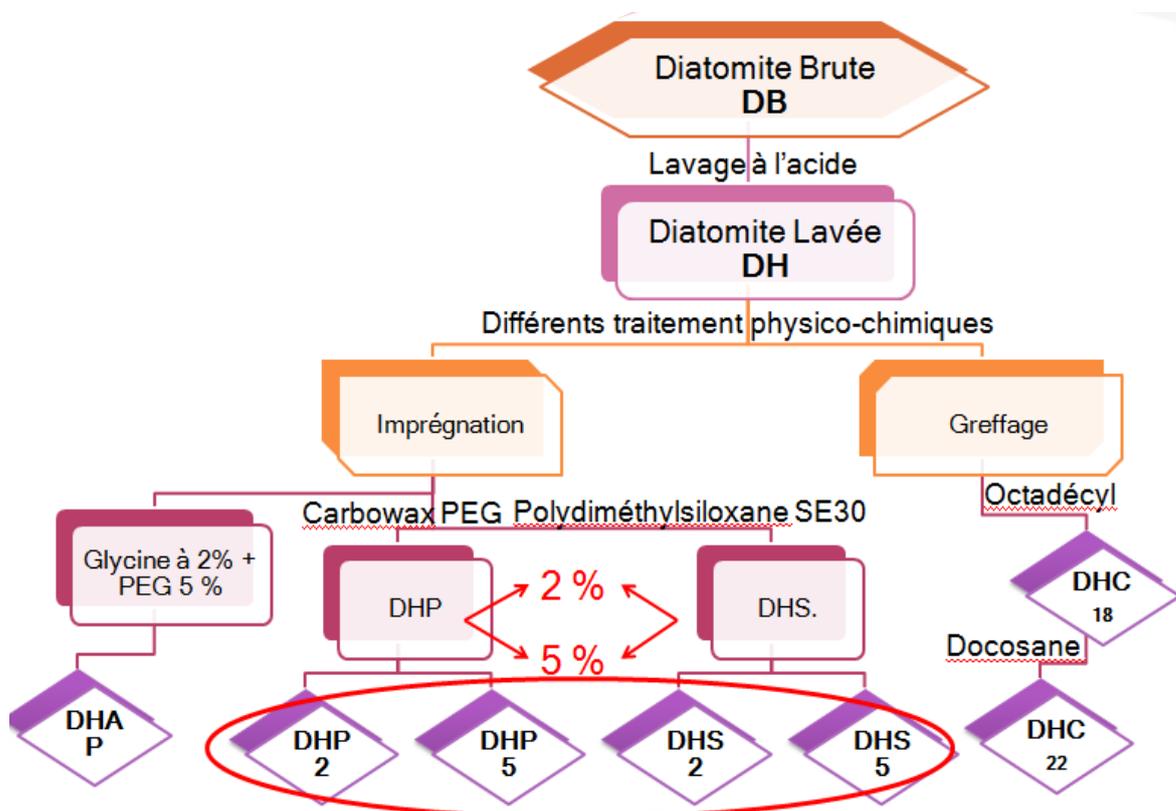


Figure 2.2 : Schéma d'obtention des différents supports chromatographique

➤ Matériels et réactifs

Les phases stationnaires polaire et apolaire utilisées pour l'imprégnation sont respectivement le polyéthylène glycol (PEG 20M), le poly diméthylsiloxane (SE 30). De plus, l'Octadécyle (C₁₈), a été utilisé pour le greffage et l'alkyl à longue chaîne, le Docosane (C₂₂), pour l'imprégnation de la diatomite greffée. Ainsi que la

glycine pour l'imprégnation de la DH. Tous les composés sont de qualités analytiques élevées.

2.2. Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse

Afin d'établir d'éventuelles corrélations entre les facteurs influençant les performances de rétention des supports, propriétés de surface et le traitement utilisé, l'CGI à dilution infinie a été appliquée. A cet effet, nous avons d'abord effectué une caractérisation de la diatomite brute et prétraitée afin de définir les propriétés physico-chimique du support de diatomite, s'en suit une caractérisation des autres supports chromatographiques. Toutefois, l'CGI-DI nécessite la mise au point de protocoles expérimentaux précis, en optimisant au mieux les paramètres susceptibles de faire varier les analyses, tels que les sondes moléculaires, les conditions opératoires, etc. Ce qui permet d'obtenir une meilleure fiabilité et reproductibilité des résultats.

2.2.1. Solutés injectés

Le choix des solutés injectés (sondes moléculaires) est fonction des propriétés acide-base de Lewis de ces derniers, en s'appuyant sur leurs valeurs d'AN et DN respectives (nombres accepteurs et donateurs de Gutmann). Les deux paramètres AN et DN définissent le caractère acide et basique des sondes. Le DN (kJ mol^{-1}) mesure l'énergie d'une liaison de coordination entre un atome donneur et un acide de Lewis référent le (SbCl_5), dans une solution de 1,2-dichlorométhane [90 ; 91]. Quant à AN (sans dimension), il est déterminé à partir du déplacement chimique du profil relatif ^{31}P obtenu par résonance magnétique nucléaire (RMN) de la base de Lewis référent le (Et_3PO_4), dissoute dans l'acide de travail. $\text{AN}^*(\text{kJ mol}^{-1})$ correspond aux valeurs corrigés d'AN, en considérant la valeur d'AN du Et_3PO_4 égale à 40 kcal mol^{-1} [91].

Ainsi, l'interaction particulière et spécifique de chaque sonde avec la phase stationnaire à analyser permet d'en déduire ses propriétés physicochimiques de surface. La détermination de la composante dispersive de l'énergie de surface est

alors possible grâce à l'utilisation de quatre sondes apolaires, à savoir la série de n-alcanes.

➤ Matériels et réactifs

Dans le cadre de cette étude, les sondes moléculaires non-spécifiques (n-alcanes) et spécifiques ont été utilisées. La rétention de ces sondes dans la colonne est donc représentative de leur affinité pour le lit de diatomites et par suite du caractère acide/ base de Lewis de ces solides. Afin de déterminer la composante dispersive de l'énergie de surface, une série de n-alcanes ont été utilisés. Celle-ci et les sondes spécifiques sont données dans le Tableau 2.2. Ces composés sont de qualité analytique élevée.

Tableau 2.2 : principales sondes utilisées

	Sondes	Symbole	Fournisseur
<i>Sondes non-spécifiques</i>			
n-alcanes	Pentane	C ₅	Prolabo norma pur min 95,99 %
	Hexane	C ₆	Prolabo norma pur min 95,99 %
	Heptane	C ₇	Prolabo norma pur min 95,99 %
	Octane	C ₈	Fluka > 99 %
<i>Sondes spécifiques</i>			
Acides	Trichlorométhane	CHCl ₃	Aldrich 99,8 %
	Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	Aldrich 99 %
Bases	Tétrahydrofurane	C ₄ H ₈ O	Prolabo recta pur 99 %
	Dioxane	C ₄ H ₈ O ₂	Aldrich 99 %
Aromatique	Benzène	C ₆ H ₆	Prolabo norma pur min 99,99 %
	Chlorobenzène	C ₆ H ₅ Cl	Prolabo pur
	Toluène	C ₆ H ₅ CH ₃	Prolabo norma pur min 99,99 %

Le Trichlorométhane est un acide de Lewis (accepteur d'é, d'AN* relativement élevé et DN nul). Il interagit avec les surfaces basiques. Le benzène, le chlorobenzène, toluène, quant à eux, sont des amphotères plutôt basiques. Le Dioxane est une base de Lewis (donneur d'e⁻, de DN élevé et d'AN nul) qui interagit avec les surfaces acides.

En outre, les valeurs d'enthalpie libre d'adsorption spécifique des sondes polaires sur ces solides et la composante dispersive à l'énergie de surface des solides ont été calculées à partir des constantes décrites dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 : propriétés des sondes moléculaires

Sondes	Abréviation	Masse molaire (g mol ⁻¹)	T _{eb} (°C)	$\alpha(\gamma_L^d)^{1/2} 10^{-16}$ (cm ² mJ cm ²) ^{0,5})	AN* (kJ mole ⁻¹)	DN (kJ mole ⁻¹)	DN/AN*
<i>Sondes non-spécifiques</i>							
Pentane	C ₅	72,15	36	1,84	-	-	-
Hexane	C ₆	86,18	69	2,21	-	-	-
Heptane	C ₇	100,21	98,5	2,57	-	-	-
Octane	C ₈	114,23	126	2,91	-	-	-
<i>Sondes spécifiques</i>							
Trichlorométhane	TCM	119,38	60	2,24	22,3	0	0
Dichlorométhane	DCM	84,93	40	1,64	16,3	0	0
Tétrahydrofurane	THF	72,11	67	2,13	2,1	83,7	39,857
Dioxane	DXN	88,11	100	1,57	0	61,9	-
Benzène	Ben	78,11	80,1		0,73	0,42	0,575
Chlorobenzène	CB	112,56	132		-	0,42	-
Toluène	Tol	92,14	111		13,81	0,42	0,030

2.2.2. Colonne chromatographique

La bonne préparation du lit fixe, composant la colonne chromatographique, est essentielle pour une analyse optimale des propriétés de surface de la phase stationnaire par CGI. La diatomite nue, greffée et imprégnée doivent être suffisamment tassées pour occuper de façon homogène la colonne sans pour autant colmater cette dernière et empêcher le passage du flux gazeux.

➤ Matériels et réactifs

Les colonnes sont en acier inoxydable, de diamètre interne 6,35 mm et de longueur 60 cm. ces dernières sont remplies mécaniquement sous vibration manuelle et fermées à leurs extrémités par de la laine de verre (Figure 2.2). Les colonnes sont ensuite pesées vides et pleines afin de déterminer précisément la masse du solide introduite. Ainsi, les masses des différents supports sont comprises entre 2,5 et 3,0 g. Les colonnes sont ensuite conditionnées dans un four à la température de 110 °C sous courant d'azote pendant une nuit à faible débit, afin d'étudier les propriétés de surface de la phase stationnaire de manière optimale. La période de conditionnement va permettre à la colonne de s'équilibrer et d'atteindre les conditions d'analyse requises de manière durable et fixe.

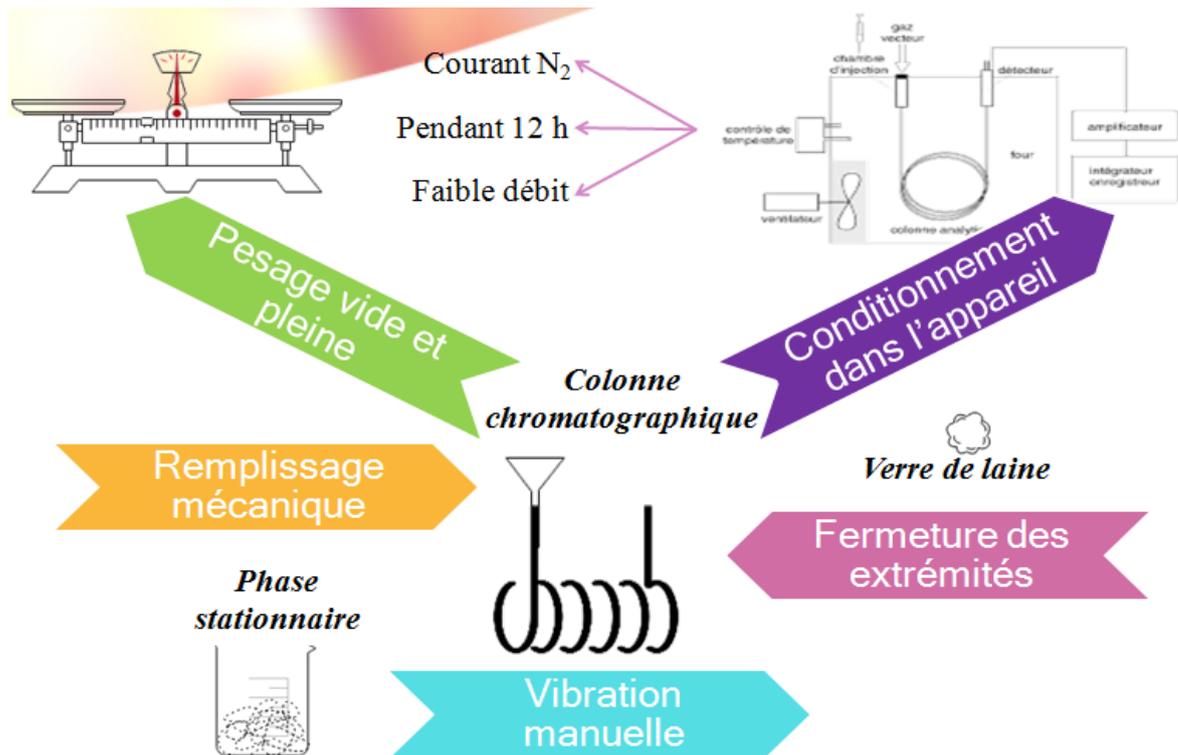


Figure 2.3 : Schéma simplifié pour la préparation de la colonne

2.2.3. Conditions opératoires

Le chromatographe en phase gazeuse de type PYE UNICAM, muni d'un détecteur à ionisation de flamme a été utilisé pour mesurer les données de rétention des n-alcanes et des sondes spécifiques. Un chromatographe est composé de plusieurs éléments, dont les plus importants sont représentés dans la Figure 2.2.

Afin d'injecter des vapeurs de sondes à des concentrations extrêmement faibles (10^{-3} ppm), une seringue Hamilton étanche aux gaz muni d'un piston au Téflon a été utilisée. Le temps mort est déterminé à partir du tracé de la courbe T_r en fonction du nombre d'atomes de carbone de n-alcanes.

➤ Températures

Les températures de conditionnement et de travail correspondantes à chaque phase stationnaire sont consignées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Température de conditionnement et de travail

Phase stationnaire	Température de conditionnement	Température de travail
DB	170	140, 170
DH	170	90, 140, 170
DHP 2	110	45, 90
DHP 5	110	45, 90
DHA P	110	45, 90
DHS 2	110	45, 90
DHS 5	110	45, 90
DHC ₁₈	110	45, 90
DHC ₂₂	110	45, 90

➤ Débit

Le débit utilisé est entre 7 et 8,5 mL min⁻¹ pour la DB et entre 2 et 3,5 mL min⁻¹ pour la diatomite lavée, imprégnée et greffée. Le débit a été mesuré à l'aide d'un contrôleur de flux « un débitmètre à bulles de savon ». Quant à la nature du gaz vecteur, de l'azote de qualité U a été utilisé.

➤ Pression

La pression engendrée par le passage du flux gazeux dans la colonne doit être inférieure à 1800 torrs et fixe toute au long de l'expérience. Elle doit nécessairement rester constante afin de s'affranchir des risques de formation de macro ou micro chemins préférentiels, qui faciliteraient le passage du flux gazeux aux travers du lit diatomique.

➤ Dilution infinie

L'analyse par CGI en dilution infinie consiste à injecter des molécules sondes en quantité très faibles (concentrations quasi-nulles). Dans ces conditions, la loi d'Henry est applicable et l'on considère que la quantité de molécules sondes adsorbées est proportionnelle à la surface totale de la phase stationnaire.

2.2.4. Paramètres de rétention en CGI-DI

Le temps de rétention t_R est le temps requis pour éluer une sonde moléculaire injectée sur une phase stationnaire (min). Elle est directement mesurée. Quant au

temps net de rétention t_N est la contribution t_R provenant de l'interaction sonde-phase stationnaire selon l'Equation 2.2 (min).

$$t_N = t_R - t_0 \quad \text{Equation 2.2}$$

Où t_0 est le temps de rétention d'une sonde référence (méthane) (min), présumé non retenu sur la phase stationnaire. t_0 est également appelée «temps mort».

Le volume net de rétention est le volume de gaz vecteur nécessaire pour effectuer l'élution (mL), il est par conséquent proportionnel à t_N selon la relation suivante :

$$V_N = t_N j D_c \quad \text{Equation 2.3}$$

Où j et D_c sont respectivement les facteurs de correction de la compressibilité du gaz et le débit du gaz vecteur corrigé (mL min^{-1}). Le paramètre j est utilisé pour corriger les volumes de rétention des effets de compression du gaz (Equation 2.4). Il dépend des pressions d'entrée P_e et de sortie P_s de la colonne (atm). Quant au paramètre D_c , il est souvent mesuré en sortie de colonne D_m à l'aide d'un débitmètre à bulles de savon. Il doit donc être corrigé de la pression de vapeur saturante de l'eau à température ambiante P_w et de la pression atmosphérique P_a . De plus les températures de la colonne et du débitmètre peuvent être différentes. Il convient donc d'utiliser le débit corrigé selon l'Equation 2.5.

$$j = \frac{3}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1} \right\} \quad \text{Equation 2.4}$$

$$D_c = D_m \left(1 - \frac{P_w}{P_a}\right) \frac{T_c}{T_a} \quad \text{Equation 2.5}$$

Où T_c et T_a sont respectivement la température de la colonne et ambiante (K). On aura alors l'équation suivante :

$$V_N = (t_R - t_0) D_m j \left(\frac{P_a - P_w}{P_a}\right) \left(\frac{T_c}{T_a}\right) \quad \text{Equation 2.6}$$

Le volume net de rétention spécifique V_g est le volume net de rétention par unité de masse de la phase stationnaire, exprimé par la relation suivante :

$$V_g = \frac{V_N}{W_s} \quad \text{Equation 2.7}$$

Où W_s est la masse de la phase stationnaire présente dans la colonne (g).

Le coefficient de partage K relie les concentrations du soluté entre la phase gazeuse C_v et la phase stationnaire C_s à l'équilibre. Il est donné par l'Equation 2.8. Ce dernier est également relié à V_N par l'Equation 2.9.

$$K = \frac{C_s}{C_v} \quad \text{Equation 2.8}$$

$$V_N = K V_s \quad \text{Equation 2.9}$$

Où V_s est le volume de la phase stationnaire, noté A_s en chromatographie solide-gaz. L'obtention de V_N à partir de t_N nécessite certaines corrections, mais dans les cas les plus complexes cette tâche devient délicate. Particulièrement si le profil d'élution est asymétrique et/ou traînant. La méthode à utiliser dépendra donc du degré d'asymétrie des pics.

En outre, le temps de rétention permet d'estimer l'indice de morphologie. Selon Brendlé, cette indice rend compte de la morphologie de la surface d'un solide (homogène ou non). En effet, certain solide présente des irrégularités à la surface, offrant ainsi des sites privilégiés à l'insertion et l'adsorption de molécules linéaires, mais aussi ramifiés comportant le même nombre CH_2 et de CH_3 [67]. Par conséquent, seules les sondes moléculaires qui vont déterminer l'énergie d'interaction solide-sonde. Cependant, si la sonde est une molécule ramifiée, l'indice de morphologie traduit alors le nombre de groupements CH_2 et CH_3 que devrait comporter un alcane linéaire pour interagir avec la surface du solide de la même manière que cette sonde [67]. Ce dernier est estimé à l'aide de l'Equation 2.10.

$$t_N = \exp(a n + b) \quad \text{Equation 2.10}$$

Où a et b sont des constantes, déterminées à partir du graphe $\text{Ln } t_N$ en fonction du nombre de carbone n_C . De plus, les sondes moléculaires choisis dans cette étude sont des cyclo-aromatiques, à savoir le benzène et le toluène pour la diatomite brute et lavée seulement.

2.3. Caractérisation par spectroscopie photoélectron X

Sur le plan instrumental un spectromètre XPS ressemble à un spectromètre Auger. Le détecteur est un analyseur d'électrons hémisphérique (concentric hemispherical analyzer, CHA), utilisé dans le mode à énergie constante (Figure 2.4). Le canon à électrons est remplacé dans un tube à rayons X comportant le plus souvent une double anode (Al et Mg), qui permet d'utiliser les photons Al K (1486,6 eV) et Mg K (1253,6 eV).

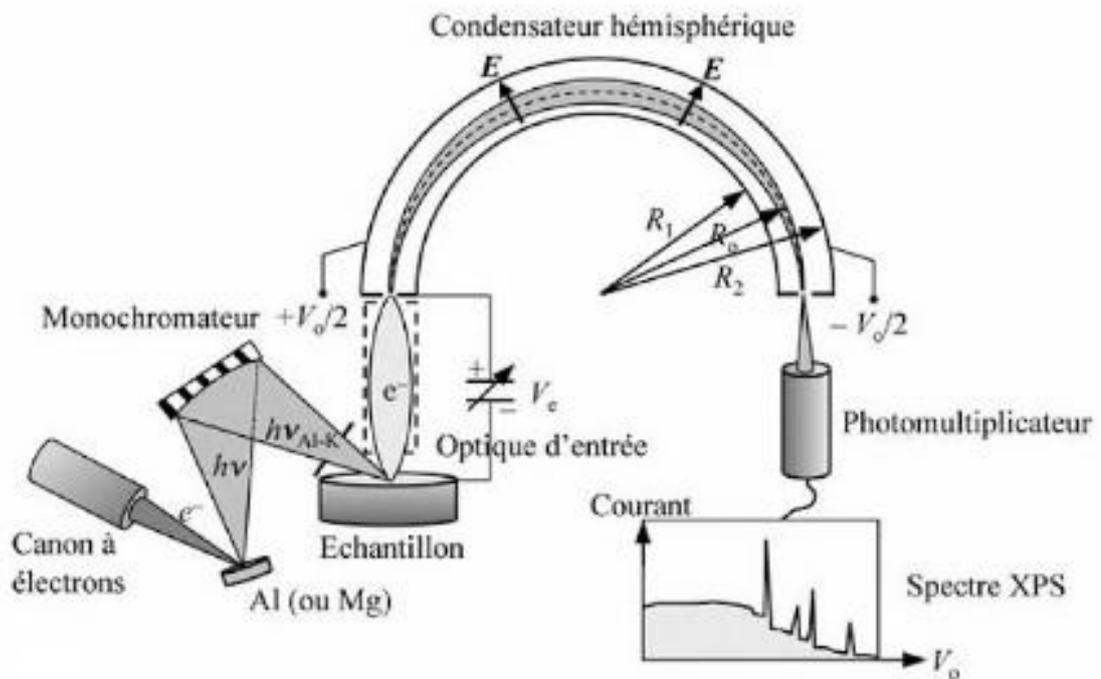


Figure 2.4 : Schéma simplifié de l'appareillage XPS

Les sources X ne sont pas rigoureusement monochromatiques puisque Al K et Mg K sont des doublets (1,2), avec largeur de l'ordre de 0,8 eV). Le regroupement contient d'autre part les doublets 3, 4 provenant de transitions similaires d'atomes ionisés. Enfin, il contient un fond continu (Bremsstrahlung) provenant du freinage des électrons qui frappent l'anode. On peut éliminer ces rayonnements parasites avec un monochromateur, qui utilise la réflexion de Bragg sur un cristal de quartz.

L'appareillage XPS est un spectromètre VG ESCALAB MKI avec un rayonnement de la source Mg K $_{\alpha}$ ou Al K $_{\alpha}$, et une puissance de 200 W (20 mA, 10 kV). Ce dernier a été appliqué à la source, avec une forte énergie égale à 20 eV.

Les poudres, tamisées à 160 – 250 µm de maille, sont déposées dans un porte poudre de 1 cm de diamètre

Les spectres sont traités dans les conditions de spectres non lissés, de forme gaussienne, où la ligne de base est de type linéaire, en particulier, pour les signaux du silicium Si_{2p} et O_{1s}. La détermination du pourcentage atomique de surface des éléments est donnée par relation suivante :

$$A \% = \frac{I_A/S_A}{\sum I_i/S_i} \quad \text{Equation 2.11}$$

Où I_A et I_i sont l'aire du pic de l'élément A et i et S_A et S_i sont la sensibilité de l'élément A et i. Le Tableau 2.5 illustre les valeurs de facteurs de sensibilité.

Tableau 2.5 : Facteurs de sensibilité de quelques éléments chimiques par XPS

Eléments	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	Cl _{2p}	S _{2p}	Fe ^{2/3} _{2p}	Al _{2p}	Na _{2s}	Si _{2p}	Mg _{2p}	Ca _{2p}
Sensibilité	1	3,1	1,6	2,8	2,5	7,8	0,79	11	1,2	0,49	4,6

2.4. Autres techniques de caractérisation

Les techniques précédemment utilisées nous ont permis d'appréhender les phénomènes qui se déroulent à l'interface. Néanmoins, la mise en œuvre de méthodes telles que la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, la Microscopie Electronique à Balayage, la Diffraction X et la fluorescence X, permettent de conforter les résultats obtenus. Par ailleurs, elles permettraient très certainement de préciser la nature des liaisons et /ou interactions. Celles-ci se développant dans la charge minérale (diatomite) et le polymère ou charge minérale et le greffon.

2.4.1. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

Les spectres infrarouge ont été obtenus sur un appareil spectromètre Magma IR à transformée de Fourier, utilisant un interféromètre de Michelson sur une gamme de 4000 – 380 cm⁻¹. Les différents supports chromatographiques ont été préalablement encapsulés dans des pastilles de bromure de potassium KBr.

2.4.2. Analyse par Diffraction X

L'analyse par DRX a été déterminée par un diffractomètre de type PW 1710 BASED, comprenant un générateur à haute tension de 40 kV et d'intensité 30 mA, avec une anticathode en cuivre de longueur λ_{Cu} de 1,5406 Å.

2.4.3. Analyse par Microscopie Electronique à Balayage

Des analyses par MEB ont été menées afin d'identifier la surface de la diatomite et les changements qui s'y produisent. L'objectif de cette observation est de connaître la dimension, la forme des pores, la morphologie, ainsi que l'état de la surface avant et après recouvrement par les polymères ou le greffon. Pour cela, l'appareillage utilisé est de type Quanta 200FEG (FEI, France), Metalliseur (Sputter Coater 108 auto, Cressington, France).

La métallisation préalable des échantillons permet de rendre conducteur la surface analysée grâce à la fine couche de métal, qui va y être déposé (de l'ordre d'une centaine d'Angstrom) par pulvérisation cathodique.

2.4.4. Analyse par Fluorescence X

Une analyse par Fluorescence X a également été effectuée, qui a pour but de déterminer les éléments présents de manière quantitative.

CHAPITRE 3

CARACTERISATION DES SUPPORTS CHROMATOGRAPHIQUES

L'application de la diatomite comme support chromatographique nécessite la connaissance de leurs caractéristiques tels que la dimension, la morphologie, la nature, la quantité des impuretés minérales et à l'évidence les propriétés de surface. En effet, ces derniers sont des facteurs jouant un rôle déterminant. Dans ce sens, ce chapitre est consacré à la caractérisation des propriétés de surface et de la composition chimique de la diatomite brute DB et prétraitée DH par les deux méthodes complémentaires explicitées dans le chapitre 1 (CGI-DI et l'XPS), mais notamment par DRX, IRTF, MEB et Fluorescence X. Ce qui permet ainsi de suivre les changements morphologiques subit par les différents supports examinés en fonction de la méthode de traitement utilisée.

3.1. Caractérisation de la diatomite brute et lavée

D'après la littérature, la diatomite de la région du Sig est constituée d'argile de quartz, de calcite et de dolomite (80 %). Par ailleurs, elle se compose essentiellement de silice hydratée. Laquelle joue un rôle non négligeable sur les performances de rétention de la diatomite en tant que support chromatographique. Afin de réduire le phénomène d'adsorption, un phénomène non désiré, un traitement chimique à l'acide chlorhydrique est réalisé. L'effet de ce traitement sur les propriétés de surface, qui doit être alors étudié, fait l'objet de cette partie.

3.1.1. Caractérisation par chromatographie en phase gazeuse inverse

L'CGI-DI, une extension de la méthode conventionnelle, est considérée comme une technique efficace et performante dans la caractérisation thermodynamique de la surface des matériaux, tels que les polymères, les biopolymères, les fibres naturelles, les matériaux pharmaceutiques ou encore les textiles [14 ; 15 ; 16 ; 17; 18]. A cet effet, elle a été employée dans la détermination des propriétés de surface de la DB et de la DH. Rappelons que

dans le cas de la dilution infinie, les interactions sonde-sonde sont négligeables. Par conséquent, l'adsorption des molécules sur la surface des supports est réversible. La quantification de ces interactions est estimée au moyen des paramètres de rétention, de la contribution spécifique et non-spécifique et des paramètres acido-basiques.

a) Paramètres de rétention

Le temps de rétention t_R requis pour éluer une sonde moléculaire injectée sur la DB et la DH a été déterminé expérimentalement selon l'Equation 1.13. Ce dernier est directement relié au volume de rétention par l'Equation 1.14. Par ailleurs, les valeurs des énergies libres d'adsorption ΔG^0 , ou bien $RT \ln V_N$ déterminées à partir des volumes de rétention nets V_N des n-alcanes et des sondes polaires, ont également été estimées pour la DB et la DH. Ces dernières sont consignées dans le Tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Energie libre d'adsorption $-\Delta G^0$ des sondes non-spécifiques et spécifiques de la DB et la DH

Sondes non-spécifiques							
Matériaux	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8			
90 °C							
DH	1,695	6,427	11,162	-			
140 °C							
DB	7,166	12,374	17,601	-			
DH	1,939	3,329	4,641	6,329			
170 °C							
DB	5,493	10,154	14,832	-			
DH	-1,819	0,214	1,540	3,032			
Sondes spécifiques							
Matériaux	DCM	TCM	Ben	CB	ToI	THF	DXN
90 °C							
DH	5,999	7,230	10,984	11,742	12,857	-	-
140 °C							
DB	9,693	11,024	16,112	17,357	17,292	17,383	-
DH	4,789	4,938	7,721	9,904	10,131	-	-
170 °C							
DB	7,698	8,800	16,351	14,806	14,859	14,752	-
DH	1,540	1,887	3,905	6,365	6,831	7,473	-

Il ressort des résultats du Tableau 3.1 que les énergies libres d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la température, et ce pour les deux matériaux examinés. Par conséquent, la même tendance est observée pour les valeurs des volumes de rétentions. Ces résultats sont en accord avec la littérature [16 ; 75].

Par ailleurs, la plupart des solides ont des multiples énergies de surface à cause de leurs défauts, des différentes faces cristallines, de formes physiques et de la présence d'impuretés. De plus, l'hétérogénéité de la structure et de la composition chimique de la surface d'un solide peut varier selon des échelles plus ou moins importantes. En effet, l'hétérogénéité peut se situer à l'échelle des faciès cristallins, de la particule ou d'agglomérats des particules [69].

A ce stade, il semble évident et fondamental d'estimer l'hétérogénéité de la surface d'un solide à l'échelle microscopique. A cet effet, l'indice de morphologie a été utilisé, et ce en traçant le logarithme de t_N mesuré en fonction du nombre d'atomes de carbone à 140 °C (Figure 3.1).

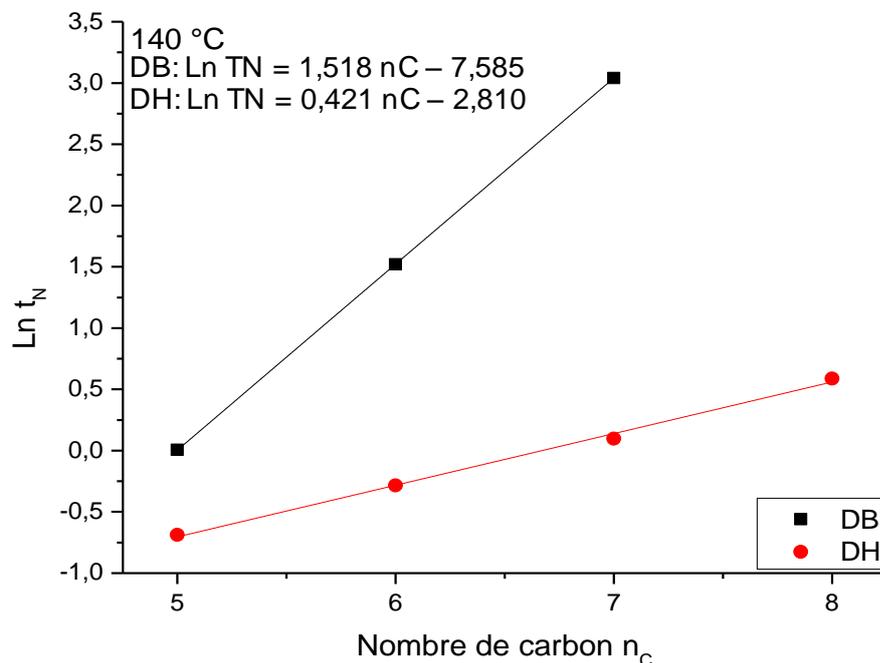


Figure 3.1 : logarithme de t_N mesuré en fonction du nombre d'atomes de carbone des sondes non spécifiques

A partir de ce trace, il est possible de déterminer graphiquement les constantes a et b de l'Eq. 2.10, et par conséquent t_N théorique pour les molécules cyclo-aromatique. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Valeurs des temps de rétention net mesurés et théoriques

Sonde	DB		DH	
	t_N mesuré (min)	t_N théorique (min)	t_N mesuré (min)	t_N théorique (min)
Ben	13,569	4,582	2,700	0,754
CB	19,127		5,444	

En effet, le temps de rétention des molécules cyclo-aromatiques utilisées dans cette étude, à savoir le benzène et le chlorobenzène, doivent être calculés à l'aide des constantes déterminées précédemment afin de vérifier l'adéquation avec les valeurs théoriques. Quant aux temps de rétention net d'après Brendlé, ils sont les mêmes que pour un alcane à 6 atomes de carbones. Ces derniers sont relativement proches aux valeurs mesurés avec la DH comparativement à celles de la DB. Par conséquent, il ressort des observations que le traitement à l'acide a permis d'améliorer l'accessibilité des molécules linaires et cyclo-aromatiques. Ce qui indique que la DH est caractérisée par une morphologie de surface plus accessible à toutes les molécules que la DB. Par ailleurs, la planéité superficielle se confirme d'avantage. Par contre, la DB se révèle avoir une certaine hétérogénéité de sa surface.

b) Contribution non-spécifique

Dorris et Gray a montré que le logarithme de V_N varie linéairement en fonction du nombre de carbones du soluté pour une série de n-alcane ne développant que des interactions dispersives, suivant l'Equation 1.10 [30 ; 63]. Par conséquent, les variations de $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone n_C sont représentées dans la Figure 3.2, pour la DB et la DH à 90, 140 et 170 °C.

Ces tracés génèrent d'excellentes corrélations linéaires proches de l'unité (supérieure à 0,987), pour l'ensemble des matériaux. Ceci montre que les n-alcane s'orientent parallèlement à la surface des poudres.

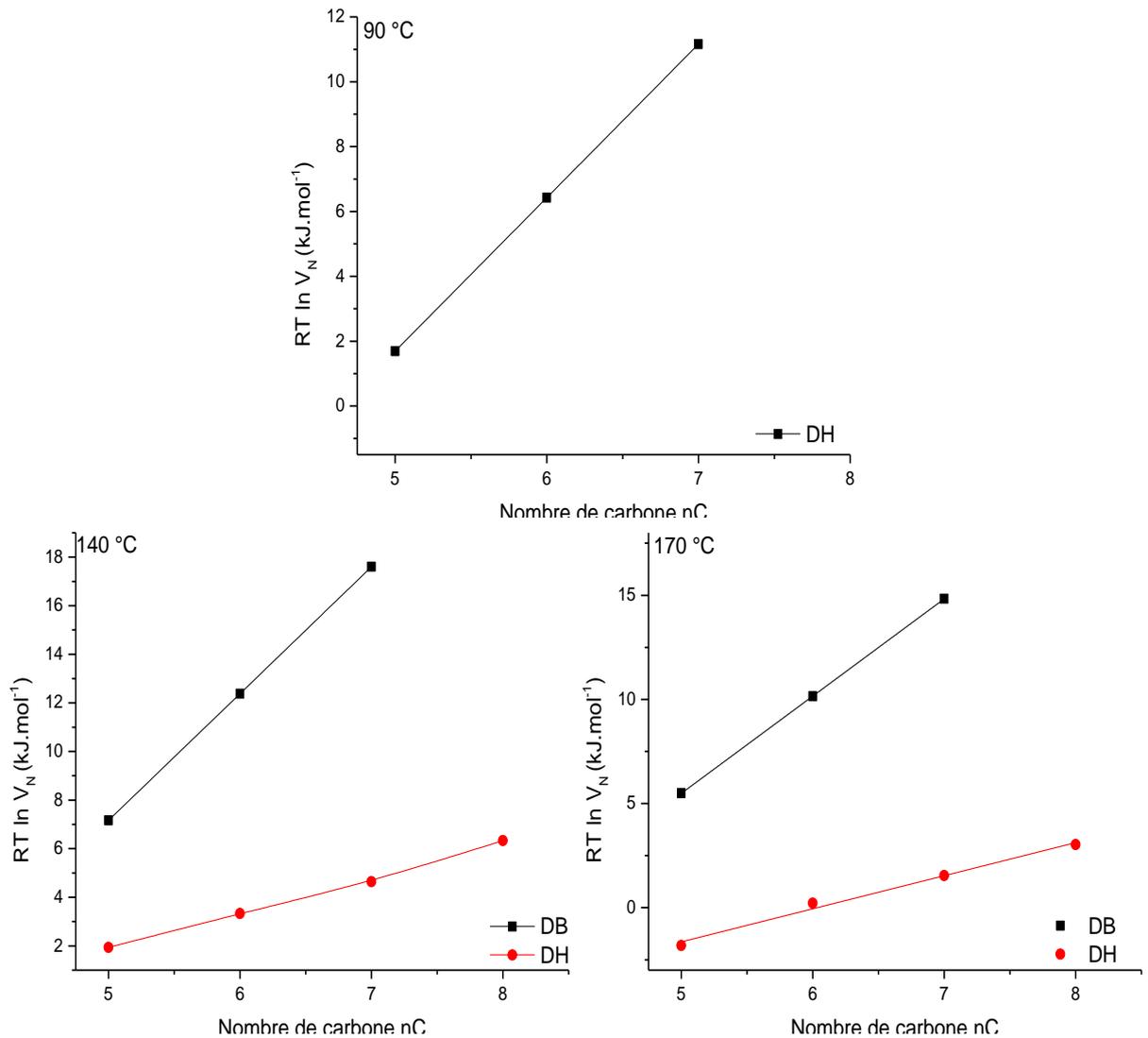


Figure 3.2 : variation de $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone nC des sondes non spécifiques

A partir de ces tracées, il est possible de déterminer l'énergie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ΔG^{CH_2} suivant la méthode donnée dans la Figure 1.12, où ΔG^{CH_2} représente la pente de la droite. Néanmoins, il nous a été très difficile de déterminer ΔG^{CH_2} avec plus de n-alcanes, particulièrement pour la DH. Toutefois, étant donné l'écart important des temps de rétention quand on passe d'un n-alcane à l'homologue supérieur, nous avons jugé que trois n-alcanes successifs étaient suffisants pour déterminer les propriétés dispersives γ_s^d avec précision. Ces dernières sont également estimées sur la base de cette même méthode suivant l'Equation 1.15. Le Tableau 3.3 illustre l'ensemble des valeurs de ΔG^{CH_2} et γ_s^d pour les trois températures étudiées.

Tableau 3.3 : Energie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ΔG^{CH_2} et contribution dispersive de l'énergie libre de surface γ_S^d de la DB et la DH des sondes moléculaires non spécifiques

Sonde	90 °C		140 °C		170 °C	
	$\Delta G^{CH_2}_a$	γ_S^d	$\Delta G^{CH_2}_a$	γ_S^d	$\Delta G^{CH_2}_a$	γ_S^d
DB	-	-	5,218	165,015	4,670	132,172
DH	4,734	135,820	1,448	12,713	1,588	15,290

La diatomite brute avec sa structure variée est un matériau de haute énergie de surface. En effet, les résultats obtenus de γ_S^d sont en concordance avec la littérature pour une silice cristalline [92 ; 93]. Après traitement à l'acide chlorhydrique (5N), ce matériau (DH) voit sa tension de surface diminuer considérablement. Bien qu'à 90 °C la contribution dispersive reste élevée. A cette température, il est probable que la structure de la diatomite lavée à l'acide est celle d'une silice cristalline.

En outre, nous avons pensé utile de porter la variation de γ_S^d en fonction de la température (Figure 3.3). La droite obtenue possède une pente négative, ce qui est un résultat classique [79]. Il apparaît également de la figure que γ_S^d décroît pour atteindre une valeur stable à une température donnée.

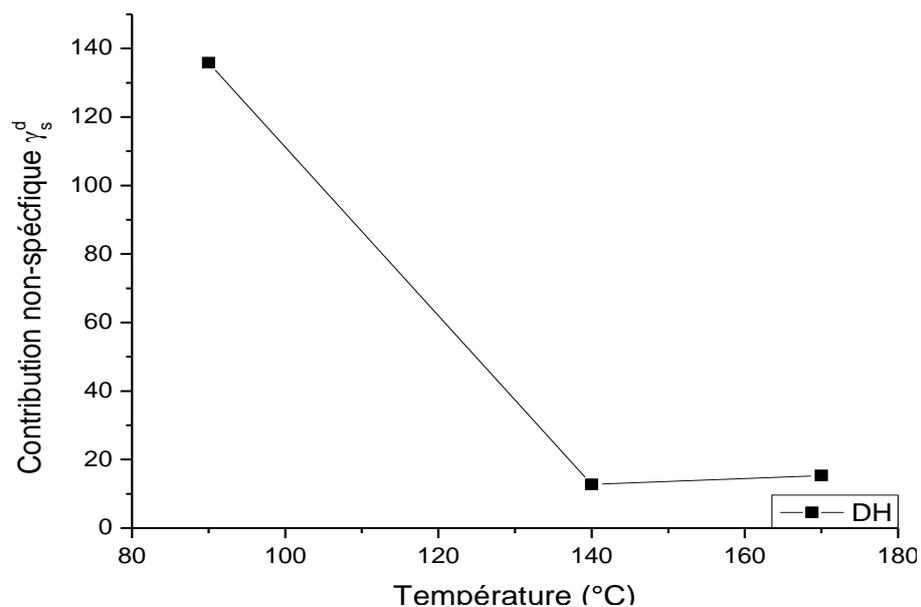


Figure 3.3 : Variation de la contribution non-spécifique de la DH en fonction de la température

c) Contribution spécifique

Sawyer et Brookman a montré qu'en traçant $RT \ln V_N (\Delta G^0)$ en fonction de la température d'ébullition de la sonde, un tracé considéré linéaire était obtenu pour des sondes n-alcanes [75 ; 79]. Pour une série de n-alcane qui comporte peu de carbones dans leur chaîne. Tandis que les points représentant les sondes polaires se trouvent au-dessus de la ligne de référence des n-alcanes.

L'évaluation graphique de cette distance (point-droite de référence n-alcane) permet d'estimer la contribution spécifique à la variation de l'enthalpie libre d'adsorption ΔG^{AB} , tel qu'observé dans la Figure 1.13. En effet, si des interactions dispersives et spécifiques interviennent lors de l'adsorption d'une sonde polaire, l'enthalpie libre d'adsorption devient alors spécifique. Elle est fonction des deux contributions, conduisant à l'Equation 1.18.

La Figure 3.4 représente le tracé $RT \ln V_N$ en fonction de la température d'ébullition T_E et ce aussi bien pour les sondes polaires qu'apolaires à 90, 140 et 170 °C. Comme dans le cas de la détermination de ΔG^{CH_2} , les n-alcanes conduisent à d'excellentes corrélations linéaires [0,968 – 0,999].

Selon la méthode de Sawyer, ΔG^{AB} est l'écart à la droite de référence des n-alcanes. Ces dernières sont consignées dans le Tableau 3.4. Les marqueurs des sondes acides, basiques et amphotères s'écartent d'une manière significative de la droite de référence des interactions dispersives. Ceci montre le caractère à la fois acide et basique des poudres de diatomites.

Tableau 3.4 : Variation de $-\Delta G^{AB}$ pour les sondes spécifiques

Sonde	DCM	TCM	Ben	CB	Tol	THF	DXN
90 °C							
DB	-	-	-	-	-	-	-
DH	3,616	1,867	2,612	-4,205	0,013	-	-
140 °C							
DB	1,792	-0,158	1,599	-5,493	-2,131	4,974	-
DH	2,729	1,922	3,745	3,487	4,718	-	-
170 °C							
DB	1,552	-0,286	4,256	-4,739	-1,612	4,577	-
DH	3,003	2,295	3,256	3,025	4,597	7,505	-

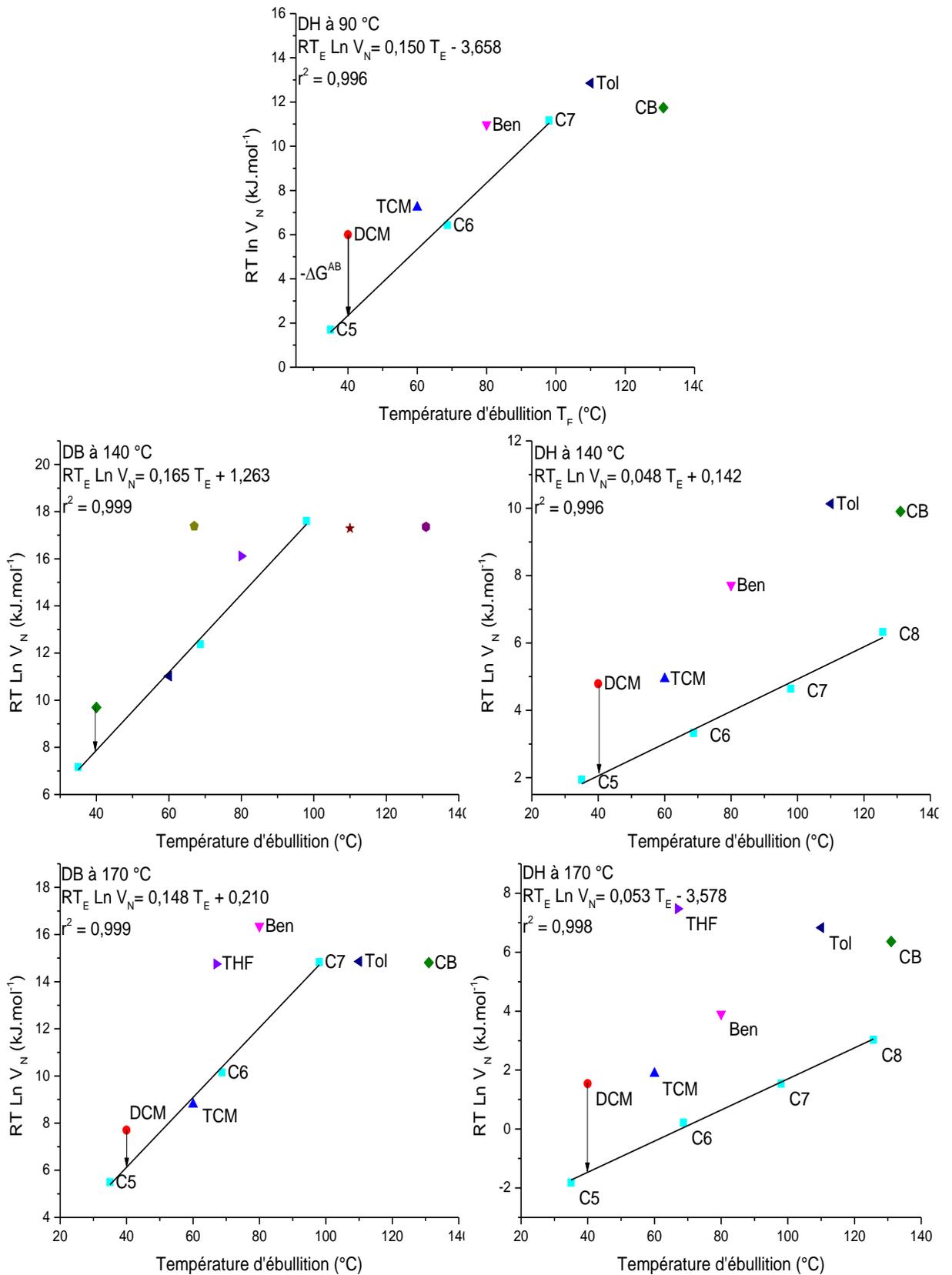


Figure 3.4 : Variation de $RT \ln V_N$ en fonction de la Température d'ébullition pour DB et DH

Les sondes acides ont des valeurs de ΔG^{AB} à 140 °C plus faibles avec la DB (1,792 et -0,158 kJ mol⁻¹) qu'avec la DH (4,718 et 1,922 kJ mol⁻¹). En effet, les sites basiques de type Si-O-Si sont plus présents dans la diatomite lavée à l'acide par rapport à la brute.

Par ailleurs, la densité des sites OH devenue plus faible avec l'augmentation de la température engendre une augmentation des interactions, ce qui en résulte une valeur plus élevée de ΔG^{AB} dans le cas de la DH. Il apparaît également que ΔG^{AB} pour les sondes ayant un caractère basique (THF et DXN) sont fortement retenues (adsorbées) et donc elles n'ont pas été éluées par la DH, contrairement à la DB, vis-à-vis de la sonde THF.

En outre, le Tableau 3.5 semble indiquer un caractère amphotère de l'ensemble des diatomites (DB et DH), avec toutefois une acidité de Lewis prédominante. Nous le confirmerons par la détermination des constantes acide-base (K_A , K_D).

Tableau 3.5: Intervalle de variation de $-\Delta G^{AB}$ pour les sondes spécifiques

Sonde	$-\Delta G^{AB}$	Caractère
DCM	1,552 – 3,616	Acide
TCM	-0,286 – 2,295	
Ben	1,599 – 4,256	Amphotère
CB	-5,493 – 3,487	
Tol	-1,612 – 4,718	
THF	4,577 – 7,505	Base
DXN	–	

d) Paramètres acide-base

Les paramètres acide-base sont évalués à partir de la relation de Saint Flour et Papirer donnée par l'Equation 1.20, en utilisant les nombres donneurs et accepteurs de Gutmann (Tableau 1.4). Par conséquent, les tracés génèrent des droites linéaires, comme représentés dans la Figure 3.5.

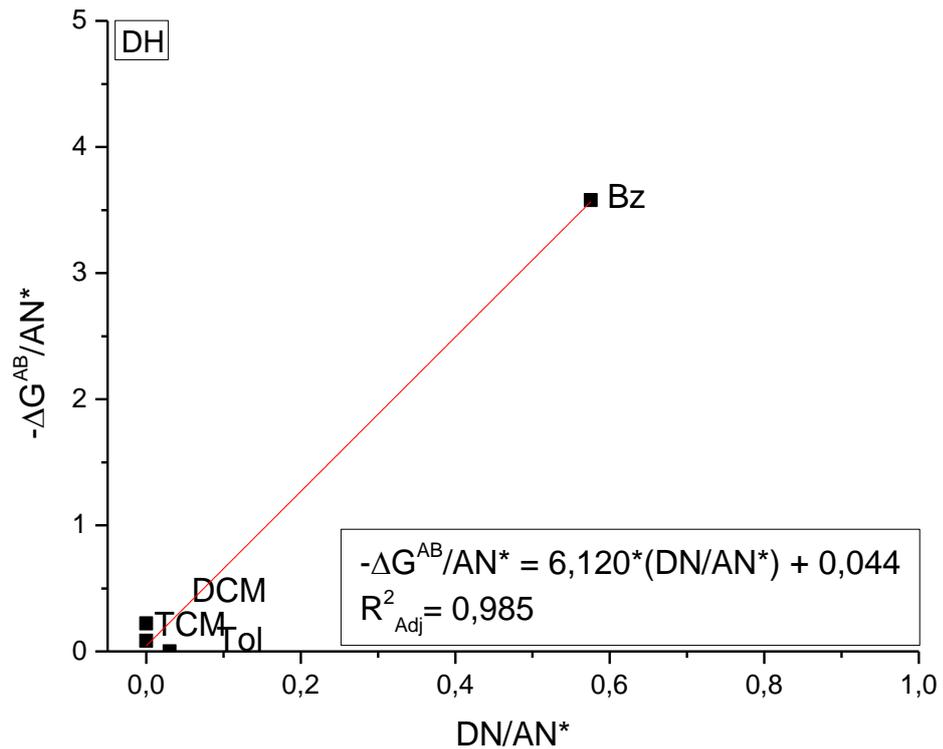


Figure 3.5 : Variation de $\frac{-\Delta G^{AB}}{AN^*}$ en fonction $\frac{DN}{AN^*}$ de la DH à 90 °C

Les valeurs K_A et K_D obtenues, consignées dans le Tableau 3.6, montre globalement que la constante K_A est supérieur à celle de K_D . Ces résultats indiquent une acidité plus grande pour la DH que pour .la DB

Tableau 3.6 : paramètres acido-basique de Lewis et le caractère global de la DB et DH

Matériaux	K_A	K_D	$K_D/K_A * 100$	R^2_{Adj}
90 °C				
DB	-	-	-	-
DH	6,120	0,044	0,719	0,985
140 °C				
DB	0,047	0,522	1110,638	0,247
DH	8,722	0,111	1,273	0,999
170 °C				
DB	0,020	1,430	71,500	-0,307
DH	0,059	1,250	21,186	0,500

Cette méthode permet en fait d'avoir qu'une acido-basicité relative, puisque ces dernières dépendent de l'échelle choisie pour caractériser les sondes. A cet effet, le rapport K_D/K_A représentant le caractère global de la surface est estimé

pour chaque matériau [57 ; 58]. En effet, plus ce rapport est grand, plus la basicité de la surface est importante. Les résultats suggèrent alors que la DB est plus basique que la DH, due probablement à la présence de groupements –OH à la surface de la diatomite lavée. Celle-ci s'est débarrassée de ses impuretés minérales après prétraitement à l'acide.

Outre la méthode de Saint Flour et Papirer, celle proposée par Lara et Schreiber [95] permet également l'évaluation des constantes K_D et K_A . Pour se faire, cette méthode utilise les contributions spécifiques du THF et du TCM suivant l'Equation 3.1 et 3.2. Le Tableau 3.7 regroupe l'ensemble des valeurs de K_A et K_D selon la méthode de Lara et Schreiber.

$$K_A = -\Delta G^{AB} (THF) \quad \text{Equation 3.1}$$

$$K_D = -\Delta G^{AB} (TCM) \quad \text{Equation 3.2}$$

Tableau 3.7: Constante d'acidité et de basicité selon la méthode de Lara et Schreiber

Sonde	K_D	K_A	K_D/K_A
90 °C			
DB	-	-	-
DH	-1,867	-	-
140 °C			
DB	0,158	-4,974	-0,032
DH	-1,922	-	-
170 °C			
DB	0,286	-4,577	-0,063
DH	-2,295	-7,505	0,306

Au regard des résultats obtenus, il apparait que cette méthode ne soit pas très fiable. De plus, la sonde THF considérée comme base pure est fortement adsorbée par les poudres de diatomite à tendance acide. Par conséquent, nous ne prendrons en compte que les résultats obtenus par la méthode de Saint Flour et Papirer dans ce qui suit.

3.1.2. Caractérisation par la spectroscopie photoélectron X

L'XPS fournit de précieuses informations sur la composition chimique d'une couche superficielle, conduisant à la caractérisation physicochimique des surfaces

et des interfaces [2 ; 3]. C'est une technique très bien établie dans le domaine de la science et de la technologie de différents matériaux. La Figure 3.6 représente les spectres XPS à large balayage obtenus pour la DB et la DH, respectivement.

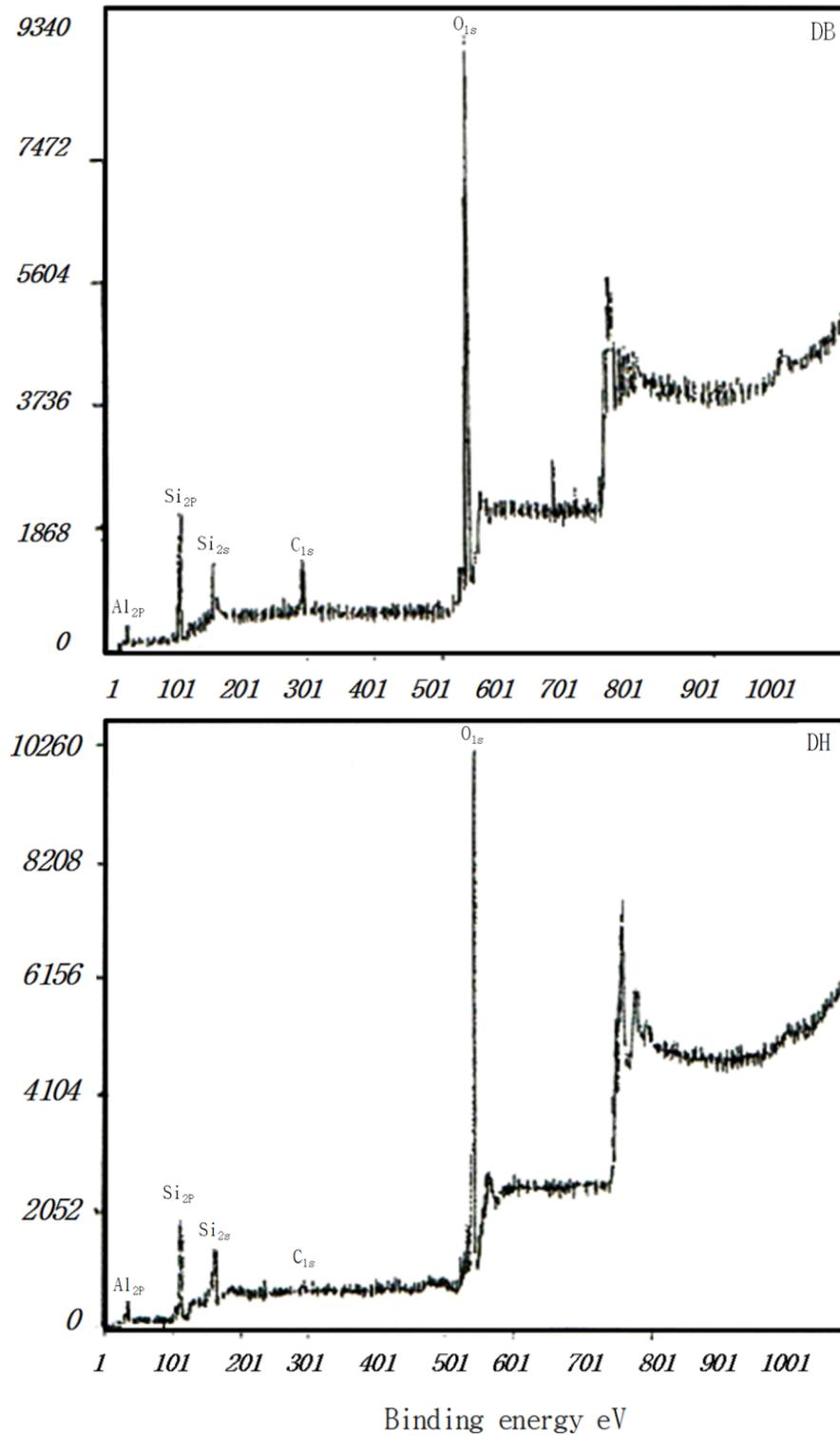


Figure 3.6: Spectre XPS à large balayage de la DB et de la DH

Il apparait de la figure que les principaux éléments de surface détectés sont le silicium, l'oxygène, le carbone et l'aluminium à l'état de traces. Le spectre de la DH présente un pic intense de l'oxygène centré à environ 530 eV, une raie principale Si_{2P} provenant de la silice ainsi qu'une raie Si_{2S} . Nous observons également un pic minoritaire centré à environ 285 eV dû au carbone de contamination de la surface. Celle-ci est inévitable, dans les conditions opératoires de pression résiduelle de $5 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Quant à la Figure 3.7, elle illustre les compositions élémentaires de surface des poudres DB et DH, données en pourcentage atomique des principaux éléments. Nous remarquons ici également une composition élémentaire similaire pour les deux poudres. Par ailleurs, nous pouvons noter une importante teneur en carbone à la surface de la DB. Par contre, les pourcentages en Si et en O augmentent pour la DH alors que celui de C diminue. En effet, la DH est lavée des impuretés présentes à la surface de la DB.

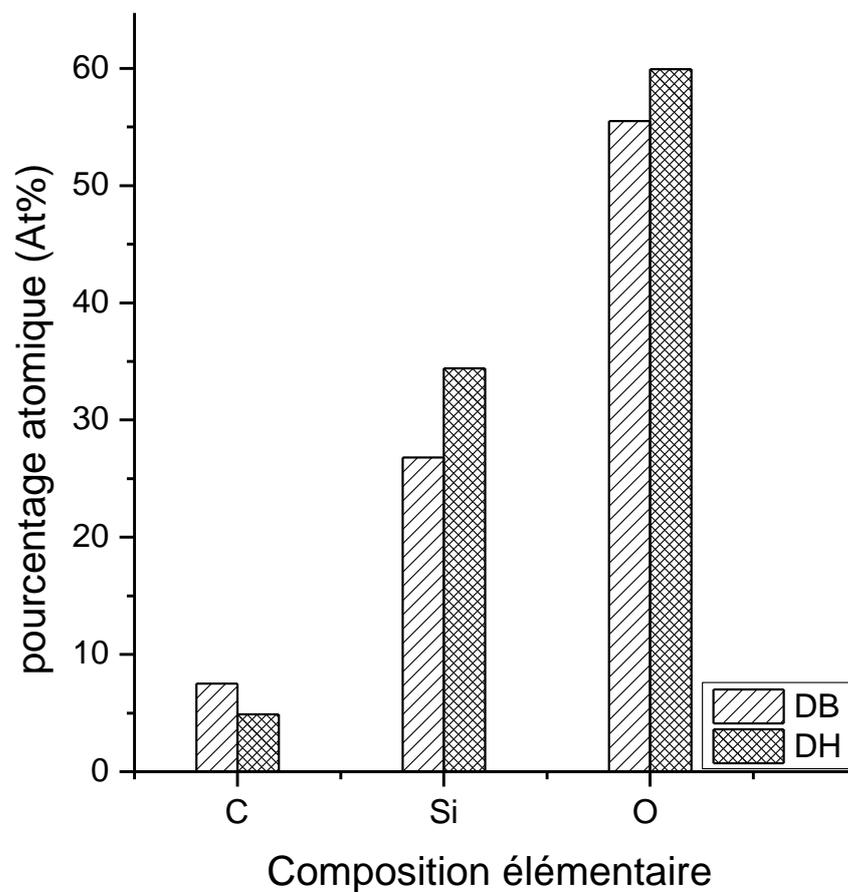


Figure 3.7 : Composition élémentaire de surface de la DB et de la DH par XPS

Les observations précédentes sont confirmées par les valeurs de l'analyse élémentaire, collectées au moyen de l'analyse par Fluorescence X. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 : Analyse élémentaire de la DB et de la DH par XPS et fluorescence X

Composition élémentaire (At %) (XPS)								
Eléments	C	O	Si	Na	Al_{2p}	Fe	Mg_{2p}	Ca_{2p}
DB	7,5	55,5	26,8	1,2	2,6	1,29 10 ⁻³	5,4	0,9
DH	4,9	59,94	34,4	-	0,35	-	-	-
Analyse élémentaire (At %) (Fluorescence X)								
Eléments	C	O	Si	Na	Al	Fe	Mg	Ca
DB	-	45,88	30,50	0,42	1,04	0,59	1,13	5,44
DH	-	57,20	42,98	-	0,32	-	-	0,25

Quant à la Figure 3.8, elle montre les spectres XPS à haute résolution du signal C_{1s} obtenus pour les deux matériaux examinés (DB et DH). Nous remarquons que le spectre de la DB présente clairement une structure complexe avec un pic apparent à 285 eV avec trois épaulements à 284, 287 et 290 eV. Leurs attributions sont les suivantes :

284 eV: C_{sp2}

285 eV : C-C, C-H, C-Si

287 eV: C-O

290 eV : >C=O (CO₃)

Le pic principal est attribué à des atomes de carbone provenant des groupements organiques aliphatiques. Par ailleurs, on peut noter une importante teneur en carbone à la surface de la DB dû à la présence des carbonates mise en évidence également par les spectres DRX et IRTF.

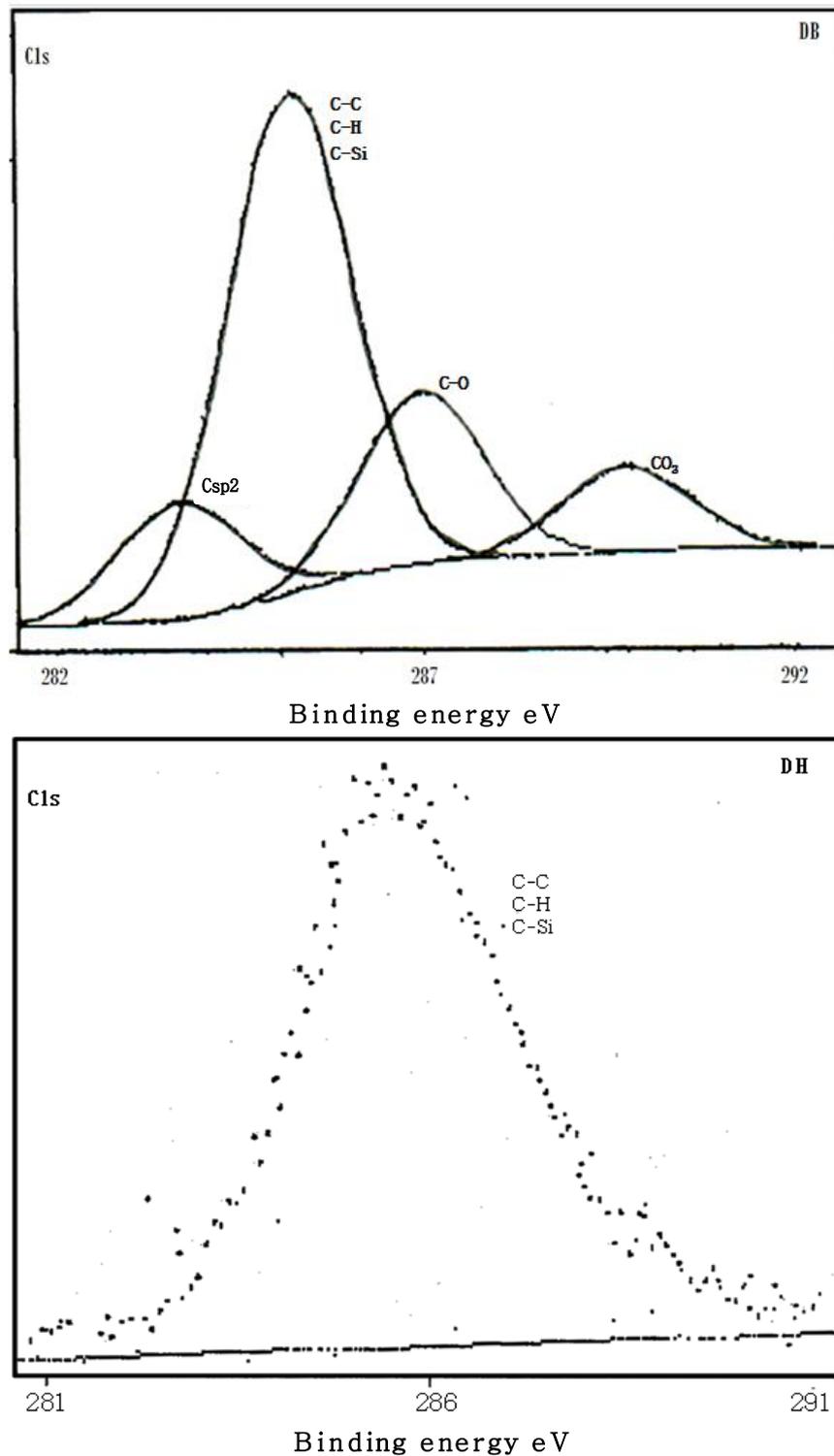


Figure 3.8: Spectre XPS à haute résolution de C1s pour la DB et la DH

La Figure 3.9, représentant les spectres DRX, a montré que la DB est constituée majoritairement de SiO₂ sous forme de quartz ET de carbonate de calcium. Ces derniers sont sous forme de calcite et dolomite. Par ailleurs, le Spectre DRX présente un pic caractéristique d'une silice lamellaire, H-magadiite.

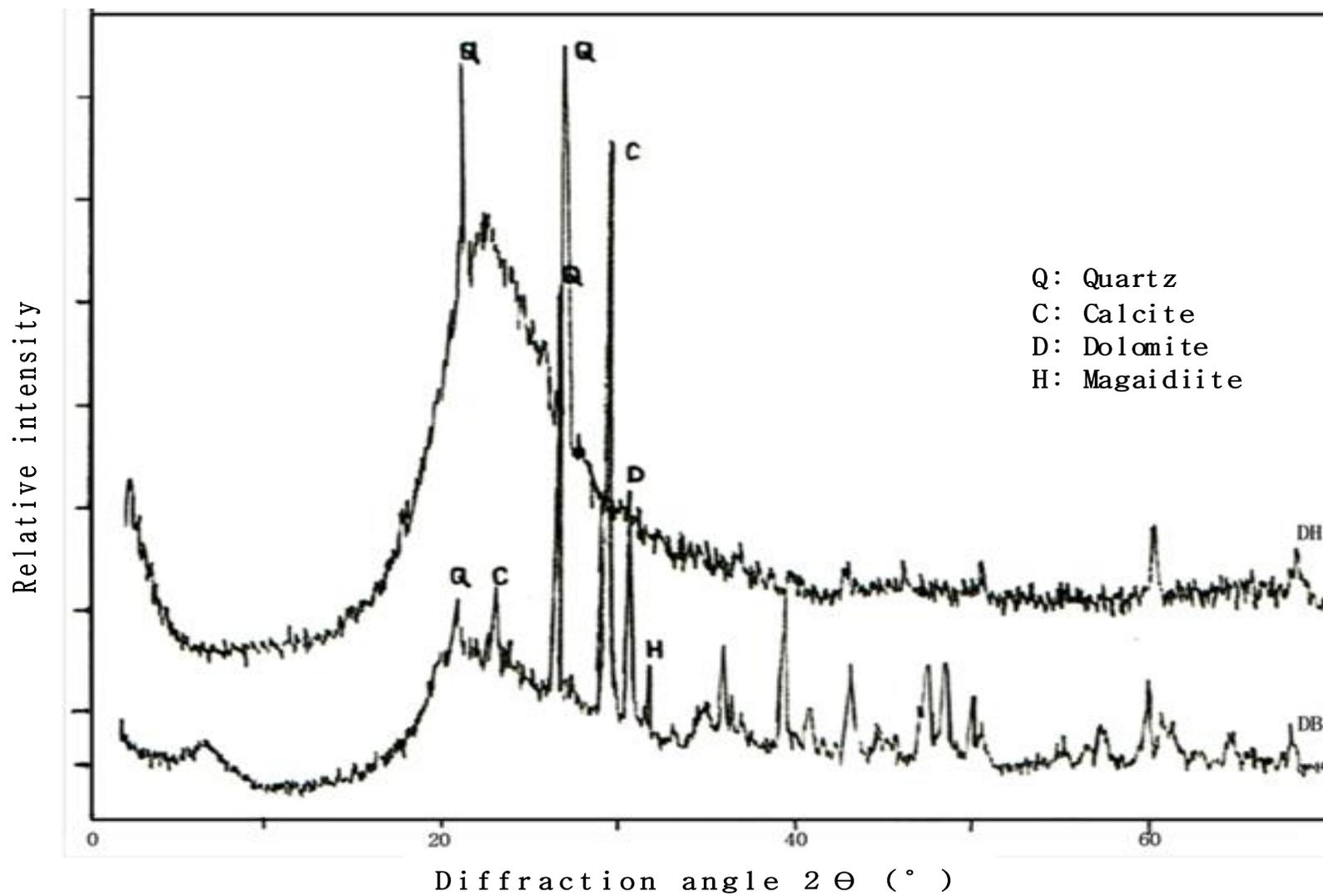


Figure 3.9 : Spectre DRX de la DB et de la DH

A l'inverse, les raies correspondantes aux carbonates de calcium sous ces deux formes (calcite et dolomite) ont totalement disparu sur le spectre de la DH. Par contre, les réflexions du quartz sont devenues plus fortes.

L'étude par spectroscopie (IRTF) permet de comparer les deux spectres avant et après lavage à l'acide HCl 5N à 100 °C (donnés dans la Figure 3.10). Il apparaît du spectre de la DB la présence de pics à 1878 ; 1105 ; 1092 ; 711 et 464 cm^{-1} , assignés aux différentes vibrations de SiO et OH. Quant aux pics à 2518 ; 2349 ; 1644 ; 1437 et 874, ils sont attribués aux bandes d'absorption des carbonates. L'eau physisorbée est représentée par la bande d'absorption à 3400 cm^{-1} . Nous remarquons que les bandes d'absorption correspondant aux vibrations de CO_3^{-2} sont absentes du spectre de DH. Seules les bandes de vibrations de SiO_2 y figurent.

3.1.3. Evaluation des propriétés de surface globales

La contamination organique de surface mise en évidence par XPS, IRTF et DRX ne semble pas néanmoins affectée la surface de la DH. Après traitement à l'acide, ce matériau voit sa tension de surface diminuer considérablement. Cependant, la valeur de la contribution dispersive γ_s^d à 90 °C reste élevée ($\gamma_s^d = 135,82 \text{ mJ/m}^2$) comparativement à la DB à 140 °C ($\gamma_s^d = 165,01 \text{ mJ/m}^2$). Cette dernière suggère que la DB est un matériau de haute énergie de surface, avec une structure variée. Les résultats obtenus sont en concordance avec ceux de la littérature pour une silice cristalline [93 ; 96].

D'une façon générale, les valeurs élevées de γ_s^d pourraient toutefois provenir de l'CGI à dilution infinie. En effet, quand les sondes sont injectées à de très faibles concentrations, elles s'adsorbent préférentiellement sur les sites de haute énergie de surface [94].

Si c'est le cas, la surface de la diatomite se révélerait énergétiquement hétérogène avec des sites de haute énergie de surface et des sites d'énergie de surface moyennement élevée. Il est aussi connu, qu'il est difficile de déterminer γ_s^d pour les matériaux de haute énergie de surface, car ces derniers sont facilement contaminés par une monocouche d'hydrocarbure et/ou d'eau.

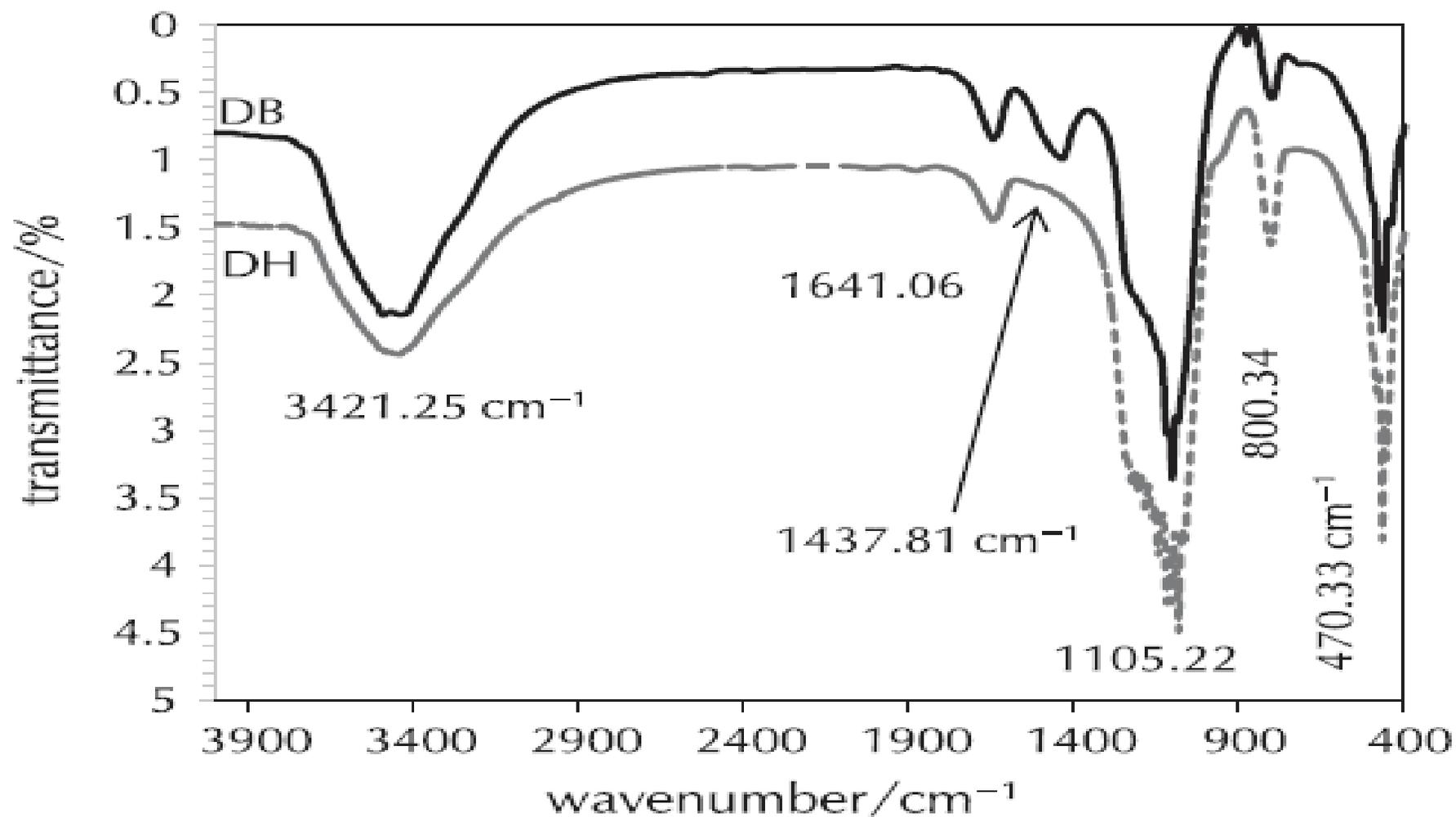


Figure 3.10 : Spectres IRTF de la DB (bleu) et de la DH (rouge)

Dans notre cas, il est possible qu'un conditionnement à 170 °C durant une nuit ne soit suffisant pour nettoyer complètement la surface de la contamination. Les matériaux microporeux possèdent des sites de haute énergie à l'intérieur des pores [94 ; 97]. De tels sites peuvent adsorber de manière irréversible des espèces moléculaires s'ils n'ont pas été préalablement activés totalement.

De plus, ces matériaux poreux possèdent une structure cylindrique régulière, constituées de motifs poreux originaux pour la DB et la DH, tel qu'observé dans la Figure 3.11. Des observations similaires sur la morphologie de la diatomite Algérienne du Sig ont été rapportées par Benkcem et al., [6], Meradi et al., [37 ; 38], Hamdi et Hamdi [89] et Hamdi [9].

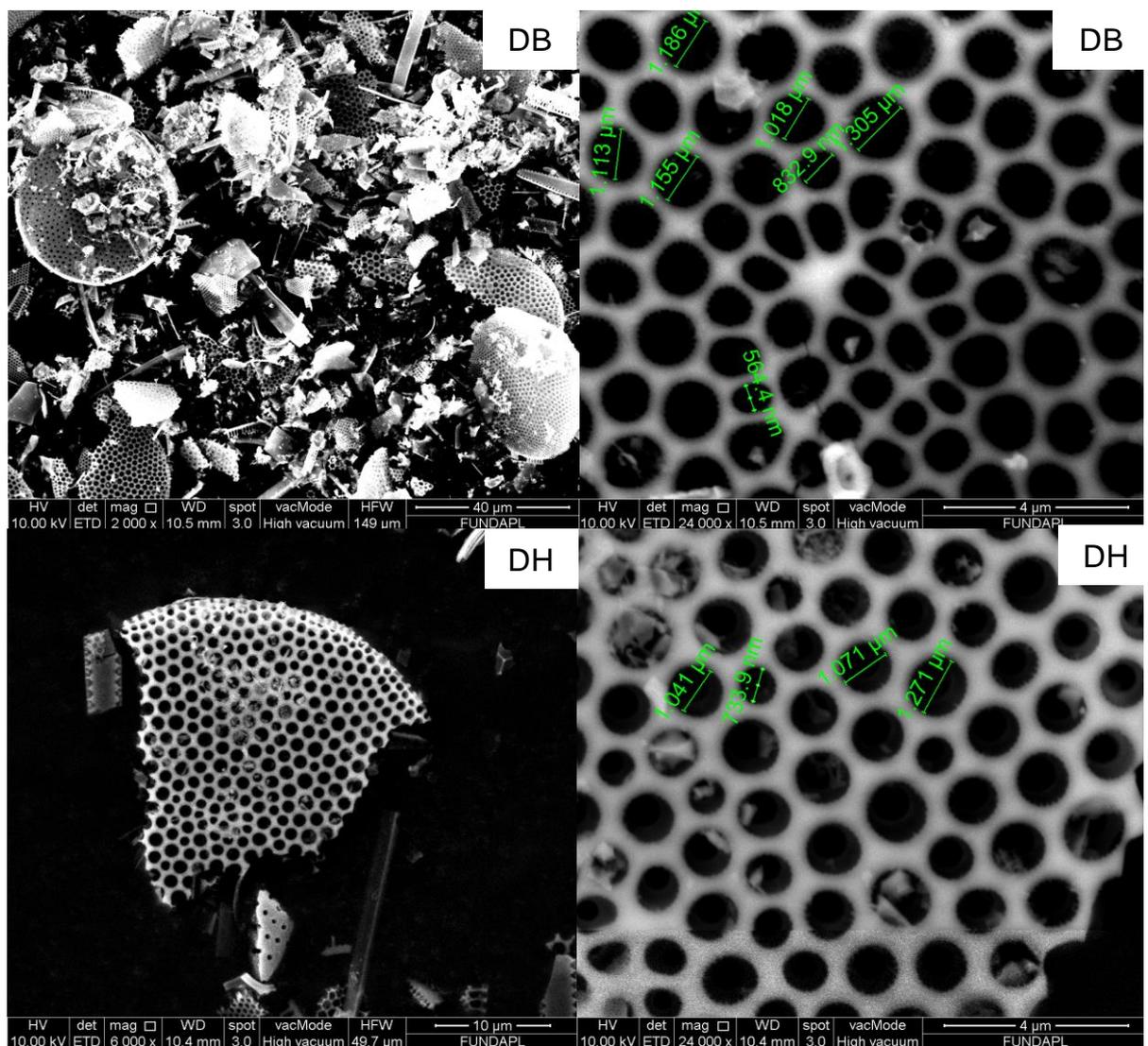


Figure 3.11 : MEB de la DB et de la DH

En outre, il ressort clairement de la figure la disparition d'un voile opaque (tâches blanchâtres) de la surface de la DB après prétraitement, due probablement à l'élimination des carbonates de calcium.

La Figure 3.12 permet de comparer les valeurs de ΔG^{AB} relatives à l'adsorption des sondes sur les poudres DB et DH. Les résultats obtenus conduisent aux observations suivantes, à savoir que les valeurs de ΔG^{AB} sont assez élevées dans l'ensemble aussi bien avec les sondes acides de Lewis qu'avec les bases de Lewis ou les sondes aromatiques. Ceci montre que ces poudres peuvent interagir fortement avec des acides et des bases de Lewis et présentent donc un caractère amphotère, avec toutefois une prédominance acide.

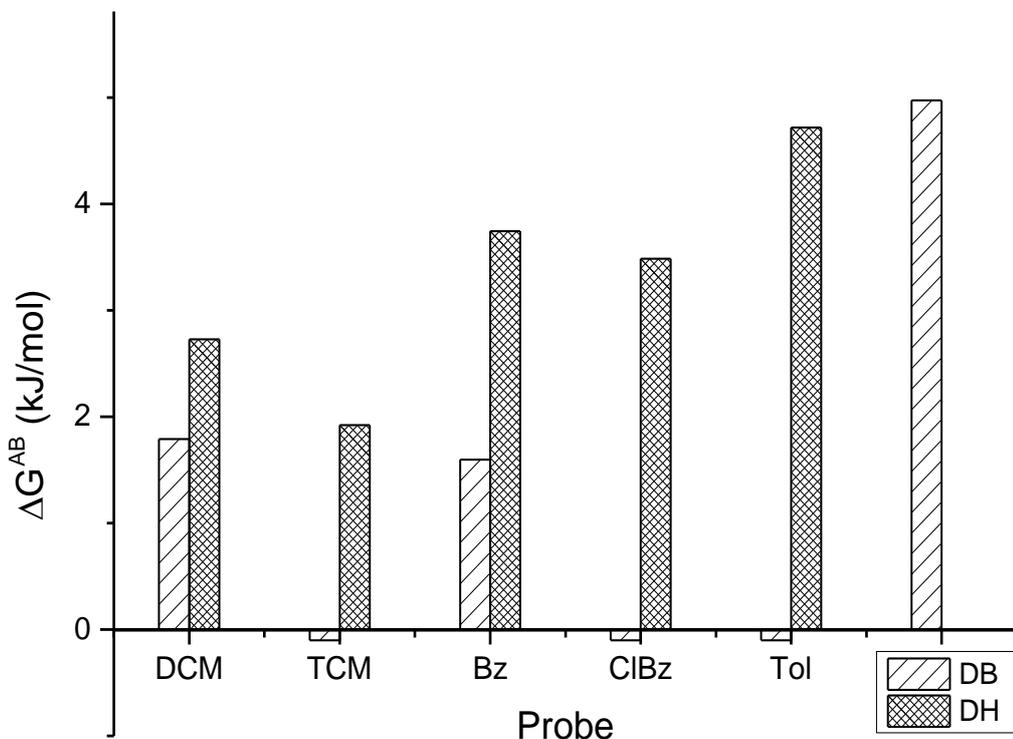


Figure 3.12 : Comparaison des paramètres ΔG^{AB} obtenus pour les sondes spécifiques adsorbées sur la DB et la DH

En comparant les valeurs de ΔG^{AB} obtenus, on note une influence significative du lavage sur le comportement acido-basique des poudres de diatomite. En effet, le lavage conduit à une augmentation globale et importante des valeurs de ΔG^{AB} . Ce qui correspond à une accentuation du caractère acide et du caractère basique de la surface. Le résultat est cohérent avec l'hypothèse selon laquelle le lavage

élimine en partie la pollution d'origine organique et active ainsi la surface minérale [99].

3.1.4. Etude comparative

Cette partie, consacrée à l'étude comparative, vise à mieux cerner l'effet du traitement chimique sur la structure de la diatomite et de mieux comprendre le comportement thermodynamique de la surface du solide. A titre d'illustration et de comparaison, nous présentons dans ce qui suit les valeurs et les résultats obtenus par d'autres travaux de recherche réalisés sur un échantillon de la région du Sig, menée par Benkacem et al., [6]. Ce dernier a également effectué un prétraitement chimique de la surface de la diatomite en utilisant différentes concentrations d'acide nitrique (de 0,1 à 5 N).

L'étude des propriétés thermodynamiques de la DB et de DH révèle que les valeurs de la contribution dispersives γ_s^d de l'ordre de 165 et de 135,82 mJ m^{-2} sont élevées. Toutefois, elles sont comparables à celles trouvées par Benkacem et al., de l'ordre de 175 et de 142 mJ m^{-2} [6]. La forte valeur de γ_s^d indique la présence des sites de haute énergie de surface caractérisant ainsi morphologiquement une surface cristalline.

Par ailleurs, les valeurs de la contribution spécifique ΔG^{AB} de la DH pour les sondes acides CH_2Cl_2 et CH_3Cl_3 sont très faibles par rapport à celles trouvées par ce dernier ceci suggère que la surface de la DB et de la DH présente plus de sites acides que de sites basiques. Ceci est aussi confirmé par le caractère global de la surface révélant ainsi un caractère global acide de la diatomite

Après traitement à l'acide HCl 5N, l'analyse par DRX montre que les bandes d'absorption des carbonates de la silice amorphe disparaissent. Par contre, les bandes d'absorption correspondantes au quartz deviennent plus intenses à 21° et 27° (2θ). Ce résultat montre que l'attaque à l'acide ne semble donc pas affecter la structure de la diatomite. Ces observations sont confirmées par l'analyse IRTF qui ne montre aucun nouveau pic et la disparition de ceux des carbonates. De plus, l'analyse par XPS a révélé l'absence des oxydes minéraux après traitement à l'exception des traces d'aluminium Al_{2P} de 0,35 %.

On constate alors que le traitement à l'acide a conduit à une purification de la diatomite brute [6], d'après les différentes analyses réalisées. En outre, Aohiruk et al., [38] a présenté des résultats similaires en traitant une diatomite de Lampang (Thaïlande) avec de l'acide sulfurique 6N, pendant 24h.

Quant à la surface spécifique de la DB de $22 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ chute après traitement est atteint la valeur de $5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Ceci est observé avec les fibres avant et après traitement alcalin [59]. Ce qui n'est pas le cas de la diatomite traitée à l'acide nitrique, où la surface spécifique augmente après traitement [6].

D'après la littérature, pour la diatomite de type B. la diatomite lavée à HCl possède des similitudes plus marquée par rapport à celle lavée à l'acide nitrique, pour des concentrations similaires.

3.2. Caractérisation des phases stationnaires

3.2.1. Caractérisation par la chromatographie en phase gazeuse inverse

a) Paramètres de rétention

Les volumes nets de rétention pour les n-alcanes et les sondes spécifiques ont également été déterminés sur la diatomite prétraitée imprégnée (DHP, DHS) et greffée (DHC). Ceci a permis d'estimer $RT \ln V_N$, dont les valeurs sont données dans le Tableau 3.9 à 45 et 90 °C. Les valeurs de l'CGI concernant la DHS et de la DHC ont été estimées dans un précédent travail de DAOUI BAHAR [100].

Il apparait du Tableau que les valeurs des énergies libres d'adsorption diminuent avec l'augmentation de la température pour toutes les poudres de diatomite. Des observations similaires ont été rapportées par Parveen kumar et al., [16 ; 61] et Sudharshan Reddy et al., [56].

Tableau 3.9 : Energie libre d'adsorption $-\Delta G^0$ des sondes non-spécifiques et spécifiques de la DHP, la DHS et la DHC [100]

Sondes non-spécifiques				
Matériaux	n-C5	n-C6	n-C7	n-C8
45 °C				
DHP2	4,982	7,284	9,587	-
DHP5	4,381	5,996	8,02	8,142
DHAP	5,137	7,231	9,326	8,803
DHS2	3,425	5,643	7,86	-
DHS5	3,538	5,955	8,372	-
DHC₁₈	5,636	8,327	11,02	-
DHC₂₂	6,573	9,212	11,849	-
90 °C				
DH	1,695	6,427	11,162	-
DHP2	4,562	6,238	6,979	8,712
DHP5	1,497	1,785	5,531	5,609
DHAP	2,2	2,339	6,201	6,003
DHS2	0,489	2,109	3,841	5,701
DHS5	3,203	4,747	6,488	8,24
DHC₁₈	3,77	5,298	6,958	8,859
DHC₂₂	3,487	5,066	6,877	8,737

Sondes spécifiques							
Matériaux	DCM	TCM	Ben	CB	Tol	THF	DXN
45 °C							
DHP2	7,328	9,033	10,577	-	-	-	-
DHP5	8,122	8,162	8,142	8,122	8,142	8,142	8,162
DHAP	8,98	9,924	8,717	8,838	8,852	8,598	8,613
DHS2	7,386	7,614	-	-	-	-	-
DHS5	7,283	8,217	10,329	-	-	-	-
DHC₁₈	8,998	10,097	11,941	-	-	-	-
DHC₂₂	9,628	10,749	11,44	-	-	-	-
90 °C							
DH	5,999	7,23	10,984	11,742	12,857	-	-
DHP2	5,883	6,775	7,678	10,325	10,508	-	-
DHP5	5,685	5,76	5,685	5,609	5,685	5,609	5,685
DHAP	6,003	6,595	6,661	5,962	6,003	5,878	5,921
DHS2	6,497	7,836	11,508	16,574	16,76	-	-
DHS5	5,971	6,717	7,878	10,832	10,182	-	-
DHC₁₈	5,826	6,836	8,196	9,124	10,678	-	-
DHC₂₂	5,045	5,727	6,835	10,177	10,371	-	-

b) Contribution non-spécifique

La Figure 3.13 représente la variation de $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone nC , pour tous les matériaux traités à 45 et 90 °C. Nous observons un excellent ajustement des données expérimentales, affichant des valeurs élevées de r^2 ajusté (proche de l'unité), à l'exception de DHP 5 et de la DHAP.

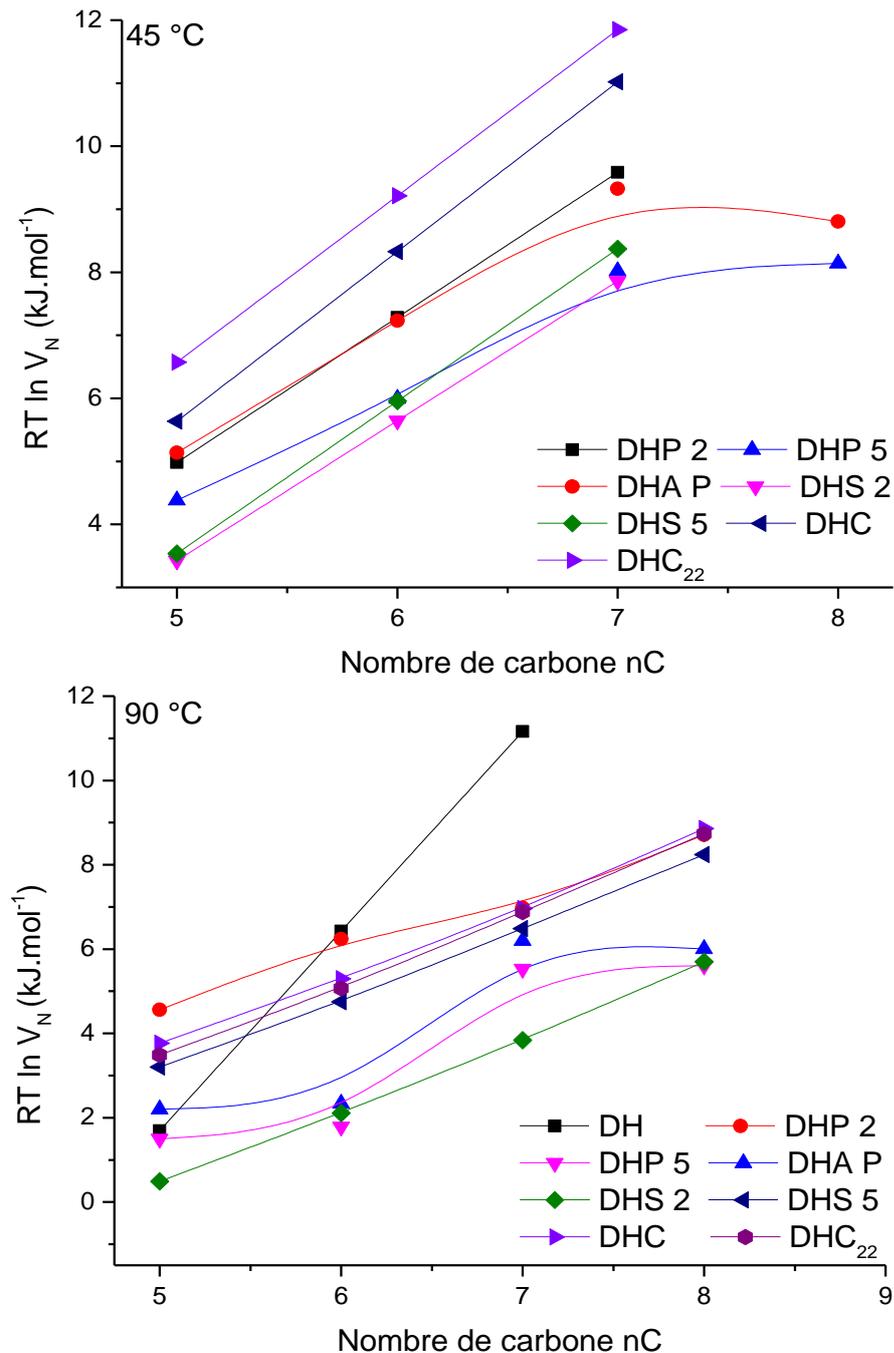


Figure 3.13 : variation de $RT \ln V_N$ en fonction du nombre d'atomes de carbone nC pour les différentes phases stationnaires

Ceci montre que les n-alcanes s'orientent parallèlement à la surface des poudres, excepté pour la DHP 5 et la DHA P. En effet, nous remarquons une forme polynomiale, avec des r^2 égale à 0,872 - 0,710 et 0,752 - 0,689 à 45 et 90 °C, respectivement. Par conséquent, nous n'assistons plus à des interactions acido-basiques, mais plutôt à une dissolution ou une diffusion des sondes dans le polymère.

L'examen du Tableau 3.10, donnant les valeurs de ΔG^{CH_2} de la DHP, DHS et DHC, révèlent que celles de la DH et celles des diatomites modifiées par imprégnation ou greffage passent de 4,7 à 1,3 mJ m⁻² à 90 °C et de 2,3 à 1,30 mJ m⁻² à 45 °C. Ces résultats montrent bien qu'après revêtement de la diatomite l'énergie de surface baisse d'une façon considérable. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour les matériaux à basse énergie de surface (entre 3 – 5 mJ m⁻²) tels que le PMMA [101], la silice greffée par des α -w diols [102] et le bois [103].

Tableau 3.10 : Energie libre d'adsorption d'un groupe méthylène ΔG^{CH_2} et contribution dispersives de l'énergie libre de surface γ_s^d pour les différents supports étudiés

Sonde	45 °C		90 °C	
	$\Delta G^{CH_2}_a$	γ_s^d	$\Delta G^{CH_2}_a$	γ_s^d
DH	-	-	4,734	135,820
DHP2	2,303	29,683	1,319	10,548
DHP5	1,331	9,915	1,608	15,678
DHA P	1,309	9,598	1,527	14,136
DHS2	2,218	27,532	1,737	18,285
DHS5	2,417	32,709	1,685	17,215
DHC ₁₈	2,692	40,575	1,693	17,368
DHC ₂₂	2,638	38,964	1,756	18,694

Les propriétés dispersives γ_s^d sont également déterminées et illustrées dans le Tableau 3.10. Après imprégnation et greffage, la contribution dispersive γ_s^d diminue fortement, ce qui est en accord avec les travaux de Papirer et ses collaborateurs [104] et qui pourrait se justifier par une surface plus homogène, formée de revêtement ou de greffons de nature organique à côté des sites Si-OH. Les matériaux organiques ont en général une tension de surface beaucoup plus faible que les solides minéraux. Par ailleurs, le taux de greffage, déterminé à partir

de l'Eq. 2.1, est de l'ordre de 23 % qui est un taux relativement important au regard de taux de greffage idéal de 31 %.

c) Contribution spécifique

La contribution spécifique, à savoir ΔG^{AB} , a été ici aussi déterminée selon la méthode de Sawyer et Brookman, tel que décrites précédemment. La représentation de $RT \ln V_N$ en fonction de la Température d'ébullition est donnée dans la Figure 3.14. Ces dernières sont consignées dans le Tableau 3.11.

Tableau 3.11 : Composante spécifique de l'énergie libre de surface ΔG^{AB} pour les sondes non-spécifiques et spécifiques pour les différentes phases stationnaires étudiées à 45 et 90 °C [100]

Sonde	DCM	TCM	Ben	CB	Tol	THF	DXN
45 °C							
DHP2	2,026	2,270	2,354	-	-	-	-
DHP5	3,345	2,497	1,588	- 0,698	0,255	2,166	0,719
DHAP	3,200	3,261	1,173	-0,954	-0,014	1,628	0,188
DHS2	3,648	2,474	-	-	-	-	-
DHS5	3,404	2,808	3,386	-	-	-	-
DHC₁₈	2,983	2,378	2,515	-	-	-	-
DHC₂₂	2,684	2,135	1,157	-	-	-	-
90 °C							
DH	3,616	1,867	2,612	-4,205	0,013	-	-
DHP2	1,089	1,106	1,135	1,552	2,652	-	-
DHP5	4,295	3,310	2,174	-0,606	0,584	2,7879	1,1140
DHAP	3,923	3,507	2,566	-0,701	0,397	2,428	0,819
DHS2	5,856	6,046	8,565	10,698	12,088	-	-
DHS5	2,630	2,262	2,308	2,420	2,940	-	-
DHC₁₈	1,942	1,834	2,075	0,153	2,877	-	-
DHC₂₂	1,430	0,952	0,899	1,280	2,690	-	-

Dans le cas des diatomites modifiées, les marqueurs des sondes acides, basiques et amphotères s'écartent d'une manière significative de la droite de référence des interactions dispersives. Ceci montre le caractère à la fois acide et basique des poudres de diatomites.

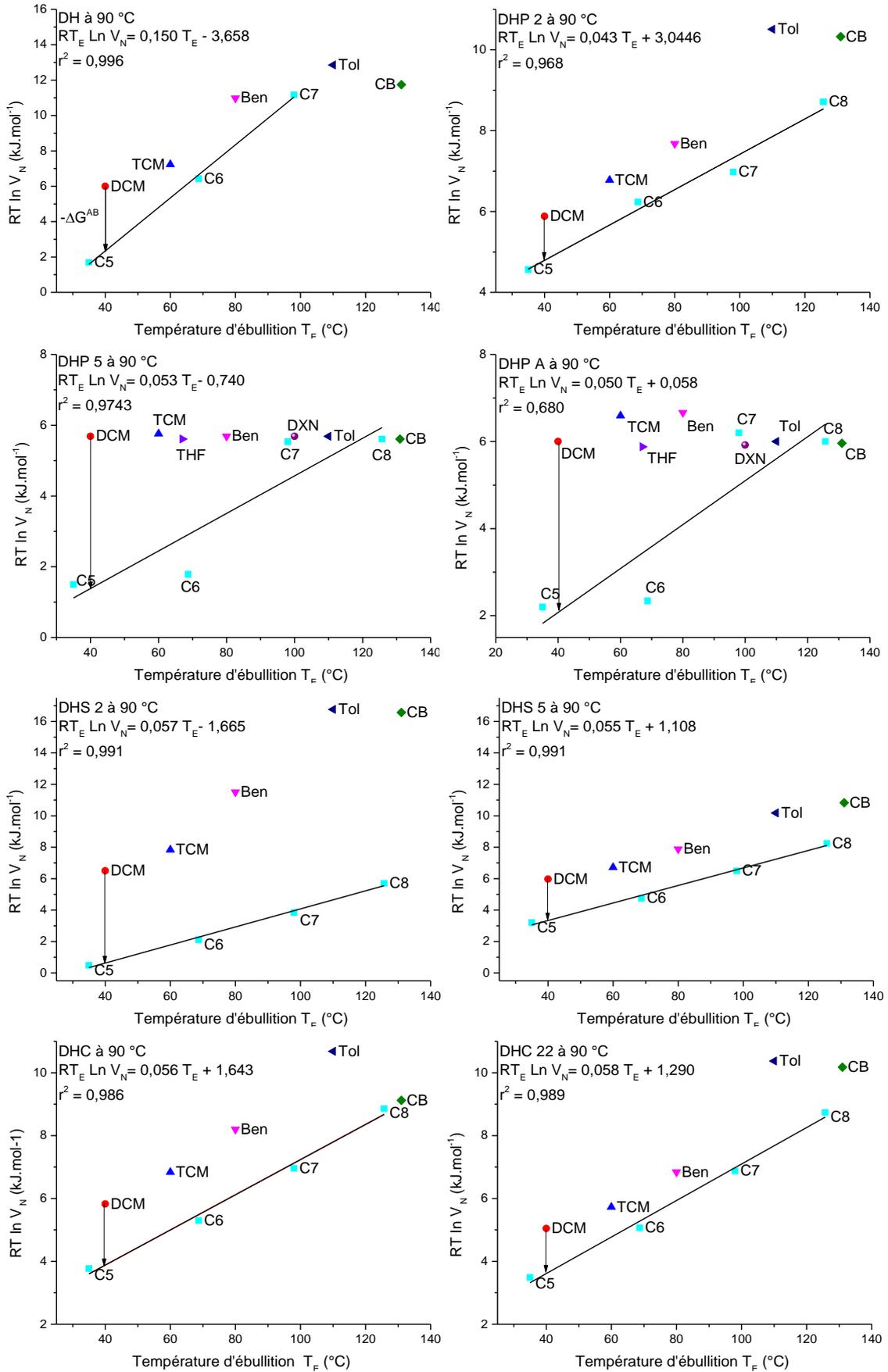


Figure 3.14 : Variation de $RT \ln V_N$ en fonction de la Température d'ébullition pour toutes les poudres de diatomite à 90 °C

Par ailleurs, la densité des sites OH devenue plus faible avec l'augmentation de la température engendre une augmentation des interactions, ce qui en résulte une valeur plus élevée de ΔG^{AB} dans le cas de la DH. Ce même comportement est observé pour la DHS 2. Dans le cas de la DHS 5, la DHC₁₈ ainsi que de la DHC₂₂, la valeur de ΔG^{AB} diminue avec l'augmentation de la température caractérisant ainsi une surface plus homogène et donc moins réactive.

En ce qui concerne la DHP, les valeurs de ΔG^{AB} augmentent avec le taux d'imprégnation et donc avec la basicité du matériau. Dans le cas de la DHP 5, les sites acides ayant fortement diminués, nous n'assistons plus à une adsorption irréversible mais plutôt à une faible interaction d'ordre acido-basique ou alors à une dissolution des sondes dans les polymères. Le même phénomène a été observé pour la DHA P avec ΔG^{AB} de 0,188 kJ mol⁻¹.

Concernant la DHP 2, on observe de la Figure 3.13 la linéarité de la droite des n-alcanes aux deux températures. D'après Giddings (en 1962) sur les supports de diatomites, l'ensemble de la surface est recouverte d'une couche uniforme pour des taux d'imprégnation de 0,01 à 2 %. A des taux d'imprégnation de 25 %, 2 à 4 % de liquide sont sous forme de film et 12 % remplissent les pores. Ainsi, la totalité de la surface du support de nos échantillons devrait être recouverte de polymère, même pour des taux d'imprégnation de 2 %. Cependant, l'épaisseur du film n'est certainement pas homogène.

A 45 °C, les valeurs de ΔG^{AB} varient entre 1,157 – 3,648 kJ mol⁻¹ pour toutes les sondes ayant un caractère acide-base déterminé, à l'exception du chlorobenzène et du toluène dont la valeur est < 1 kJ mol⁻¹. Ceci s'explique par le caractère apolaire de ces sondes et leur très faible acidité de Lewis [80, 89 thèse caroline]. Quant à la variation de ΔG^{AB} du Benzène, elle est proche de celle des sondes acides. En effet, il est connu que les aromatiques s'adsorbent plus fortement sur la silice du fait de la polarisation des $e^- \pi$ sous l'influence des silanols. Quant aux sondes basiques telles que le THF et le DXN, elles s'adsorbent irréversiblement sur les sites acides de la diatomite. En outre, la faible valeur de ΔG^{AB} de 0,719 kJ mol⁻¹ pour DXN (base pure) s'explique par la faible interaction avec DHP 5 (Base).

Par ailleurs, la variation de $RT \ln V_N$ en fonction de la Température (d'ébullition Figure 3.14) permet également l'estimation de la rugosité de la surface des différentes poudres. Pour cela, on a recours à la droite des cyclo aromatiques benzène et toluène dans les graphes. Toutes celles se trouvant au-dessus de celles des n-alcanes traduisent une bonne accessibilité des sondes encombrées stériquement. A titre d'exemple, le graphe de la DH à 90 °C est donné dans la Figure 3.15, représentant l'interaction des cyclo-aromatiques. Ainsi, la surface de la DH est morphologiquement accessible aux molécules stériquement encombrées (lisse et plane). Nous observons la même tendance pour tous les matériaux examinés. Ce qui suggère que la surface est morphologiquement homogène après imprégnation ou/ et greffage. Seule la diatomite brute montre une mauvaise accessibilité.

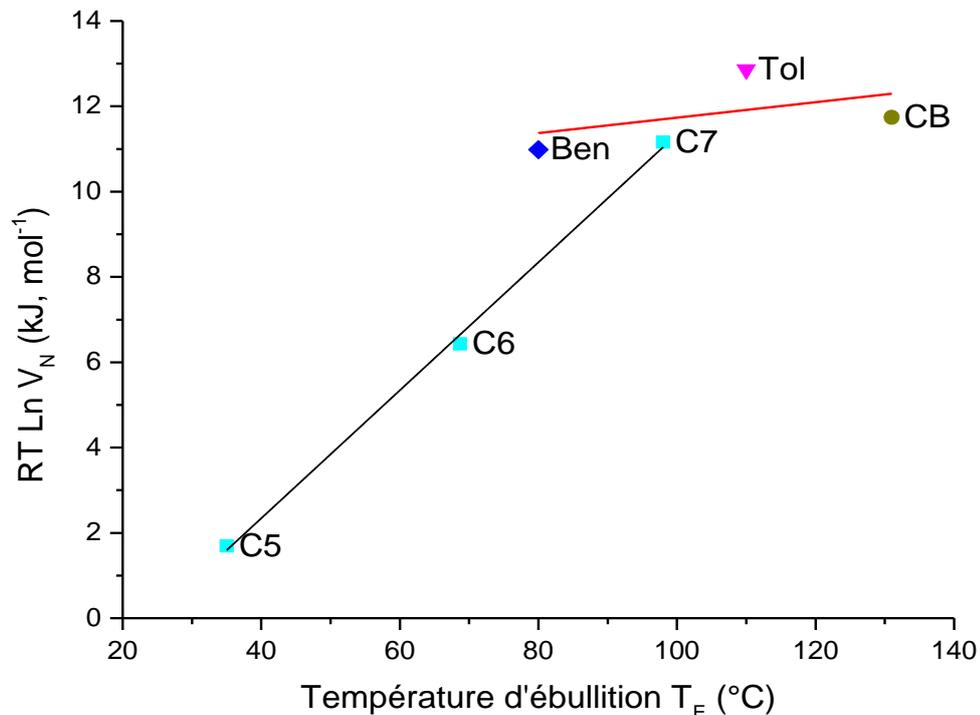


Figure 3.15 : Interactions des cyclo-aromatiques sur la DH à 90 °C

d) Paramètres acido-basique

Les paramètres acido-basiques sont évalués à partir de la relation de Saint Flour et Papirer donnée précédemment, en utilisant les nombres donneurs et accepteurs de Gutmann. La Figure 3.16 représente $\frac{\Delta G^{AB}}{AN^*}$ en fonction de $\frac{DN}{AN^*}$, où nous remarquons que les tracés génèrent des droites linéaires, comme dans le cas de DH à 90 °C.

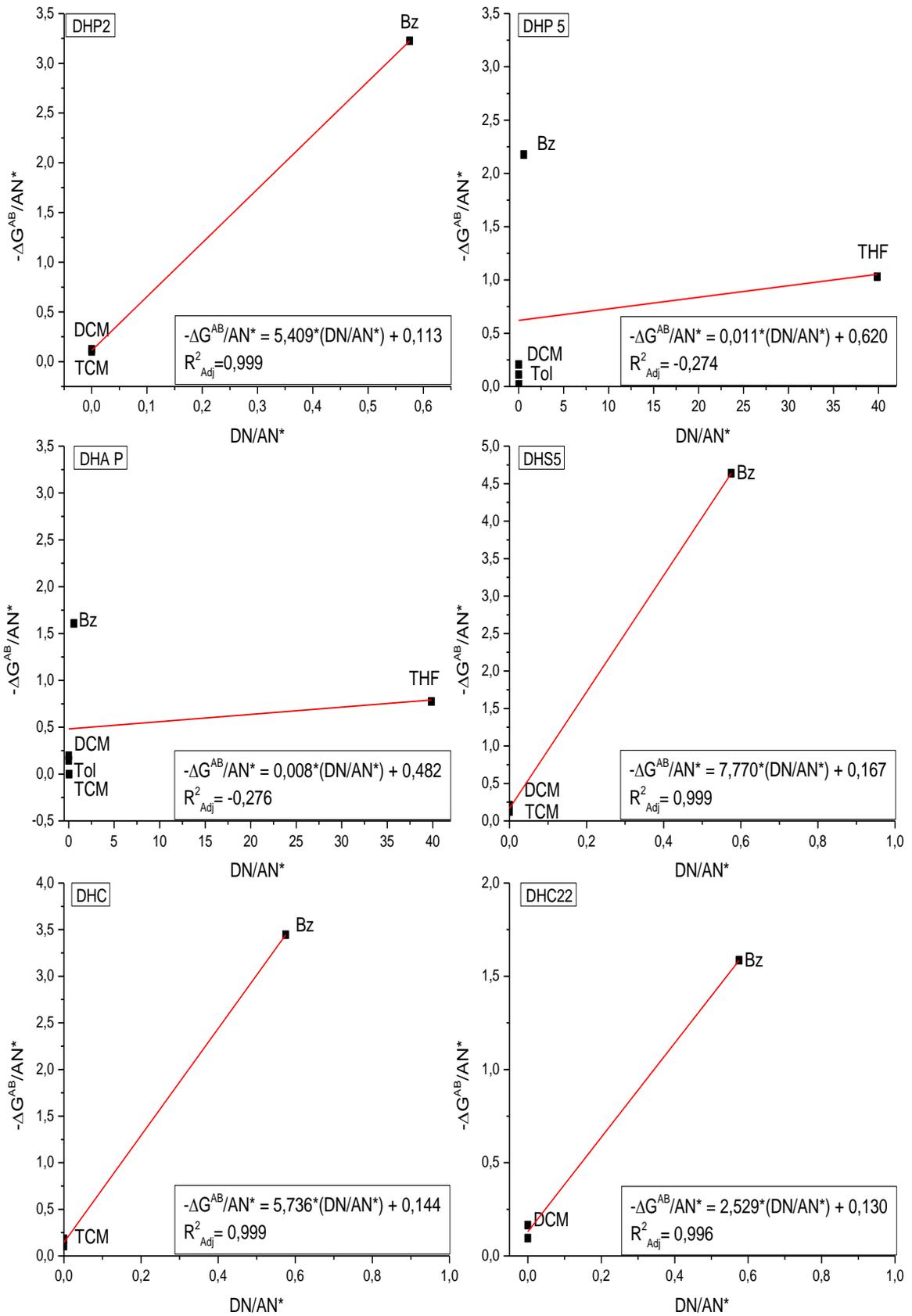


Figure 3.16 : Variation de $\frac{\Delta G^{AB}}{AN^*}$ en fonction de $\frac{DN}{AN^*}$ pour les différentes phases stationnaires à 90 °C

Les valeurs K_A et K_D obtenues, consignées dans le Tableau 3.12 montrent clairement que la constante K_A est supérieure à celle de K_D . Ces résultats indiquent une acidité plus grande pour la plupart des poudres de diatomites examinées. Cette méthode permet en fait d'avoir qu'une acido-basicité relative, puisque ces dernières dépendent de l'échelle choisie pour caractériser les sondes. Etant donnée, le caractère amphotère de toutes les poudres de diatomites modifiées, il est judicieux d'utiliser le rapport K_D/K_A , représentant le caractère global de la surface [57 ; 75]. Ce dernier a été estimé pour chaque poudre de diatomites. Par ailleurs, plus ce rapport est grand, plus la basicité de la surface est importante.

Tableau 3.12 : Paramètres acido-basique de Lewis et caractère global des différentes phases stationnaires [100]

Sonde	K_A	K_D	$K_D/K_A * 100$	R^2
45 °C				
DHP 2	5,409	0,113	2,089	0,999
DHP 5	0,011	0,620	5714	-0,274
DHA P	0,008	0,482	6221	-0,275
DHS 2	-	-	-	-
DHS 5	7,770	0,167	2,149	0,999
DHC ₁₈	5,736	0,144	2,510	0,999
DHC ₂₂	2,529	0,130	5,140	0,996
90 °C				
DH	6,120	0,044	0,719	0,985
DHP 2	2,572	0,076	2,955	0,999
DHP 5	0,013	0,849	6683	-0,289
DHA P	0,006	0,976	17545	-0,327
DHS 2	19,860	0,301	1,516	0,999
DHS 5	5,307	0,106	1,992	0,999
DHC ₁₈	4,783	0,089	1,850	0,999
DHC ₂₂	1,992	0,087	4,367	0,993

Les résultats suggèrent alors que les poudres de diatomites DHS et DHC contiennent des sites majoritairement acides, probablement due à la présence des sites -OH à la surface de la diatomite même après lavage. Quant à la surface des poudres DHP et DHA P elle se révèle être très basique, en raison du caractère basique du polyéthylène glycol 20 M.

Par ailleurs, il est connu qu'un matériau, possédant des valeurs élevées de γ_s^d , a des sites de haute énergie de surface. Ces derniers sont des sites acides [100].

Une approche semi-quantitative existe qui permet de relier γ_s^d au caractère global, représentée par la Figure 3.17.

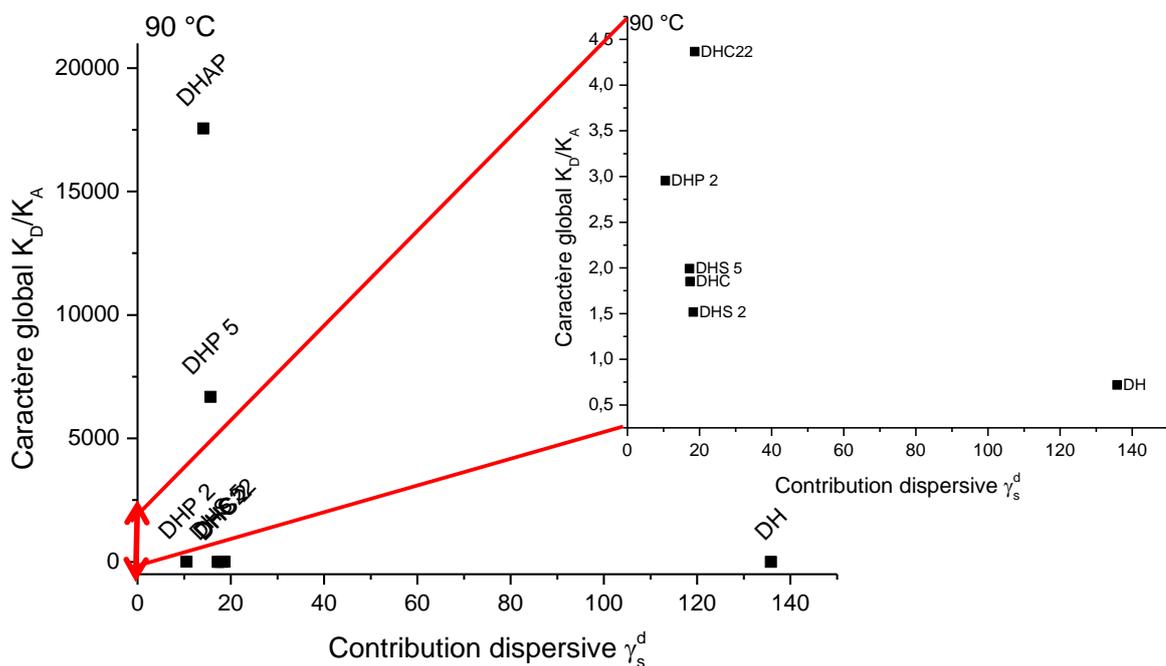


Figure 3.17 : Caractère global en fonction de la contribution dispersive de surface

Il ressort que l'acidité relative décroît quand γ_s^d décroît. Ceci suggère que les sites de plus haute énergie de surface sont des sites acides. Par conséquent, s'ils sont occupés, on détecte une diminution de γ_s^d .

e) Etude comparative

L'énergie libre d'adsorption des sondes spécifiques et non-spécifiques ΔG^0 , ainsi que la contribution non spécifique γ_s^d des poudres de diatomites imprégnées et/ou greffées évoluent dans le sens inverse de la température, selon les deux méthodes Schultz et Dorris-Gray [16 ; 56 ; 61 ; 75].

Les résultats déterminés pour la DHS, DHC₁₈ et DHC₂₂ sont respectivement : 32,73, 40,60 et 38,8 mJ m⁻² à la température 45 °C sont comparables à ceux trouvés pour les fibres de jute de 38,9 mJ m⁻² à 25 °C [60].

En général, l'énergie libre d'adsorption des sondes spécifiques augmentent avec l'évolution de la température avec les méthodes utilisées à savoir, Saint Flour et Papirer et Sawyer et Brokmann [75]. En ce qui nous concerne, ΔG^{AB}

évolue dans le même sens à l'exception de la DHC₁₈, DHS 2, DHS 5 et DHP 2 où on remarque une diminution des interactions avec les sondes acides dûe probablement à la présence de plus de sites acides (les silanols : OH). Les sondes basiques étant adsorbées irréversiblement.

Les sondes spécifiques se trouvent au-dessus de la droite de référence des n-alcanes pour toutes les poudres de diatomites. Ceci suggère que les sondes acides et les sondes basiques interagissent avec la surface, selon la méthode de Brookman-Sawyer. Ce qui n'est pas le cas pour l'étude de l'Amberlite XAD-4 où la méthode de Schultz et celle de Papirer n'était pas appropriées, par contre celle de DON et al., a bien évalué ΔG^{AB} [56]. Cependant, la méthode de Schultz a été utilisée avec succès pour les fibres naturelles et pour la composite cellulose d'acétate propionate et Efavirenz [15 ; 16].

La détermination du caractère global indique une surface amphotère avec une prédominance acide pour toutes les poudres de diatomites à l'exception de la DHP, en raison de son revêtement avec le PEG 20M, très basique. L'utilisation du polymère PEG 20M, qui est moins polaire que le PEG 400 utilisé dans nos travaux de recherche antérieurs nous mène à faire les observations suivantes :

- Les valeurs de la contribution dispersives à 90 °C pour les matériaux DHP 2 et 5 sont respectivement de 10, 548 et 15,678 mJ m⁻², cette augmentation de la tension de surface se traduit par une moins bonne mouillabilité à la surface de la DH.
- A la température de 45 °C par contre, on observe un bon recouvrement. En revanche, l'utilisation du PEG 400 se traduit par une mauvaise adhérence.

Pour obtenir un meilleur recouvrement de la surface de la diatomite, nous avons eu recours à l'utilisation d'agents de couplage organique qui permettent de former un pont chimique entre la diatomite et la matrice (polymère). Ces derniers disposent dans leur structure moléculaire des groupes bi ou multifonctionnels qui interagissent d'une part avec la silice et d'autre part avec la matrice pour former des liaisons covalentes ou hydrogènes.

Le matériau DHA P a subi une imprégnation par un acide aminé (glycine). Ce dernier voit sa tension de surface à 90 °C diminuée, mais reste insuffisante pour l'obtention d'une bonne mouillabilité.

La substitution des groupements OH par les alkyles rend la surface de la diatomite hydrophobe. L'imprégnation par le docosane qui est une paraffine normale à longue chaîne C₂₂, accentue cette hydrophobicité entraînant une diminution de la contribution dispersive 45 °C traduisant ainsi un bon recouvrement par ces longues chaînes. Cette diminution n'étant pas significative mais peut rendre compte de l'acidité de la surface vis-à-vis de la sonde chlorobenzène qui n'était pas absorbé sur DHC₁₈.

3.2.2. Caractérisation par la spectroscopie photoélectron X

La Figure 3.18, représentant les spectres à haute résolution du signal C1s de la DHP et de la DHS, permet de constater les attributions des signaux centrés à 286 – 286,5 eV et 288,5 – 289 eV. Ces dernières sont décalées d'environ 1 à 1,5 eV par rapport à celles connues dans la littérature pour des groupes C-H et C-O, connus sous le nom de « déplacement β ». Ainsi, de tels déplacements chimiques sont dus à l'électronégativité du groupe fonctionnel et non pas à l'électronégativité de l'atome le plus proche voisin [106].

La composition chimique de surface des matériaux DHP, DHS, DHC, représentée dans la Figure 3.19 telles qu'obtenues à partir des spectres XPS [100], sont volontairement limitées aux principaux éléments détectés. Ces éléments sont très comparables à ceux trouvés précédemment en surface de la DB et de la DH. La nature des éléments trouvés en surface est également cohérente avec les formules théoriques des composés massiques.

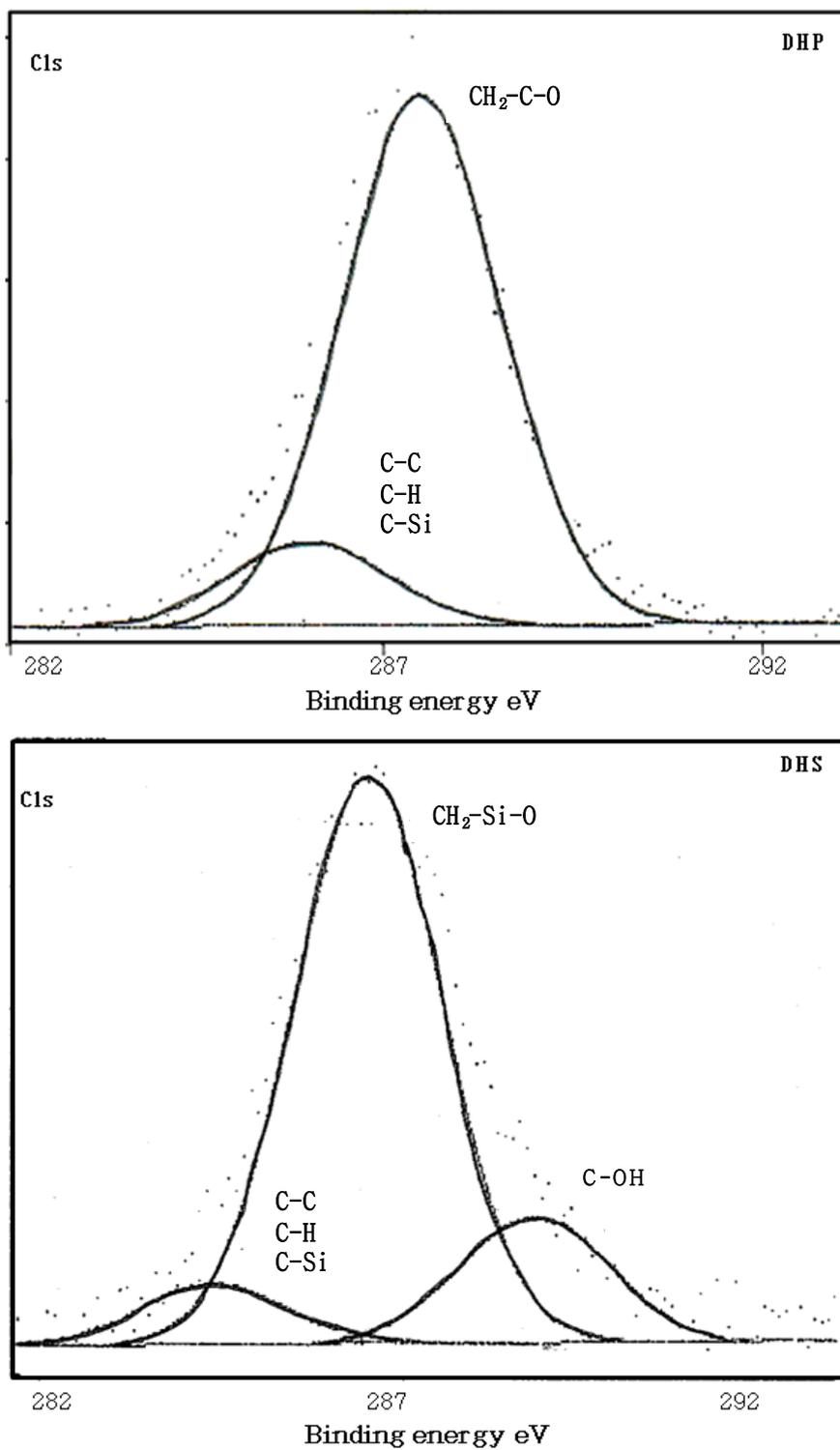


Figure 3.18: Spectre XPS à haute résolution de C1s de la DHP et de la DHS

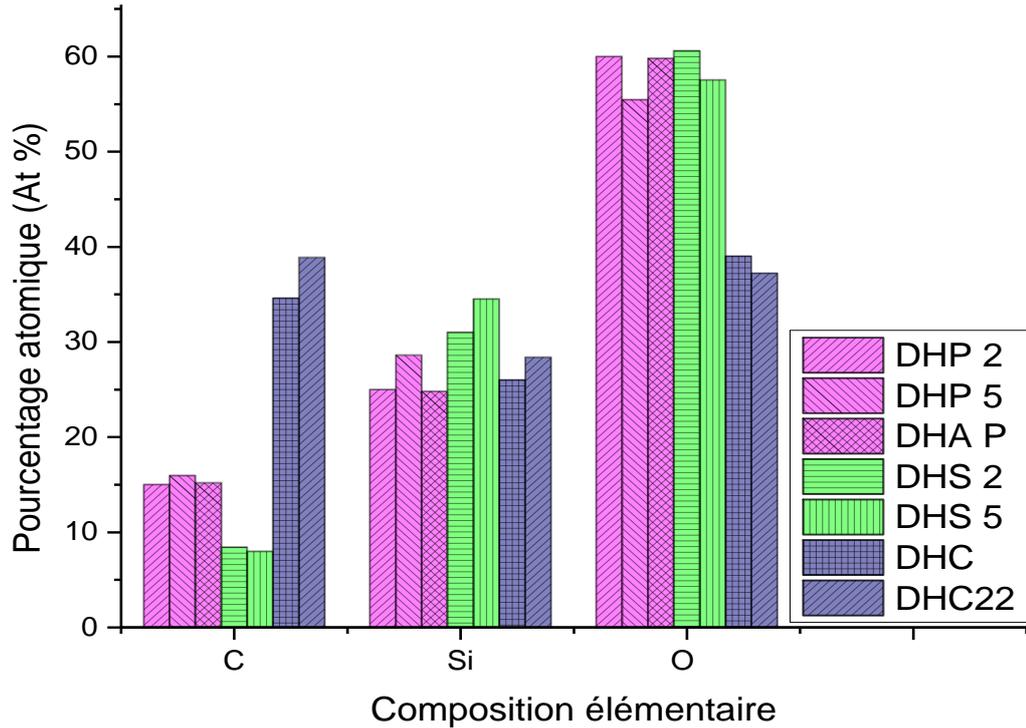


Figure 3.19 : Composition élémentaire de la surface de DHP, DHS et DHC

Comme on pouvait s'y attendre la teneur en carbone augmente avec la quantité de matière organique déposée à la surface des échantillons. Cette tendance est confirmée par les valeurs obtenues par l'analyse élémentaire de surface et est consignée dans le Tableau 3.13.

Tableau 3.13 : Analyse élémentaire des différentes phases stationnaires [100]

Composition élémentaire (At %) (XPS)					
Eléments	C	O	Si	H	N
DH	4,9,	59,94	34,40	-	-
DHP	15,00	60,00	25,00	-	-
DHA P	15,20	59,80	24,80	-	1,09
DHS*	8,40	60,60	31,00	-	-
DHC₁₈*	34,60	39,00	26,00	-	-
DHC₂₂	35,10	25,50	38,90	-	-
Analyse élémentaire (At %) (Fluorescence X)					
Eléments	C	O	Si	H	N
DH	-	47,20	42,98	-	-
DHP	1,35	-	42,87	0,85	-
DHA P	1,31	-	42,83	0,81	-
DHS*	1,11	-	43,48	0,87	-
DHC₁₈*	2,39	-	42,71	1,00	-
DHC₂₂	2,41	-	42,59	1,19	-

* [95]

De plus, on observe une diminution de la teneur en oxygène et en silicium qui est attribuée au masquage des éléments de la surface minérale par le dépôt organique. Néanmoins, le taux de silicium reste constant concernant la DHS dû probablement à l'imprégnation par le SE30, un polymère constitué en partie de silice.

Afin de conforter les résultats obtenus par différentes méthodes microscopiques et spectroscopiques pour identifier la surface de la diatomite traitée, des analyses par MEB et IRTF ont été menées pour la DHP, la DHS et la DHC. L'objectif de l'observation par MEB est d'estimer la taille des particules, le diamètre et la forme des pores, ainsi que l'état de la surface avant et après recouvrement.

L'examen des spectres IRTF des différents matériaux étudiés révèle l'absence de changement de structure pour les poudres de diatomite imprégné. En effet, les matériaux imprégnés, à savoir la DHP et la DHS, présentent des pics caractéristiques d'une silice (Si-O et Si-O-Si) tels que la bande à 1105 cm^{-1} et les pics à 800 et 470 cm^{-1} . Quant aux pics à 1995 et 1641 cm^{-1} , ils sont assignés aux groupements OH.

Ces différents pics tous présents dans le spectre de la DH, toutefois l'intensité diffère d'un matériau à un autre. Comme dans la Figure 3.20, l'intensité des pics des groupements OH a augmenté dans le cas de la DHP en raison de la structure du monomère $\text{OH}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$ de la phase stationnaire PEG 20M. Pour ce qui est de la DHS, c'est l'intensité des pics Si-O qui augmente en raison du monomère $\text{O}-(\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O})_n-\text{Si}$ de la SE 30. Par conséquent l'absence de nouveaux pics et de déplacement des pics confirme l'absence de changement de structure et donc le phénomène physique de l'imprégnation.

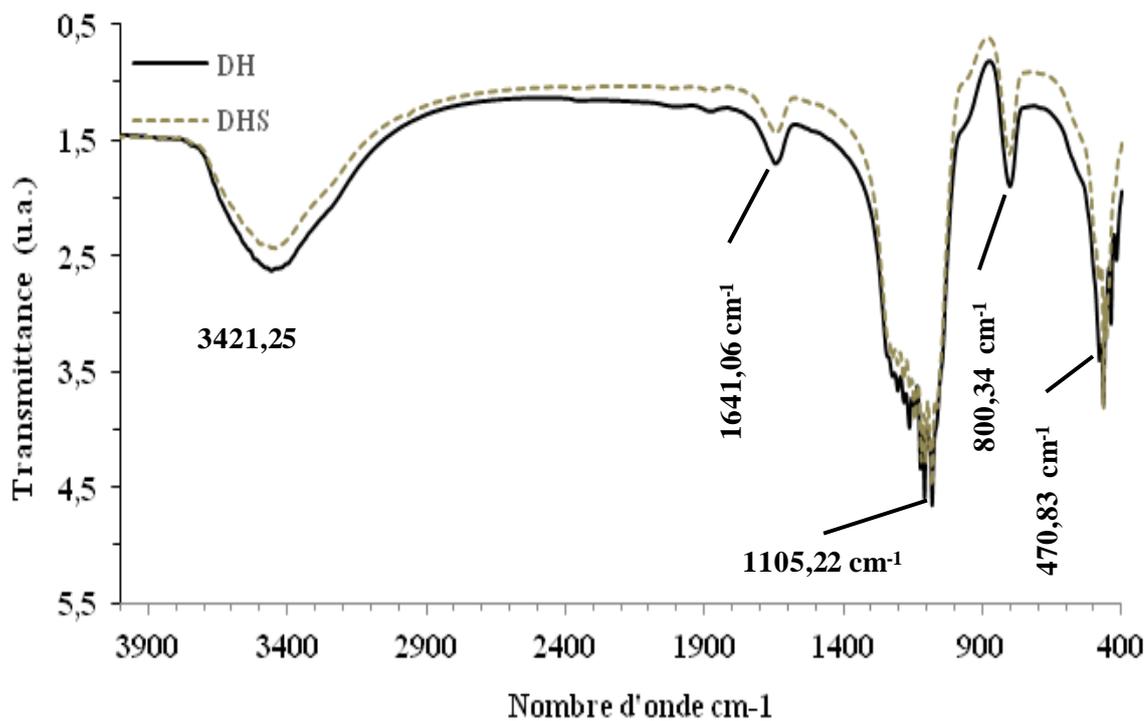
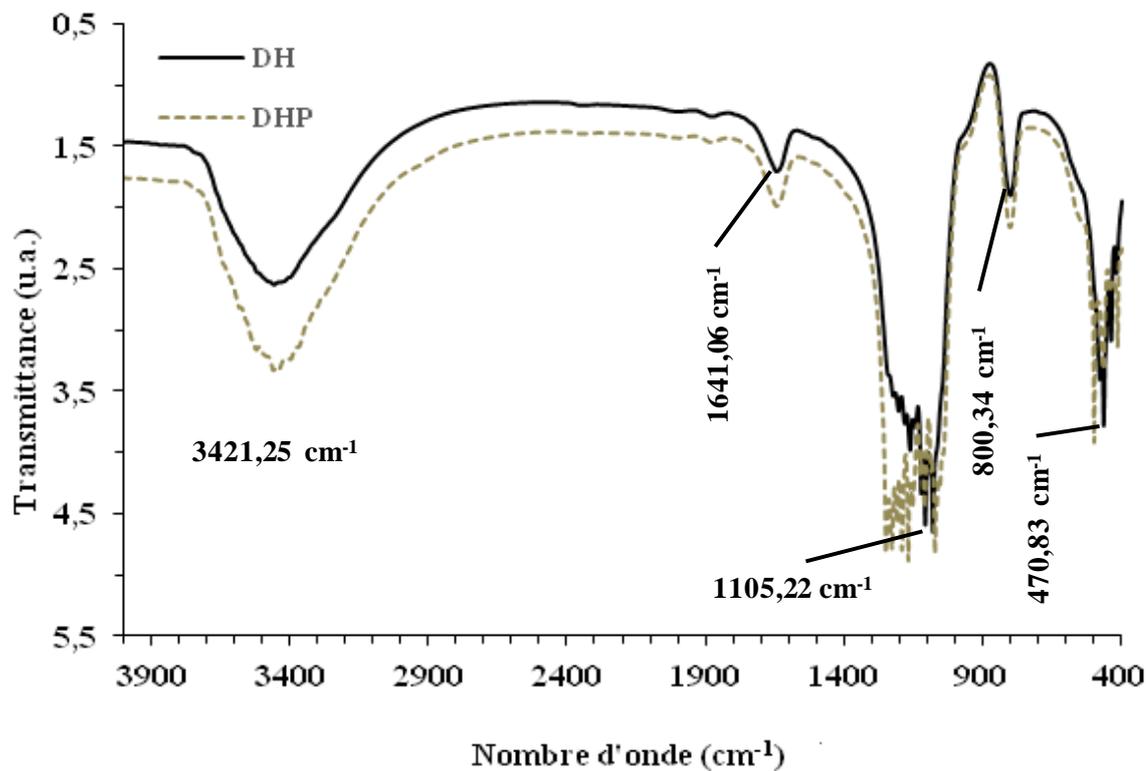


Figure 3.20 : Spectre IRTF de la DHP et de la DHS

Quant aux spectres IRTF de la DHC₁₈ et DHC₂₂, ils sont donnés en appendice. Le spectre de la DHC₁₈, Figure A1, révèle la présence d'un pic à 800 cm⁻¹, un pic

typique de l'élongation symétrique des liaisons Si-O-Si appartenant aux réseaux de la silice. Nous notons également la présence des bandes d'absorption à 1098 et 470 cm^{-1} correspondant à la liaison Si-O. Les Bandes d'absorption entre 1600 et 1900 cm^{-1} correspondent au groupement OH, avec un pic intense à 1640 cm^{-1} . Ces pics sont en adéquation avec les précédentes observations, à savoir la présence des pics caractéristique de la silice comme pour la DH. Les pics à 951 et 932 cm^{-1} , ils correspondent à la présence des carbonates résultant probablement des produits de la réaction de greffage.

Nous remarquons que le spectre de la DHC₂₂, Figure A2, présente les mêmes pics caractéristiques que ceux présent dans la DHC₁₈. Néanmoins, il y a absence de pic du groupement OH à 1877 cm^{-1} dû probablement à l'imprégnation qui masque les groupements hydrophile. Les groupements alkyles CH₂ et CH₃ générés par le greffage, correspondant respectivement aux pics 2921 et 2852 cm^{-1} , sont plus intenses en raison de l'imprégnation. Quant à la présence de pics d'absorption à 2341 et 2360 cm^{-1} , ils sont assignés aux carbonates qui sont probablement dû à une contamination lors du processus de greffage. Enfin tous les spectres IRTF présente une bande à 3500 du groupement OH de l'eau physisorbée.

Les images MEB, données dans la Figure 3.21, montre que quelque soit l'échantillon, la nature du polymère ou du greffage, qu'il ait subi une modification chimique hydrophobe ou une imprégnation, l'aspect du support reste le même après dépôt. Les images des différents dépôts révèlent une structure quasiment identique avec une surface très poreuse. Il semblerait également que la totalité de la surface du support soit recouverte

Par ailleurs, d'après l'image MEB de la DHP, nous observons que le diamètre des pores est compris entre 1 et 3 μm . Quant à la forme, elle est sphérique. On peut également remarquer la poly-dispersité en taille des particules, et ce pour tous les échantillons examinés.

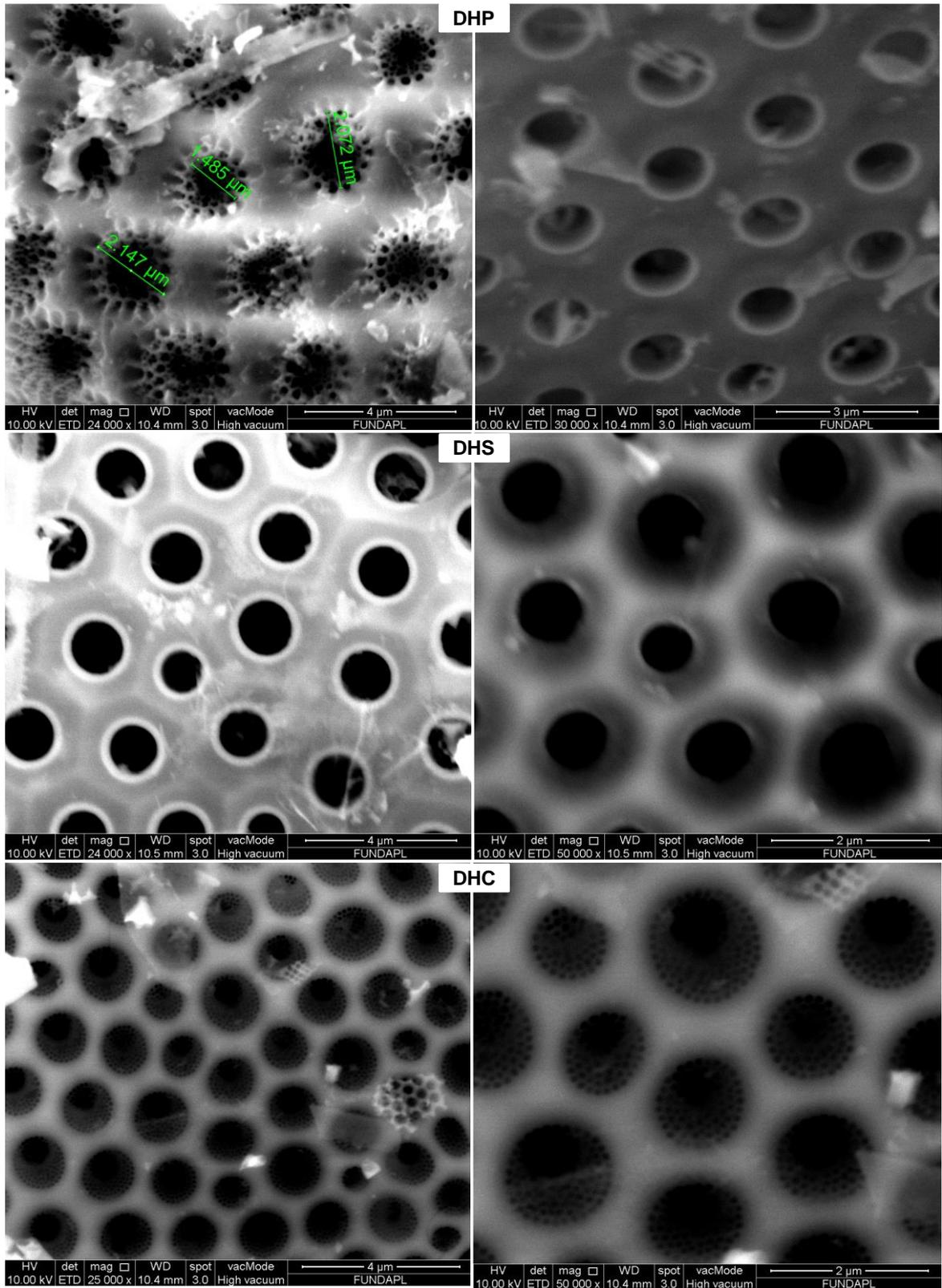


Figure 3.21 : images MEB de la DHP, la DHS et la DHC

3.2.3. Evaluation des propriétés de surface globales

Les valeurs des propriétés dispersives de l'énergie de surface γ_s^d des poudres de diatomites ont été déterminées à partir des résultats de l'CGI, en utilisant l'approche de Dorris et Gray [15 ; 61]. Ces valeurs diminuent notablement après greffage et/ou imprégnation des supports. Ce qui est en accord avec la littérature et qui pourrait s'expliquer par une bonne adhérence du polymère ou greffon à la surface de la diatomite. La valeur de γ_s^d augmente dans l'ordre :

A 90 °C : DHA P < DHP 5 < DHS 5 < DHC₁₈ < DHC₂₂

A 45 °C : DHA P < DHP 5 < DHS 5 < DHC₁₈ \approx DHC₂₂

Les valeurs des paramètres spécifiques ΔG^{AB} , caractérisant les interactions entre les différentes sondes spécifiques et la phase stationnaire, ont été déterminées en utilisant la méthode de Brokmann et Sawyer [14 ; 15 ; 79] (Figure 3.22). Il apparaît de la Figure, que toutes les sondes moléculaires spécifiques (les acides comme les bases de Lewis) interagissent fortement avec la phase stationnaire, comme le confirment les valeurs élevées de ΔG^{AB} . Ceci révèle le caractère amphotère de ces poudres greffées et/ou imprégnées.

Néanmoins, l'utilisation des sondes moléculaires aromatiques (qui sont des bases faibles) a permis de déterminer des valeurs de ΔG^{AB} et de caractériser le comportement acide de ces matériaux. Ceci a été confirmé par la détermination des paramètres acido-basique K_a et K_d nombre accepteur et donneur de Gutmann [59 ; 60 ; 780] qui permet de suivre l'évolution des caractères acido-basique de la surface des matériaux. Le rapport K_d/K_a augmente dans l'ordre suivant : DHP > DHS > DHC.

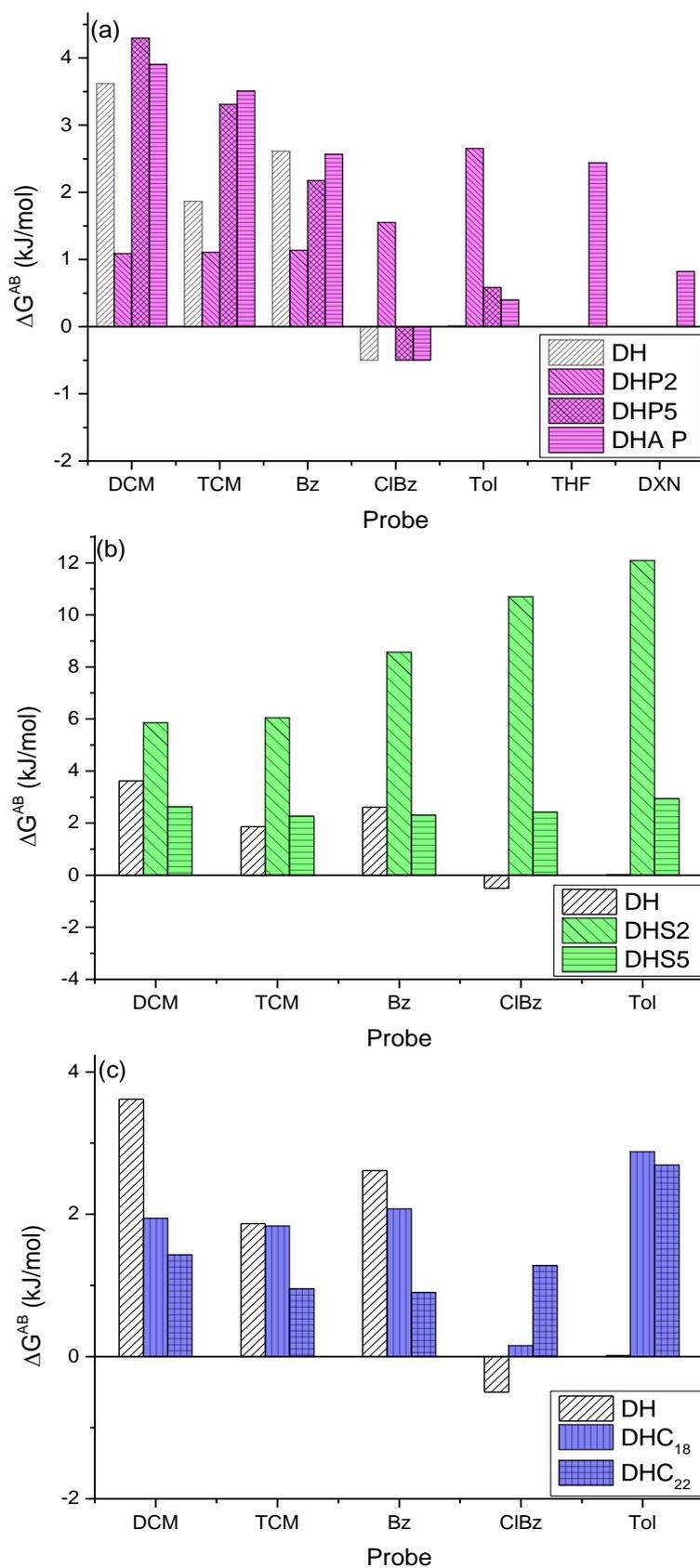


Figure 3.22 : Comparaison des paramètres ΔG^{AB} obtenus pour les sondes spécifiques adsorbées sur la DH avec ceux obtenus sur la (a)DHP, (b) la DHS et (c) la DHP

3.2.4. Etude des interactions entre le support diatomite et le polymère et/ou le greffon

La Figure 3.23 représente la composition élémentaire de la surface en pourcentage atomique du matériau nu (DH) et des matériaux DHP, DHS et DHC. D'après cette dernière, le masquage des éléments à la surface minérale est bien distingué. Ce qui reflète une bonne mouillabilité (adhérence) [99].

En ce qui concerne les poudres imprégnées DHP et DHS, les remarques suivantes peuvent être formulées :

- Une diminution significative de γ_s^d est observée en fonction de la teneur massique du polymère à la surface des échantillons. Le résultat montre clairement que le polymère mouille la surface de la diatomite et que le recouvrement de la surface minérale augmente avec la quantité de dépôt organique, à l'exception de DHP à 90 °C. et de la DHA P.

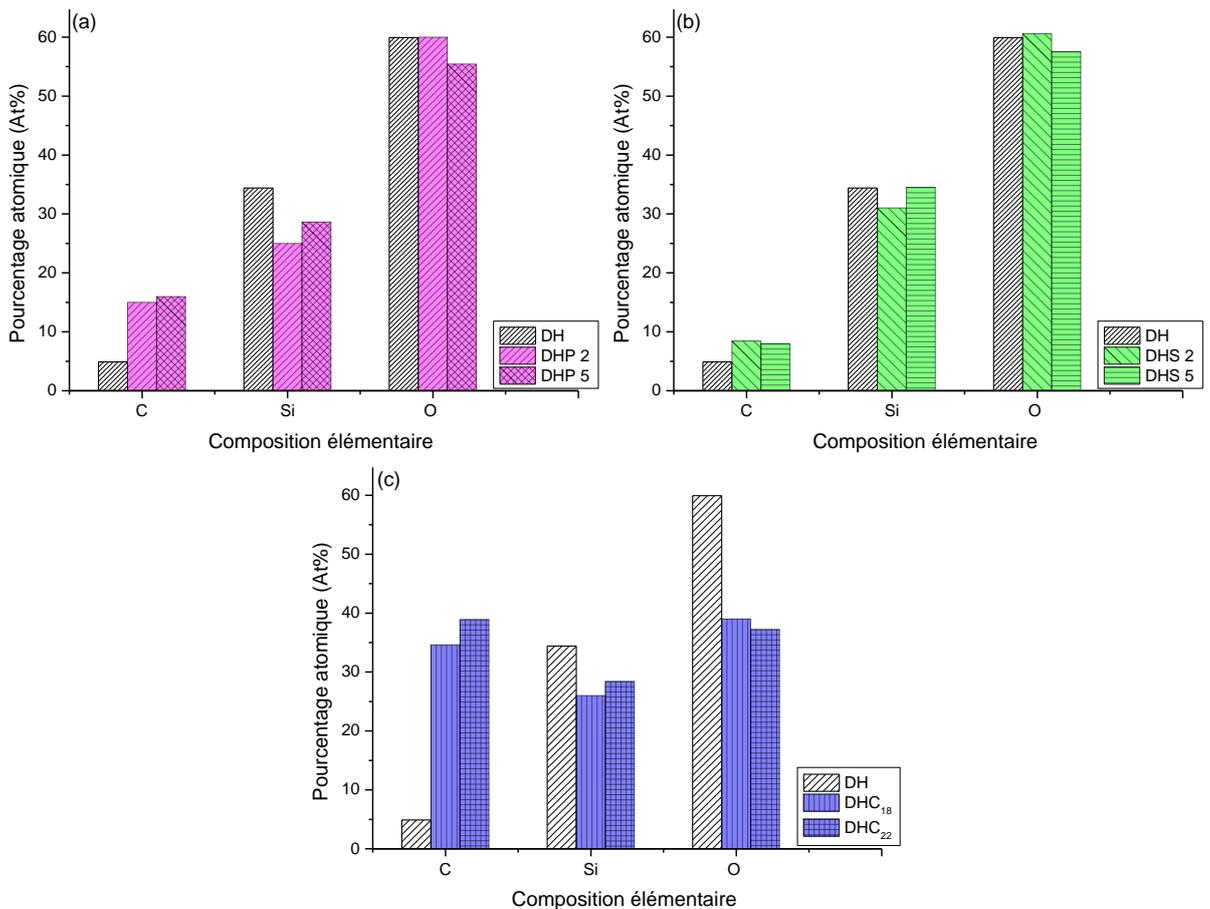


Figure 3.23 : Comparaison de la composition élémentaire de la surface de la (a)DHP, (b) DHS et (c)DHC avec celle de la DH

- La surface des poudres DHP et DHS semble être saturée à partir de 5 et 2 % en masse à 90 °C, respectivement. En effet, la Figure 3.24, illustrant γ_s^d en fonction du taux de recouvrement, montre l'apparition d'un palier γ_s^d . A saturation, l'apport de matière organique supplémentaire n'améliore plus le recouvrement de la surface minérale [94].

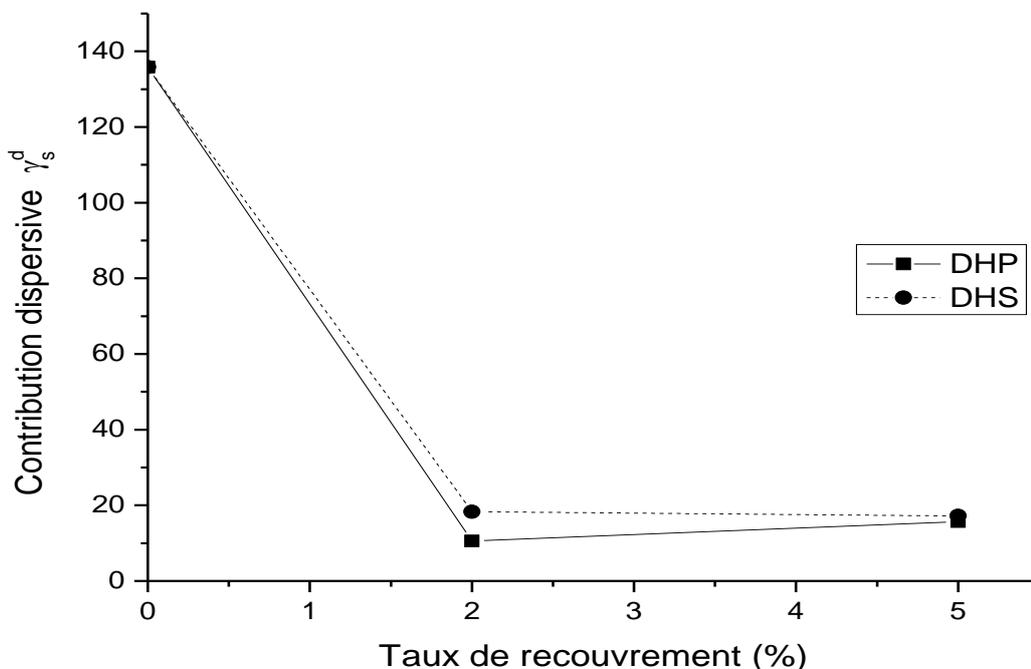


Figure 3.24 : Contribution dispersive à l'énergie de surface γ_s^d en fonction du taux de recouvrement à 90 °C

Ce résultat montre qu'à saturation, la surface de ces poudres de diatomites est uniformément recouverte par le polymère. Enfin, les propriétés acide-base des poudres revêtues montrent que ΔG^{AB} diminue en fonction de la teneur en matière organique imprégnée sauf pour la DHP. En ce qui concerne, les poudres greffées et/ou imprégnées par le docosane les remarques sont les suivantes :

- Les valeurs de γ_s^d diminuent sensiblement avec l'augmentation de la température. Les propriétés acide-base de ces dernières montrent que les valeurs de ΔG^{AB} varient uniformément. Ceci montre que ces poudres peuvent interagir aussi bien avec les acides qu'avec les bases de Lewis et présentent donc un caractère amphotère. La plus grande valeur de ΔG^{AB} est celle du toluène (base faible) ce qui confère à la surface une acidité plus marquée. Par ailleurs, ces dernières reflètent une surface plus homogène lorsqu'on passe de la DHC₁₈ à celle greffée et imprégnée par le docosane DHC₂₂.

3.3. Conclusion

La spectroscopie XPS a permis d'étudier, la composition chimique de surface des poudres de diatomite nues et revêtues. De plus, ces analyses ont montré que la surface était légèrement contaminée par une pollution organique et que celle-ci n'a pas vraiment affectée la valeur de la composante dispersive γ_s^d de DH. Par ailleurs, les valeurs γ_s^d diminuent lorsque la quantité de polymère déposée sur la surface des poudres augmente, traduisant ainsi le mouillage et le recouvrement progressif de la surface minérale par le polymère ou par le greffon. En outre, cette technique a permis de révéler les interactions des greffons ou des polymères sur la surface minérale de la diatomite.

Quant aux analyses par CGI, elles ont mis en évidence, le caractère amphotère avec une prédominance acide de la diatomite. La détermination des paramètres acido-basiques K_a et K_d ainsi que K_d/K_a a permis de suivre l'évolution du caractère acido-basique des poudres de diatomite en fonction du taux d'imprégnation et en fonction de la température.

Nous constatons des résultats obtenus que le traitement intense par HCl a provoqué la décalcification totale de la diatomite, entraînant sa déférisation et sa désalumination partielle. La surface obtenue présente une homogénéité chimique et une faible surface spécifique ($5 \text{ m}^2/\text{g}$). Cette poudre de diatomite présente une surface siliceuse caractérisée par une fonctionnalité superficielle de type Si-OH, Si-O-Si ainsi que des traces d' Al_2O_3 . Toutefois, le taux d'impuretés reste négligeable. Néanmoins, la valeur de γ_s^d de DH est élevée par rapport aux silices amorphes synthétiques (Aérosil, sphérosil), tandis qu'elle est voisine de celles des silices cristallines.

Il ressort des résultats qu'un lavage par HCl associé à un greffage et/ou à un revêtement permet d'améliorer considérablement les propriétés thermodynamiques des supports par rapport à la diatomite seule. Ce qui contribue à la fois au développement de la méthode d'analyse de préconcentration des solutés et à la valorisation du matériau brute. Ainsi, les matériaux à base de diatomites Algérienne peuvent être utilisés comme phase stationnaire dans la chimie de l'environnement dans l'analyse de polluants toxiques tels que le toluène, le benzène et le chlorobenzène.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche s'est inscrit dans le cadre générale de la valorisation de matériau naturel tel que la diatomite. A partir de la synthèse bibliographique, nous avons pu constater les multiples applications de la diatomite, mais aucune étude n'a dédié cette dernière à être destinée comme support chromatographique pour des produits toxiques. Par ailleurs, cette étude a eu un double objectif, le premier étant l'élaboration et la préparation de différents types de support. Quant au second, il consiste à coupler deux méthodes de caractérisation complémentaires CGI-DI et XPS pour une caractérisation physico-chimique, thermodynamique et morphologique complète, mais aussi de suivre les changements de surface induit par les différents traitements appliqués à la surface de notre diatomite sur le phénomène d'adhésion.

Nous constatons des résultats obtenus que le traitement intense par HCl a provoqué la décalcification totale de la diatomite, entraînant sa déférisation et sa désalumination partielle. Ce dernier associé à un greffage et/ou à un revêtement permet d'améliorer considérablement les propriétés thermodynamiques des supports par rapport à la diatomite seule. La surface obtenue présente une homogénéité chimique et une faible surface spécifique ($5 \text{ m}^2/\text{g}$).

La spectroscopie XPS a permis d'étudier, la composition chimique de surface des poudres de diatomite nues et revêtues. De plus, ces analyses ont montré que la surface était légèrement contaminée par une pollution organique, n'affectant en rien la valeur de la composante dispersive γ_s^d de DH. Par ailleurs, les valeurs γ_s^d diminuent lorsque la quantité de polymère déposée sur la surface des poudres augmente, traduisant aussi le mouillage et le recouvrement progressif de la surface minérale par les polymères (PEG 20M, SE30), le docosane (C_{22}), la glycine ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$), ainsi que l'octadécyl (C_{18}). En outre, cette technique a permis de révéler les interactions des greffons ou des polymères sur la surface minérale de la diatomite.

La caractérisation par CGI de la diatomite brute et lavée, nous a permis de constater une diminution de $-\Delta G^\circ$ avec l'augmentation de la température T . Quant aux valeurs élevées de γ_s^d pour la DB, elles indiquent que cette dernière est un matériau de haute énergie de surface, avec une structure variée. On note également que les n -alcanes s'orientent parallèlement à la surface des poudres, sauf dans deux cas (DHP 5 et DHAP). On assiste à une dissolution ou à une diffusion des sondes dans le polymère. En outre, une forte diminution des valeurs de γ_s^d après imprégnation et greffage est due à l'obtention d'une surface plus homogène formée de revêtement ou de greffons de nature organique. Ce qui a permis d'améliorer considérablement les propriétés thermodynamiques des supports. Enfin, les valeurs du caractère global de la surface montrent un caractère amphotère avec une prédominance acide à l'exception de celles imprégnées par le polyéthylène glycol (PEG) 5% qui présente un caractère fortement basique.

A l'issu des résultats obtenus lors de ce travail de recherche, il apparait clairement que de tels supports contribuent à la fois au développement de la méthode d'analyse de préconcentration des solutés et à la valorisation du matériau brute. Ainsi, les matériaux à base de diatomites Algérienne peuvent être utilisés comme phase stationnaire dans la chimie de l'environnement dans l'analyse de polluants toxiques tels que le toluène, le benzène et le chlorobenzène.

Ceci tend à démontrer la faisabilité et la fiabilité de l'utilisation de ces supports élaborés pour des futures applications, avec des retombées économique certaines. Néanmoins, des études complémentaires doivent être effectuées. En perspectives, et ce afin de compléter et d'améliorer ce travail de recherche, nous nous proposons :

☞ De développer une procédure de préparation des supports permettant leurs utilisations comme phase stationnaire en HPLC.

☞ De tester la possibilité d'employer des molécules bi et tri- fonctionnelles comme agents de couplage pour la synthèse de matériaux composites.

☞ D'étudier les propriétés filtrantes de la diatomite Algérienne pour d'éventuelles utilisations comme médias de filtration dans l'industrie pharmaceutique ou agro-alimentaire.

☞ D'examiner les différents matériaux élaborés à partir de la diatomite comme support de catalyseur.

Références bibliographiques

- [1] Aboelenin, R. M., Fathy, N. A., Farag, H. K., Sherief, M. A. (2017). Preparation, characterization and catalytic performance of mesoporous silicates derived from natural diatomite: Comparative studies. *Journal of Water Process Engineering*, 19, 112-119.
- [2] Babu, C. M., Vinodh, R., Sundaravel, B., Abidov, A., Peng, M. M., Cha, W. S., Jang, H. T. (2016). Characterization of reduced graphene oxide supported mesoporous Fe₂O₃/TiO₂ nanoparticles and adsorption of As (III) and As (V) from potable water. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 62, 199-208.
- [3] Cheng, L., Zhai, L., Liao, W., Huang, X., Niu, B., Yu, S. (2014). An investigation on the behaviors of thorium (IV) adsorption onto chrysotile nanotubes. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1236-1242.
- [4] Cherkezova-Zheleva, Z. P., Shopska, M. G., Krstić, J. B., Jovanović, D. M., Mitov, I. G., Kadinov, G. B. (2007). A study of the dispersity of iron oxide and iron oxide-noble metal (Me= Pd, Pt) supported systems. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 81(9), 1471-1476.
- [5] Lin, K. L., Lan, J. Y. (2013). Water retention characteristics of porous ceramics produced from waste diatomite and coal fly ash. *Journal of Clean Energy Technologies*, 1(3), 211-215.
- [6] Benkacem, T., Hamdi, B., Chamayou, A., Balard, H., Calvet, R. (2016). Physicochemical characterization of a diatomaceous upon an acid treatment: a focus on surface properties by inverse gas chromatography. *Powder Technology*, 294, 498-507.
- [7] Halasz, I., et Sebestian, I. (1969). New stationary phase for chromatography. *Angewandte Chemie International Edition*, 8(6), 453-454.
- [8] James, A. T., et Martin, U. A. (1952). Gas-liquid partition chromatography: the separation and micro-estimation of volatile fatty acids from formic acid to dodecanoic acid. *Biochemical Journal*, 50(5), 679.
- [9] Hamdi B. (1998). Etude physico-chimique de la surface des diatomotes. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene : Algérie. Thèse de doctorat : chimie. 171 p.
- [10] Hertl, W., et Hair, M. L. (1968). Hydrogen bonding between adsorbed gases and surface hydroxyl groups on silica. *The Journal of Physical Chemistry*, 72(13), 4676-4682.
- [11] Messeaouda F. (2015). Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Université de Mustapha Stambouli : Mascara, Algérie. Thèse de doctorat : Biologie, science de la nature et de la vie, 184 p.

- [12] Morel, D. (1985). Etude de l'état physique de films monomoléculaires de chaînes alkyles linéaires à la surface des silices, et de leurs propriétés chromatographiques. Université Claude Bernard Lyon I : France. Thèse de doctorat : Es Science. 235 p.
- [13] Rocher PH. (1995). Mémento roches et minéraux industriels – Diatomite : Rap. BRGM, R38758, 62p.
- [14] Kondor A., Quellet C., Dallos A., (2015). Surface characterization of standard cotton fibres and determination of adsorption isotherms of fragrances by CGI. *Surface and Interface Analysis* : 47 (11), 1040-1050.
- [15] Legras A., Kondor A., Alcock M., Heitzmann M. T., Truss R. W., (2017). Inverse gas chromatography for natural fibre characterisation: dispersive and acid-base distribution profiles of the surface energy. *Cellulose*: 24(11) 4691-4700.
- [16] Praveen Kumar B., Ramanaiah S., Madhusudana Reddy T., Reddy K. S., (2016). Surface thermodynamics of Efavirenz and a blend of Efavirenz with cellulose acetate propionate by inverse gas chromatography. *Surface and Interface Analysis*: 48(1) 4-9.
- [17] Rani, P. R., Ramanaiah, S., Kumar, B. P., Reddy, K. S. (2013). Lewis acid-base properties of cellulose acetate butyrate-poly (caprolactonediol) blend by inverse gas chromatography. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 52(12), 1228-1234.
- [18] Wang W., Hua Q., Sha Y., Wu D., Zheng S., Liu B., (2013). Surface properties of solid materials measured by modified inverse gas chromatography. *Talanta* :112 69–72.
- [19] Boudriche, L., Calvet, R., Hamdi, B., Balard, H. (2012). Surface properties evolution of attapulgite by CGI analysis as a function of thermal treatment. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 399, 1-10.
- [20] Hamdi, B., Kessaissia, Z., Donnet, J. B., Wang, T. K. (1999). Analytical study of the variation of physico-chemical and structural properties of a Kieselgühr during its decarbonation. *Analisis*, 26(4), 164-169.
- [21] Li, P., Xu, Z., Yang, X., Bi, W., Xiao, D., Choi, M. M. (2009). Single fiber-in-capillary annular column for gas chromatographic separation. *Journal of Chromatography A*, 1216(15), 3343-3348.
- [22] Shende, C., Kabir, A., Townsend, E., Malik, A. (2003). Sol– Gel Poly (ethylene glycol) Stationary Phase for High-Resolution Capillary Gas Chromatography. *Analytical chemistry*, 75(14), 3518-3530.
- [23] Berezkin, V. G. (2000). Carrier gas effects on relative retention and resolution in capillary GLC. *Journal of Microcolumn Separations*, 12(9), 515-519.
- [24] Gressier J-B. (2010). Sills en milieu poreux : rôle des pressions de fluides, de la rhéologie et des échanges chimiques magma-sédiments. Université du Maine : France. Thèse de doctorat : science de la terre, 226 p.
- [25] Bussard A. (2015). Capacités d'acclimatation des diatomées aux contraintes environnementales. Ecole doctorale du Muséum national d'histoire naturelle : France. Thèse de doctorat : biologie génétique des microalgues, 294 p.

- [26] Mecheling J-M. (2000). Formulation de bétons courants avec les grès du Luxembourg et les kieselguhrs usagés de brassier. Université Henri Poincaré, Nancy 1 : France. Thèse de Doctorat : géologie appliquée au génie civil, 283 p.
- [27] ANDI. (2015). Potentiel minéral de l'Algérie. Direction générale des mines/ ministère de l'industrie et des mines. URL : <http://www.andi.dz/PDF/Article/Potentiel%20Mineral%20de%20l'Algerie%2002.pdf>
- [28] Mansour, B., Bessedik, M., Saint Martin, J. P., et Belkebir, L. (2008). Signification paléoécologique des assemblages de diatomées du Messinien du Dahra sud-occidental (bassin du Chélif, Algérie nord-occidentale). *Geodiversitas*, 30(1), 117-139.
- [29] Mansour, B., Moissette, P., Noël, D., et Rouchy, J. M. (1995). L'enregistrement par les associations de diatomées des environnements messiniens: l'exemple de la coupe de Sig (Bassin du Chélif-Algérie). *Geobios*, 28(3), 261-279.
- [30] Bather, J. M., et Gray, R. A. (1976). Relationship between chromatographic performance and surface structure of silica microspheres. *Journal of Chromatography A*, 122, 159-169.
- [31] El Rassi, Z., Gonnet, C., et Rocca, J. L. (1976). Chromatographic studies of the influence of water and thermal treatment on the activity of silica gel. *Journal of Chromatography A*, 125(1), 179-201.
- [32] Klier, K., Shen, J. H., et Zettlemoyer, A. C. (1973). Water on silica and silicate surfaces. I. Partially hydrophobic silicas. *The Journal of Physical Chemistry*, 77(11), 1458-1465.
- [33] Hadjar, H., Hamdi, B., et Ania, C. O. (2011). Adsorption of p-cresol on novel diatomite/carbon composites. *Journal of hazardous materials*, 188(1-3), 304-310.
- [34] Hadjar, H., Hamdi, B., Jaber, M., Brendlé, J., Kessaissia, Z., Balard, H., et Donnet, J. B. (2008). Elaboration and characterisation of new mesoporous materials from diatomite and charcoal. *Microporous and Mesoporous Materials*, 107(3), 219-226.
- [35] Balaska, A., Samar, M. E., Meradi, H., Abbessl, M., Leksir, Y. L. D. (2008). Caractérisation et étude thermique et morphologique de la diatomite Algérienne. *Algerian journal of advanced materials*, 4, 37 - 40.
- [36] Lin, K. L., Lan, J. Y. (2013). Water retention characteristics of porous ceramics produced from waste diatomite and coal fly ash. *Journal of Clean Energy Technologies*, 1(3), 211-215.
- [37] Meradi, H., Atoui, L. H., Bahloul, L., Labiod, K., Ismail, F. (2016). Characterization of diatomite from Sig region (West Algeria) for industrial application. *Management of Environmental Quality: An International Journal*, 27(3), 281-288.
- [38] Meradi, H., Bahloul, L., Boubendira, K., Bouazdia, A., Ismail, F. (2015). Characterization by thermal analysis of natural kieselguhr and sand for industrial application. *Energy Procedia*, 74, 1282-1288.

- [39] Yuan, P., Liu, D., Fan, M., Yang, D., Zhu, R., Ge, F., ... et He, H. (2010). Removal of hexavalent chromium [Cr (VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles. *Journal of hazardous materials*, 173(1-3), 614-621.
- [40] Boubendira, K., LABIOD, K., BENAYACHE, S., BENFOUGHAL, A., et SASSANE, N. (2017). Study of structural and thermal properties of SiO₂ and Al₂O₃ in the Diatomite. *Proceedings of Engineering and Technology–PET*, 16(2016), 92-96.
- [41] Urone, P., Takahashi, Y., et Kennedy, G. H. (1970). Sorption isotherms of polar-nonpolar systems on liquid-coated adsorbents. *The Journal of Physical Chemistry*, 74(11), 2326-2333.
- [42] Perrett, R. H., et Purnell, J. H. (1962). A study of the reaction of hexamethyldisilazane with some common gas-liquid chromatographic solid supports and its effect on their adsorptive properties. *Journal of Chromatography A*, 7, 455-466.
- [43] Ottenstein, D. M. (1968). Comparison of support deactivation in gas chromatography. *Journal of Chromatographic Science*, 6(3), 129-134.
- [44] Scholz, R. G., et Brandt, W. W. (1962). *Third International Gas Chromatography Symposium*. Academic Press, New York, 7.
- [45] Conder, J. R. (1971). Teflon, a noninert chromatographic support. *Analytical Chemistry*, 43(3), 367-370.
- [46] Kirkland, J. J. (1965). Porous thin-layer modified glass bead supports for gas liquid chromatography. *Analytical Chemistry*, 37(12), 1458-1461.
- [47] Serpinet, J. (1975). Etude de l'état physique et du site occupé par des phases stationnaires à longues chaînes grasses à la surface de divers supports chromatographiques. *Chromatographia*, 8(1), 18-26.
- [48] Unger, K. K. (1979). *Porous Silica (Journal of Chromatography Library, Vol. 16)*.
- [49] Donnet, J. B., Park, S. J., et Balard, H. (1991). Evaluation of specific interactions of solid surfaces by inverse gas chromatography. *Chromatographia*, 31(9-10), 434-440.
- [50] Lloyd, D. R., Ward, T. C., Schreiber, H. P., et Pizaña, C. C. (Eds.). (1989). *Inverse gas chromatography: characterization of polymers and other materials*. American Chemical Society.
- [51] Hradil, J., et Švec, F. (1984). Investigation of the surface structure of polymers by chromatographic methods: VI. Determination of glass transition temperature of macroporous copolymers by gas chromatography. *Journal of Chromatography A*, 287, 67-76.
- [52] Balard, H., et Papirer, E. (1993). Characterization and modification of fillers for paints and coatings. *Progress in organic coatings*, 22(1-4), 1-17.
- [53] Alloul H. (2012). *Surfaces moléculaires hétérogènes : un outil vers le control du mouillage et des morphologies d'auto-assemblage de nano objets*. Université de Lorraine et Université Libanaise : France, Liban. Thèse de doctorat : Géoscience physico-chimique des interfaces. 134 p.

- [54] Cares Pacheco, M. G. (2014). Caractérisation de solides organiques par chromatographie gazeuse inverse: potentialités, confrontation à d'autres techniques. Ecole nationale des Mines d'Albi-Carmaux : France. Thèse de doctorat : Génie des procédés. 168 p.
- [55] Dietemann, M., Calvet, R., Del Confetto, S., Espitalier, F., Baillon, F., Mroue, H., et Dumas, A. (2012, July). Caractérisation par chromatographie gazeuse inverse de différents silicates de magnésium synthétiques. In 7ème colloque Science et Technologie des Poudres (STP 2012).
- [56] Reddy, A. S., Kumar, B. P., Ramanaiah, S., et Reddy, K. S. (2012). Surface thermodynamic properties of Amberlite XAD-4 by inverse gas chromatography. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 17(4), 278-290.
- [57] Ramanaiah, S., Kumar, B. P., et Venkateswarlu, P. (2015). Surface Thermodynamics of Poly (caprolactone) Diol by Inverse Gas Chromatography. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 20(5), 414-425.
- [58] Rani, P. R., Ramanaiah, S., et Reddy, K. S. (2011). Lewis acid-base properties of cellulose acetate butyrate by inverse gas chromatography. *Surface and Interface Analysis*, 43(3), 683-688
- [59] Cordeiro N., Ornelas M., Ashori A., Sheshmani S., Norouzi H., (2012). Investigation on the surface properties of chemically modified natural fibers using inverse gas chromatography. *Carbohydrate Polymers* : 87 (4) 2367-2375.
- [60] Cordeiro N., Gouveia C., Moraes A. G. O., Amico S. C., (2011). Natural fibers characterization by inverse gas chromatography. *Carbohydrate polymers*: 84 (1) 110-117.
- [61] Praveen Kumar B., Pasupuleti V. R., Seella R., Tukiakula M. R., Kalluru S. R., Park S. J., (2017). Inverse Gas Chromatography Study on London Dispersive Surface Free Energy and Electron Acceptor–Donor of Fluconazole Drug. *Journal of Chemical Engineering Data*.
- [62] Hamieh, T., Gouider, M., Nardin, M., Senecot, J. M., Schultz, J., Christou, P., et Henrat, P. (2001). Étude par chromatographie gazeuse inverse (CGI) des propriétés acido-basiques des matériaux textiles en verre. *Le Journal de Physique IV*, 11(PR10), Pr10-47.
- [63] Zhou, Q., et Cadwallader, K. R. (2004). Inverse gas chromatographic method for measurement of interactions between soy protein isolate and selected flavor compounds under controlled relative humidity. *Journal of agricultural and food chemistry*, 52(20), 6271-6277.
- [64] Helen, H. J., et Gilbert, S. G. (1985). Moisture sorption of dry bakery products by inverse gas chromatography. *Journal of Food Science*, 50(2), 454-458.
- [65] Dietemann, M. (2012). Étude de la précipitation du silicate de magnésium amorphe assistée par ultrasons: synthèse, caractérisation et modélisation. Institut National Polytechnique de Toulouse : France. Thèse de Doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. 266 p.

- [66] Segeren, L. H. G. J., Wouters, M. E. L., Bos, M., Van den Berg, J. W. A., et Vancso, G. J. (2002). Surface energy characteristics of toner particles by automated inverse gas chromatography. *Journal of chromatography A*, 969(1-2), 215-227.
- [67] Tisserand C. (2007). Etude par chromatographie gazeuse inverse des propriétés de surface de deux formes de cristallographiques d'alumines : influence de différents paramètres tels l'humidité ou le dopage en magnésie. Institut National Polytechnique de Toulouse : France. Thèse de doctorat : Génie des procédés et Environnement. 201p.
- [68] Comte S. (2004). Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité, 2tude de l'hydrophilie de surface de solides divers et des limites de la technique. Institut National Polytechnique de Toulouse : France. Thèse de doctorat : Génie des procédés et Environnement. 300p.
- [69] Hansen, C. M. (1967). The three dimensional solubility parameter. *J. Paint Technol*, 39, 105.
- [70] Liu, J., Xiao, Y., et Allen, C. (2004). Polymer–drug compatibility: a guide to the development of delivery systems for the anticancer agent, ellipticine. *Journal of pharmaceutical sciences*, 93(1), 132-143.
- [71] Fowkes, F. M., et Mostafa, M. A. (1978). Acid-base interactions in polymer adsorption. *Industrial et Engineering Chemistry Product Research and Development*, 17(1), 3-7.
- [72] Heng, J. Y., et Williams, D. R. (2006). Wettability of paracetamol polymorphic forms I and II. *Langmuir*, 22(16), 6905-6909.
- [73] Abraham, M. H. (1993). Scales of solute hydrogen-bonding: their construction and application to physicochemical and biochemical processes. *Chemical Society Reviews*, 22(2), 73-83.
- [74] Santos J. M. R. C. A., et Guthrie J. T., (2005). Study of a core-shell type impact modifier by inverse gas chromatography. *Journal of Chromatography A*: 1070(1) 147-154.
- [75] Praveen Kumar, B., Ramanaiah, S., Reddy, T. M., et Reddy, K. S. (2014). Surface characterization of cellulose acetate propionate by inverse gas chromatography. *Polymer bulletin*, 71(1), 125-132.
- [76] Mravčáková M., Boukerma K., Omastová M., Chehimi M. M., (2006). Montmorillonite/polypyrrole nanocomposites. The effect of organic modification of clay on the chemical and electrical properties. *Materials Science and Engineering: C*: 26 (2) 306-313
- [77] Dorris G. M., Gray D. G., (1980). Adsorption of n-alkanes at zero surface coverage on cellulose paper and wood fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* : 77 (2) 353-362.
- [78] Ben Slimane, A., Boukerma, K., Chabut, M., et Chehimi, M. M. (2004). An inverse gas chromatographic characterization of polypyrrole-coated poly (vinyl chloride) powder particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 240(1-3), 45-53.
- [79] Brookman D. J., Sawyer D. T., (1968). Specific interactions affecting gas chromatographic retention for modified alumina columns. *Analytical Chemistry* : 40 (1) 106-110;

- [80] Saint Flour C., Papirer E., (1983). Gas-solid chromatography: a quick method of estimating surface free energy variations induced by the treatment of short glass fibers. *Journal of Colloid and Interface Science* : 91 (1) 69-75.
- [81] Isamili J. (2016). L'électronique organique et le papier. Université du Québec à trois-rivières et Université de Limoges : Canada, France. Thèse de doctorat : science et génie des matériaux lignocellulosiques. 166 p.
- [82] Secordel X. (2009) Elaboration et étude structurale in situ de catalyseurs supportés à base de rhénium. Application à l'oxydation ménagée du méthanol en diméthoxyméthane. Université des Sciences et technologies de Lille : France. Thèse de doctorat : Molécule et Matière condensée. 174 p.
- [83] Petit-Boileau S. (2003). Préparation de surface de PET avant métallisation : étude et comparaison des procédés laser excimère et plasma hors-équilibre. Université Paris 6 : France. Thèse de doctorat : Génie des procédés et hautes technologies. 289 p.
- [84] Maechler L. (2010). Dépôts de films organosiliciés réalisés par décharge à Barrière diélectronique homogène à la pression atmosphérique. Université de Toulouse : France. Thèse de doctorat : Génie électrique. 183 p.
- [85] Mathieu, H. J., Bergmann, E., et Gras, R. (2003). Analyse et technologie des surfaces: couches minces et tribologie. *Traité des matériaux*, 4^{ième} Ed. Suisse : PPUR presses polytechniques et universitaire Romandes. 495 p. ISBN : 9782880744540
- [86] Esnouf, C. (2011). Caractérisation microstructurale des matériaux: Analyse par les rayonnements X et électronique. PPUR Presses polytechniques. Suisse : PPUR presses polytechniques et universitaire Romandes. 495 p. ISBN : 9782880748845
- [87] Al-Saigh Z. Y., Munk P., (1984). Study of polymer-polymer interaction coefficients in polymer blends using inverse gas chromatography. *Macromolecules* : 17 (4) 803-809.
- [88] Djouani F., Chehimi M. M., Benzarti K., (2013). Interactions of fully formulated epoxy with model cement hydrates. *Journal of Adhesion Science and Technology*: 27 (5-6) 469-489.
- [89] Al-Ghamdi A., Melibari M., Al-Saigh Z. Y., (2005). Characterization of environmentally friendly polymers by inverse gas chromatography: I amylopectin. *Journal of Polymers and the Environment* : 13 (4) 319-327.
- [90] Mukhopadhyay, P., et Schreiber, H. P. (1995). Aspects of acid-base interactions and use of inverse gas chromatography. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 100, 47-71.
- [91] Zsuzsanna M. (2010). Modélisation moléculaire et expérimentation en réacteur solide/gaz pour la compréhension de la sélectivité de la lipase B de *Candida antarctica*. Université de La Rochelle : France. Thèse de doctorat : Sciences agricoles. 307 p.
- [92] Giddings, J. C. (1979). Field-flow fractionation of polymers: one-phase chromatography. *Pure and Applied Chemistry*, 51(7), 1459-1471.

- [93] Hadjar, H., Balard, H., et Papirer, E. (1995). An inverse gas chromatography study of crystalline and amorphous silicas. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, 99(1), 45-51.
- [94] Papirer, E., Perrin, J. M., Siffert, B., et Philipponneau, G. (1991). Surface characteristics of aluminas in relation with polymer adsorption. *Journal of colloid and interface science*, 144(1), 263-270
- [95] Lara, J., et Schreiber, H. P. (1991). Specific interactions and adsorption of film-forming polymers. *J Coat Technol*, 63(801), 81-90.
- [96] Ligner, G., Vidal, A., Balard, H., et Papirer, E. (1989). London component of the surface energy of heat-treated silicas. *Journal of colloid and interface science*, 133(1), 200-210.
- [97] Jagie, J., Bandosz, T. J., et Schwarz, J. A. (1992). Inverse gas chromatographic study of activated carbons: The effect of controlled oxidation on microstructure and surface chemical functionality. *Journal of colloid and interface science*, 151(2), 433-445.
- [98] Hamdi, B., et Hamdi, S. (2014). Thermal Properties of Algerian Diatomite, Study of the Possibility to Its Use in the Thermal Insulation. In *International Congress on Energy Efficiency and Energy Related Materials (ENEFM2013)* (pp. 27-32). Springer, Cham.
- [99] Benzarti, K., et Chehimi, M. M. (2006). Approche physico-chimique des interactions adhésif/substrats cimentaires. *Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées*, (261), 81-100.
- [100] DAOUI BAHAR H., Contribution à la valorisation d'une diatomite Algérienne, Thèse de Magister, Université de Blida, 2000.
- [101] Taylor, A. M., Watts, J. F., Abel, M. L., et Chehimi, M. M. (1995). Surface characterization of photocured aromatic methacrylate resins by inverse gas chromatography. *International journal of adhesion and adhesives*, 15(1), 3-8.
- [102] Balard, H., Sidqi, M., Papirer, E., Donnet, J. B., Tuel, A., Hommel, H., et Legrand, A. P. (1988). Study of modified silicas by inverse gas chromatography part II: Influence of chain length on surface properties of silicas grafted with α - ω diols. *Chromatographia*, 25(8), 712-716.
- [103] Kamdem, D. P., Bose, S. K., et Luner, P. (1993). Inverse gas chromatography characterization of birch wood meal. *Langmuir*, 9(11), 3039-3044.
- [104] Papirer, E., Balard, H., Sidqi, M. (1993). The grafting of perfluorinated silanes onto the surface of silica: characterization by inverse gas chromatography. *Journal of colloid and interface science*, 159(1), 238-242.
- [105] Demathieu C., Caractérisation physico-chimique des polysiloxanes par CGI, thèse de doctorat, université Paris-Diderot, 1998.
- [106] Pireaux, J. J. (1993). High resolution XPS of organic polymers: the scienta ESCA300 database: by G. Beamson and D. Briggs, Wiley, Chichester, 1992, 295 p.

Appendice

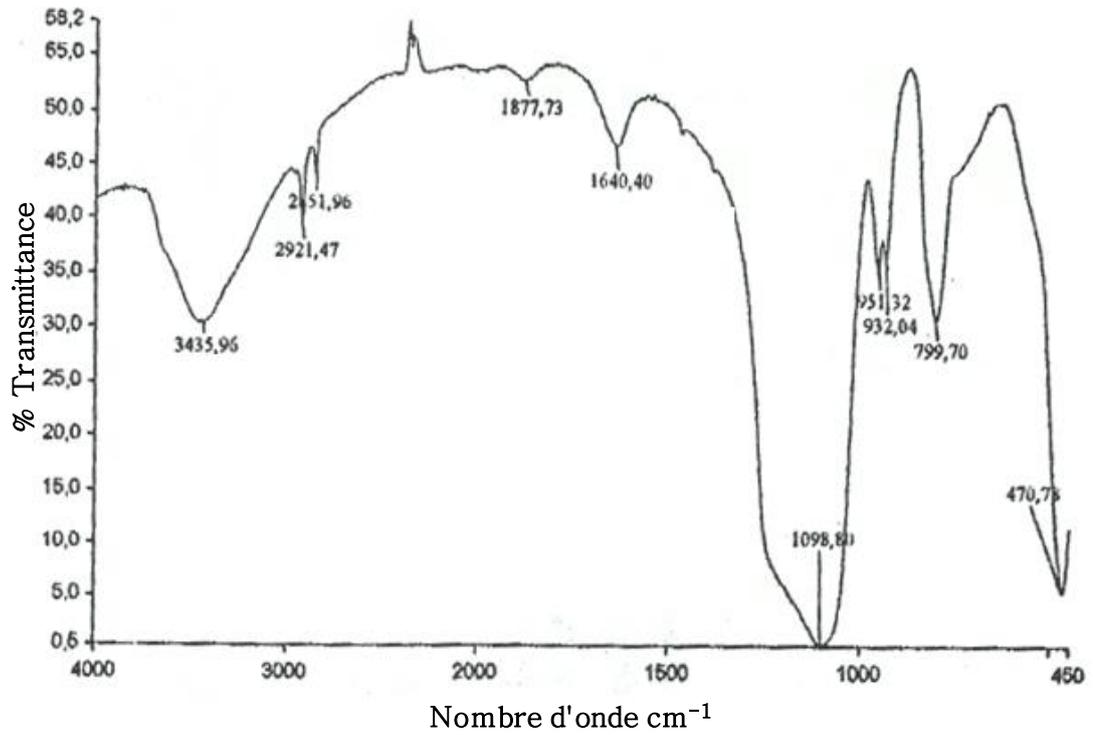


Figure A1: Spectre IRTF de la DHC₁₈

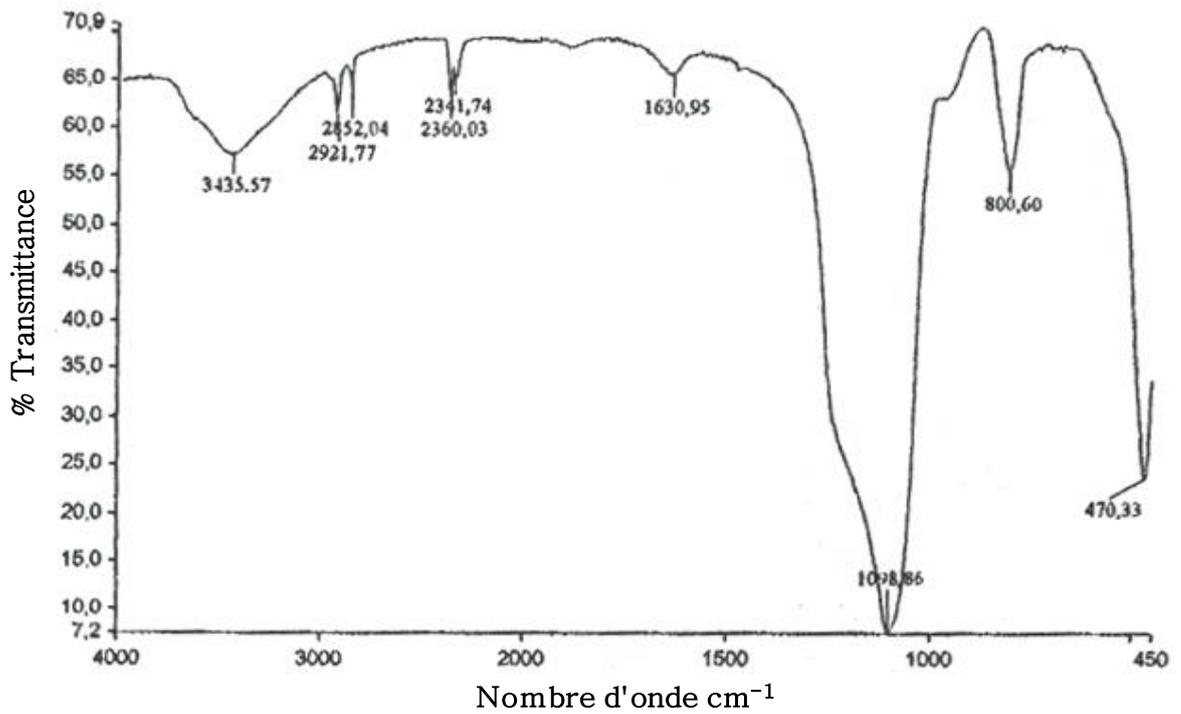


Figure A2: Spectre IRTF de la DHC₂₂