

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. M. OULHADJ - Bouira
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées
Département de Génie des Procédés



Mémoire

Réalisé par

MATARI Hadjer
BOUGUERRA Sabrina

Pour l'obtention du diplôme de

MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie de l'Environnement

**Valorisation de l'Halloysite Algérienne dans le
cadre de la dépollution d'un colorant textile**

Soutenu le 07/07/2022

Devant le jury :

M. KETTAB	Ahmed	Pr	UAMO	Président
M. LOUNICI	Hakim	Pr	UAMO	Examineur
M. AOUDJIT	Farid	MCA	UAMO	Examineur
M. SAHNOUNE	Mohamed	MCB	UAMO	Promoteur
M ^{me} IGGUI	Kahina	MCA	UAMO	Co-Promotrice

Année Universitaire : 2021/2022

Louange à **DIEU le TOUT PUISSANT**, de nous avoir donné le courage et la patience de mener à bien ce modeste travail.

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire du Génie des Procédés (Faculté des Sciences et Sciences Appliqués) de l'Université Akli Mohand Oulhadj BOUIRA.

Nous tenons à remercier, en premier lieu, nos promoteurs M. **SAHNOUNE Mohamed** et M^{me} **IGGUI Kahina**, d'avoir accepté notre encadrement et la confiance qu'ils ont placée en nous.

Nous exprimons également notre grande gratitude à M. **BELKACEMI Samir**, M^{me} **HAMMACHE Fadila** et M. **KERNANI Redha**, pour leur intérêt et le temps qu'ils ont consacré à l'évaluation scientifique de notre travail.

Nos remerciements vont également à M. **KETTAB Ahmed** d'avoir accepté de présider ce jury et d'examiner ce travail. De même que nous exprimons notre grande gratitude à Messieurs **LOUNICI Hakim** et **AOUDJIT Farid**, d'avoir voulu faire partie de ce jury.

Nous tenons à remercier tous les membres du laboratoire et à leurs tête M^{me} **BOURAS Farida**, ingénieure de laboratoire du Génie des procédés, pour leur soutien et les conditions idéales qui nous ont permis de réaliser notre travail. De même que nous exprimons notre gratitude au directeur du **CRAPC de Bejaia**, pour avoir accepté de nous faire des analyses au sein de son établissement.

Nos remerciements les plus sincères vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Au nom de DIEU, le Tout-Puissant, je dédie le fruit de ce modeste travail, tout d'abord, à mes parents :

À ma chère défunte mère — que DIEU l'accueille en son vaste paradis — elle qui m'a donné la meilleure éducation possible.

À mon cher papa pour le lourd sacrifice, lui qui n'a jamais épargné le moindre effort pour m'aider et m'encourager.

Que DIEU fasse qu'ils soient fiers de moi. AMEN!

Je dédie également le fruit de ce travail à :

Mon unique frère, Mohamed, pour sa présence permanente à mes côtés.

Mes sœurs (Soumia, Lamia, Amel, Siham, Meriem), leurs époux et leurs enfants, eux qui m'ont toujours soutenue et encouragée durant mes années d'études.

Mes ami (es) et mes collègues et surtout : Samiha, Maria, Imane, Sabrina, Nabil et Idir. Merci pour votre aide dans les moments difficiles.

Et à tous mes proches.

Hadjer

Je dédie ce travail :

*A ma très chère mère et A mon cher père
qui ne cessent de me soutenir dans
tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi
que ce travail à vous maman et papa je vous dis
mille fois merci.*

*A mes frères Hamza, Yacine, Aziz, Khaled
A ma sœur Linda et ses princesses Cecilia, Alaa et Racha.*

*A tous mes amis(es)
Nabil, Idir, Hadjer, Sara, Liela, Dhawiya, Sara, Imen...*

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

SABRINA

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1. Les argiles	4
I.1.1. Définition	4
I.1.2. Origine	4
I.1.3. Structure	5
I.1.4. Classification	6
I.1.5. Propriétés	9
I.1.6. Applications	11
I.2. L'halloysite	12
I.2.1. Définition	12
I.2.2. Historique	12
I.2.3. Structure	12
I.2.4. Propriétés	14
I.2.5. Applications	14
I.3. Purification de l'halloysite	15
I.3.1. Sédimentation	15
I.3.2. Traitements chimiques	16
I.4. Activation de l'halloysite	16
I.4.1. Activation chimique	16
I.4.2. Activation thermique	17

Sommaire

I.5. Les colorants.....	17
I.5.1. Définition.....	17
I.5.2. Classification des colorants	17
I.5.3. Domaine d'utilisation des colorants	19
I.5.4. Impacts des colorants sur l'environnement et la santé.....	19
I.5.5. Législation sur l'environnement	20
I.5.6. Procédés de traitement des colorants	21
I.6. Adsorption	22
I.6.1. Définition.....	22
I.6.2. Types d'adsorption	22
I.6.3. Mécanisme d'adsorption.....	23
I.6.4. Paramètres influant sur l'adsorption.....	24
I.6.5. Quantités d'adsorption (capacité d'adsorption).....	24
I.6.6. Isothermes d'adsorption.....	25
I.6.7. Modélisation des isothermes d'adsorption	26
I.6.8. Modèles cinétiques d'adsorption	28
I.6.9. Description de quelques matériaux adsorbants.....	29

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1. Matériaux et réactifs utilisés	31
II.1.1. Matériaux.....	31
II.2. Préparation de l'halloysite.....	33
II.2.1. Concassage	33
II.2.2. Broyage et tamisage	33

Sommaire

II.2.3. Purification	34
II.2.4. Activation	34
II.2.5. Caractérisation des adsorbants	35
II.2.6. La perte au feu	37
II.3. Adsorption du colorant.....	38
II.3.1. Colorant utilisé	38
II.3.2. Etude cinétique de l'adsorption	40
II.3.3. Effet du pH	40
II.3.4. Effet de la température	41

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1. Caractérisation des adsorbants.....	42
III.1.1. Diffraction des rayons X	42
III.1.2. pH.....	45
III.1.3. Point de charge nulle (PCN)	46
III.1.4. Taux d'humidité	48
III.1.5. Perte au feu.....	48
III.2. Adsorption du colorant GR.....	48
III.2.1. Courbe d'étalonnage	48
III.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant GR.	49
III.2.3. Effet du pH.....	57
III.2.4. Effet de température	59
III.2.5. Description des isothermes d'adsorption	60
III.2.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption	66
Conclusion générale.....	74

Liste des abréviations

Liste des abréviations

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

λ_{max} : longueur d'onde max (nm).

A : absorbance.

As : surface totale (m^2).

b : coefficient d'équilibre de Langmuir.

B : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

BET : Brunaur, Emmettet Teller.

C : concentration de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).

C₀ : concentration initiale du colorant (mg/L).

C₁ : concentration de la solution mère (mg/L).

C₂ : concentration de la solution fille (mg/L).

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

CEC : la capacité d'échange cationique.

CHF : charge totale du feuillet.

CHO : charge octaédrique.

CHT : charge tétraédrique.

DBO : demande biologique en oxygène (mg/L).

DCO : demande chimique en oxygène (mg/L).

DRX : diffraction des rayons X.

GR : colorant utilisé Noir éversol.

HB : halloysite brute.

HBA3 : halloysite brute activée à 3M.

HBA0,5 : halloysite brute activée à 0,5M.

Liste des abréviations

HNTs : halloysite nanotubes en anglais.

HP : halloysite purifiée.

HPA0,5 : halloysite purifiée activée à 0,5M.

HPA3 : halloysite purifiée activée à 3M.

K₁ : constante de vitesse du pseudo-premier ordre en (mg/g.min)

K₂ : constante de vitesse du pseudo-second ordre en (mg/g,min).

K_f : constante relative à la capacité d'adsorption ($\text{mg}^{(1-n)}, \text{L}^n, \text{g}^{-1}$).

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

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

m₁ : masse de l'échantillon initial qui est égale à 1g.

m₂ : masse de l'échantillon après séchage à 105°C.

m₃ : masse de l'échantillon après calcination à 1050 °C.

MEB : microscopie électronique à balayage.

MET : microscopie électronique à transmission.

n_r : intensité de l'adsorption, (adimensionnelle).

PCN : point de charge nulle.

P.F : perte au feu.

pH : potentiel d'hydrogène.

pH_i : potentiel d'hydrogène initial.

pH_f : potentiel d'hydrogène final.

PZC : les points isoélectriques.

q : quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

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

Q_m : quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g).

Liste des abréviations

q_m : capacité de rétention monomoléculaire (mg/g).

q_t : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

R^2 : coefficient de corrélation.

R_L : facteur de séparation adimensionnel.

S_s : la surface spécifique (m^2/g).

V_1 : volume de la solution mère à prélever (L).

V_2 : volume de la solution fille (L).

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1 : Structure d'une argile.

Figure I.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres.

Figure I.3 : Structure d'un minéral 1/1.

Figure I.4 : Structure d'un minéral 2/1.

Figure I.5 : Structure d'un minéral 2/1/1.

Figure I.6 : Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux.

Figure I.7 : Structure de nanotube d'halloysite.

Figure I.8 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) montrant les morphologies de l'halloysite ; sphéroïdale (A), tubes courts (B) et tubes longs (C, D).

Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption.

Figure I.10 : Les différents types isothermes d'adsorption.

Figure II.1 : Carte de situation géographique de Djebel Debbagh.

Figure II.2 : Halloysite concassée.

Figure II.3 : Halloysite poudre.

Figure II.4 : Spectrophotomètre UV/VISIBLE.

Figure II.5 : Détermination de la longueur d'onde max de GR.

Figure III.1 : Diffractogramme DRX de l'HB.

Figure III.2 : Diffractogramme DRX de l'HP.

Figure III.3 : Diffractogramme DRX de l'HBA0,5.

Figure III.4 : Diffractogramme DRX de l'HBA3.

Figure III.5 : Diffractogramme DRX de l'HPA0,5.

Figure III.6 : Détermination de PCN des adsorbants utilisés.

Figure III.7 : Courbe d'étalonnage de GR.

Liste des figures

Figure III.8 : Cinétique d'adsorption du GR en fonction de la concentration sur HB ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.9 : Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HB ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.10 : Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HP ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.11 : Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HP ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.12 : Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HBA0,5 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.13 : Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HBA0,5 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.14 : Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HBA3 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.15 : Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HBA3 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.16 : Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HPA0,5 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.17 : Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HPA0,5 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.18 : Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HPA3 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.19 : Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HPA3 ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$, $T = 22^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$).

Figure III.20 : Effet du pH sur l'adsorption de GR sur (HB ; HP ; HBA0,5 ; HBA3 ; HPA0,5 ; HPA3) ($V=40\text{ mL}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{\text{GR}}(\text{HB}; \text{HP}; \text{HPA0,5}; \text{HPA3}) = 10\text{ mg/L}$, $C_{\text{GR}(\text{HBA0,5})} = 25\text{ mg/L}$, $C_{\text{GR}(\text{HBA3})} = 50\text{ mg/L}$).

Figure III.21 : Influence du pH sur le comportement de la surface interne.

Liste des figures

Figure III.22 : Effet de la température sur l'adsorption de GR sur l'HB ($m_{HB} = 0,1 \text{ g}$;

$V = 40 \text{ mL}$, $C_{GR(HB)} = 10 \text{ mg/L}$).

Figure III.23 : Isotherme d'adsorption du GR sur l'HB (a) et l'HP (b).

Figure III.24 : Isotherme d'adsorption du GR sur l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

Figure III.25 : Isotherme d'adsorption du GR sur l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

Figure III.26 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour l'HB (a) et l'HP (b).

Figure III.27 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

Figure III.28 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

Figure III.29 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour l'HB (a) et l'HP (b).

Figure III.30 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

Figure III.31 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour l'HPA0,5 et l'HPA3.

Figure III.32 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption de GR sur l'HB (a) et l'HP (b).

Figure III.33 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption de GR sur l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

Figure III.34 : Cinétique du pseudo premier-ordre d'adsorption de GR sur l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

Figure III.35 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de GR sur l'HB (a) et l'HP (b).

Figure III.36 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de GR sur l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

Figure III.37 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de GR sur l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

Liste des tableaux

Liste des tableaux

- Tableau I.1** : La classification des principaux minéraux argileux et leurs espèces.
- Tableau I.2** : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques.
- Tableau I.3** : Principaux groupements chromophores et auxochromes.
- Tableau I.4** : Les colorants distinctifs utilisés dans le textile.
- Tableau I.5** : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.
- Tableau I.6** : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.
- Tableau II.1** : Composition chimique de l'halloysite du gisement de Djebel Debbagh.
- Tableau II.2** : Principales caractéristiques de l'halloysite de Djebel Debbagh.
- Tableau II.3** : Réactifs utilisés.
- Tableau II.4** : Codes des échantillons d'halloysite utilisés.
- Tableau II.5** : Caractéristiques physico-chimique du Noir Everzol.
- Tableau III.1** : Les valeurs du pH des adsorbants étudiés.
- Tableau III.2** : Les points isoélectriques.
- Tableau III.3** : Les valeurs du TH des adsorbants étudiés.
- Tableau III.4** : Résultats de P.F pour chaque matériau.
- Tableau III.5** : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au GR.
- Tableau III.6** : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au GR.
- Tableau III.7** : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HB.
- Tableau III.8** : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HP.
- Tableau III.9** : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HBA0,5.
- Tableau III.10** : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HBA3.
- Tableau III.11** : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HPA0,5.
- Tableau III.12** : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HPA3.

Liste des tableaux

Tableau III.13 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HB.

Tableau III.14 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HP.

Tableau III.15 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HBA0,5.

Tableau III.16 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HBA3.

Tableau III.17 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HPA0,5.

Tableau III.18 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HPA3.



Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments, nos produits cosmétiques et pharmaceutiques, etc. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie ; les colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse et leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants sont à l'origine de pollution une fois évacués dans l'environnement. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes/an [1].

L'Algérie est confrontée à de sérieux problèmes de pollution industrielle qui peuvent contaminer les sources naturelles comme l'eau qui est un élément essentiel pour la faune et la flore. L'un des plus importants polluants, sont les colorants qui, une fois dissous dans l'eau, seront parfois difficiles à traiter car ils ont une origine synthétique et une structure moléculaire complexe qui les rend plus stables et difficiles à être biodégradés [2] ; ils peuvent constituer des facteurs de risque pour notre santé et de nuisance pour notre environnement ; il est donc nécessaire de limiter le plus possible ces polluants, par la mise en place de moyens de traitement adaptés.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau se sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, la floculation, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Dans ce contexte, l'adsorption est l'une des techniques les plus adoptées pour l'élimination de colorants dans les solutions aqueuses grâce à sa capacité d'empêcher les molécules organiques telles que celles des colorants. En effet, la performance et l'efficacité de cette technique d'adsorption dépend d'une façon prépondérante de la nature du matériau utilisé comme adsorbant, son coût, son abondance locale et sa régénération, etc. Le charbon actif est l'adsorbant le plus couramment utilisé ; il est recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries. Malgré son efficacité, le charbon actif reste un matériau onéreux et pour la plupart des temps importé. Ceci a donc encouragé des travaux de recherches en s'orientant vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux et plus abondants.

Introduction générale

Cela a motivé les scientifiques à utiliser de nouveaux matériaux tels que : les déchets cellulosiques, le bois, les coques de fruits, les noyaux de fruits, les charbons minéraux et les argiles [3]. Quand ces dernières subissent des modifications structurales, ils ont une efficacité comparable à celle des charbons actifs et sont plus attrayantes sur le plan économique, dans le traitement des eaux contaminées [4]. Leurs qualités se résument en une surface spécifique importante, un pouvoir de gonflement, une énorme capacité d'échange cationique et surtout en leur disponibilité dans la nature.

La présente étude s'inscrit dans cette perspective en essayant de valoriser des argiles naturelles, particulièrement, l'halloysite Algérienne, afin d'éliminer les colorants, par adsorption et d'améliorer sa capacité de rétention par purification et activations chimiques. L'halloysite est un minéral argileux du groupe du kaolin qui représente un adsorbant efficace et prometteur à faible coût, et qui a une large gamme d'applications dans de nombreux domaines.

Le travail sera structuré en chapitres. Le premier, se compose de quatre parties ; la première représente une revue bibliographique sur les argiles en décrivant ses différents types et leurs propriétés qui leur donnent une large application dans divers domaines. Par ailleurs, une deuxième partie est dédiée à l'halloysite, ainsi que les méthodes de sa purification et son activation afin d'améliorer ses propriétés physico-chimiques. La troisième partie porte sur les généralités des colorants et leurs effets néfastes sur la santé et l'environnement. Enfin, une dernière partie décrit et définit en détails le procédé d'adsorption.

Le deuxième chapitre est consacré au matériel et méthodes utilisés. Il comprend la purification et l'activation de l'halloysite de Djebel Debbagh utilisée, de même que, la caractérisation par différentes techniques physico-chimiques des matériaux employés dans cette étude (Diffraction des rayons X, UV-visible, analyses physicochimiques...) suivi ensuite par l'adsorption des colorants en particulier le colorant Noir éverzol choisi, sur nos argiles brutes, purifiées et activées afin de faire une comparaison entre nos adsorbants et d'étudier l'effet des traitements utilisés sur la structure et l'efficacité des argiles.

Introduction générale

Le troisième chapitre est consacré aux résultats et aux interprétations correspondantes. Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale dans laquelle les principaux résultats sont résumés, ainsi que quelques perspectives.

Introduction générale

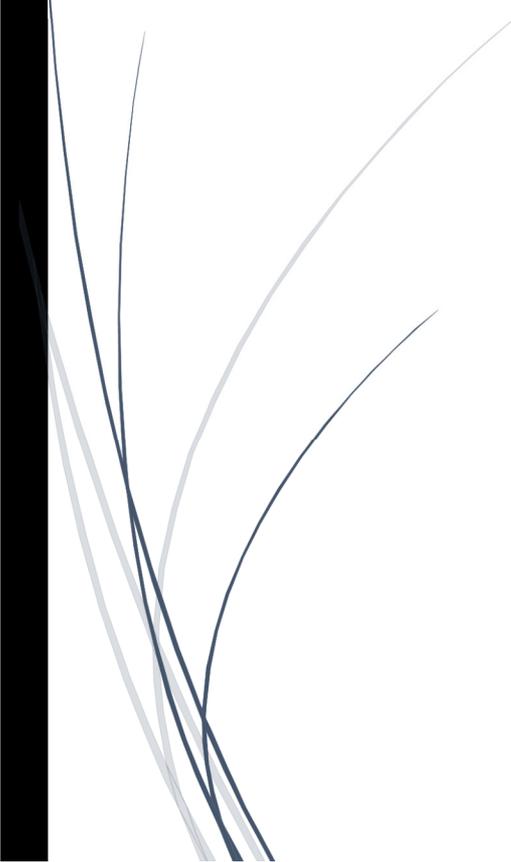
Références

- [1] MANSOUR. H., BOUGHZALA. O., BARILLIER. D., CHEKIR-GHEDIRA. L., & MOSRATI. R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24(3), 209-238. (2011).
- [2] ADDOU. L, & BENHAMMAR. A, Synthèse bibliographique sur l'utilisation des argiles modifiées dans l'élimination des colorants. Université Khemis Miliana (2021).
- [3] BATZIAS. F. A, SIDIRAS. D. K, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, *Journal of Hazardous Materials*, 141 (2007) 668-679.
- [4] ABBAS. M., valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat. Université Boumerdes (2015).



Chapitre I :

Revue bibliographique



Chapitre I : Revue bibliographique

Chapitre I : Revue bibliographique

Ce chapitre introductif se compose de six grandes parties dans lesquelles nous avons traité des points relatifs aux généralités de notre travail. Il nous a paru utile de commencer d'abord par une description de l'adsorbant utilisé, à savoir l'halloysite. Nous avons exposé également les protocoles de purification et d'activation des argiles. Enfin, on a terminé par un aperçu général sur les colorants et leurs effets néfastes sur la santé et l'environnement, ainsi que, le phénomène d'adsorption qui est un phénomène primordial pour l'élimination de ces colorants.

I.1. Les argiles

I.1.1. Définition

Le mot argile a une origine grecque, il vient du terme argilos dérivé d'Argos qui signifie blanc [1] ; et selon la définition latine, l'argile "argilla", se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2 \mu\text{m}$) [2].

Pour rendre la définition plus simple et plus complète, on se référera à la définition qui a été fournie par **Caillere** et **Henin** [3]: "les roches argileuses sont des mélanges de minéraux dont une fraction importante présente une taille correspondant à l'état argileux, soit sensiblement $2 \mu\text{m}$, et comportent, outre des minéraux spécifiques qui leurs confèrent leurs caractéristiques, des minéraux variés pouvant induire l'une ou l'autre des propriétés de l'état argileux. Parmi les minéraux non spécifiques les plus courants, figurent les oxydes ou les hydroxydes d'un certain nombre d'éléments, la silice, les feldspaths, des carbonates et des phosphates. Il existe souvent une quantité plus ou moins grande de matière organique, en particulier dans les dépôts situés près de la surface du sol".

I.1.2. Origine

L'argile est principalement produite par l'altération des roches, suivie par une évolution continue sur le temps à l'échelle géologique, tout en passant d'un minéral argileux à un autre et en changeant ses propriétés initiales en fonction de l'environnement.

Chapitre I : Revue bibliographique

On trouve deux types d'argile :

- Les argiles d'altération (gisement primaire) : décomposition de la roche mère (granite, gneiss, feldspath) sous l'action de l'eau, du CO₂ ou de la chaleur [4].
- Les argiles de sédimentation (gisement secondaire) : décomposition de la roche mère puis transport et sédimentation [4].

I.1.3. Structure

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème "phillon" issu du grec signifiant : qui a l'aspect de feuille) [5], et sont classés selon leur microstructure [6]. Ces cristallites d'argile sont formées par l'empilement parallèle de couches élémentaires dont la charpente est principalement composée d'ions d'oxygène et d'hydroxyde, alors que les plus petits cations sont localisés dans les cavités de la charpente [7]. Cet empilement de feuillets élémentaires est ordonné comme suit : [1]

- Les plans sont constitués d'atomes ;
- Les couches tétraédriques et octaédriques sont constituées de combinaisons de plans ;
- Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont constitués de combinaisons de couches ;
- Ainsi le cristal est le résultat de l'empilement de ces couches.

La structure des argiles est représentée en **figure I.1**.

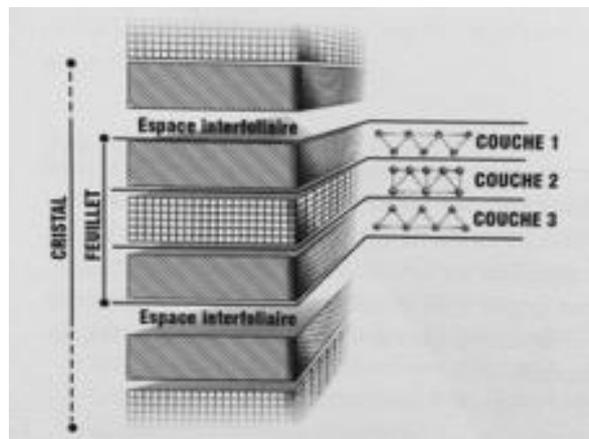


Figure I.1 : Structure d'une argile [6].

Chapitre I : Revue bibliographique

- **Couche tétraédrique** : dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice est situé au centre d'un tétraèdre équidistant de quatre atomes d'oxygènes ou hydroxydes. Le groupe de tétraèdre de silice ($\text{Si}(\text{OH})_4$) est disposé selon un réseau hexagonal, qui se répète infiniment. Il s'agit d'une combinaison différente entre deux unités de couche octaédrique et de couche tétraédrique (voir **Figure I.2**), ainsi que la modification de la structure de base qui forme la gamme de minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.
- **Couche octaédrique** : elle est formée par des octaèdres composés de six oxygènes et/ou hydroxydes et d'un cation central généralement Al^{3+} et/ou Fe^{3+} et/ou Mg^{2+} et/ou Fe^{2+} .

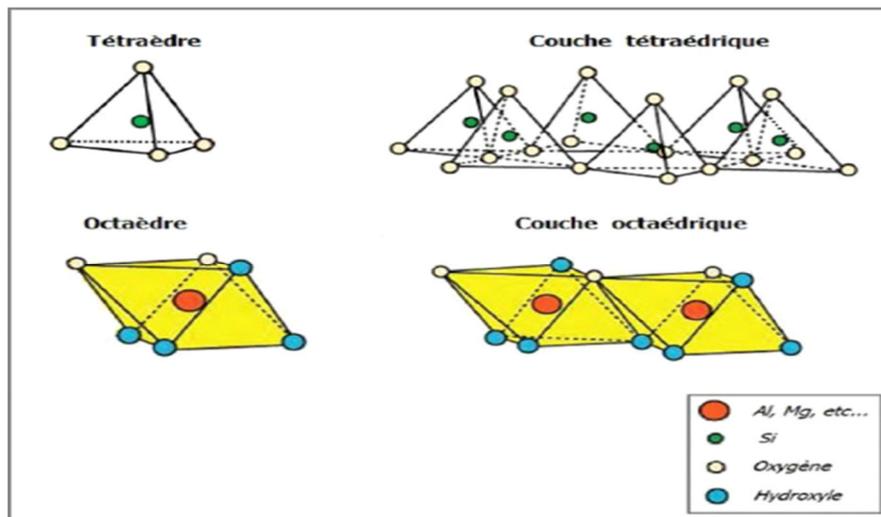


Figure I.2 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [8].

I.1.4. Classification

La détermination et l'identification des minéraux argileux se fait par l'utilisation des rayons X [9]. Cependant, ce sont les données cristallographiques sur les macrophyllites qui ont fourni le premier élément essentiel de la classification : épaisseur des feuillets, agencement structural des feuillets, constitution cristalochimique. Vers 1930, trois types fondamentaux de feuillets dont les épaisseurs sont respectivement 7, 10 et 14 Å (Kaolinite, mica, chlorite ou suivant une dénomination plus générale type 1/1, 2/1 et 2/1/1) furent mis en évidence :

Chapitre I : Revue bibliographique

- **Les minéraux de type 1/1 (T-O) :** ils sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (**figure I.3**) avec une distance interfoliaire d'environ 7 Å ; il s'agit de la structure argileuse la plus simple [10]. Le principal représentant de cette famille est la kaolinite.

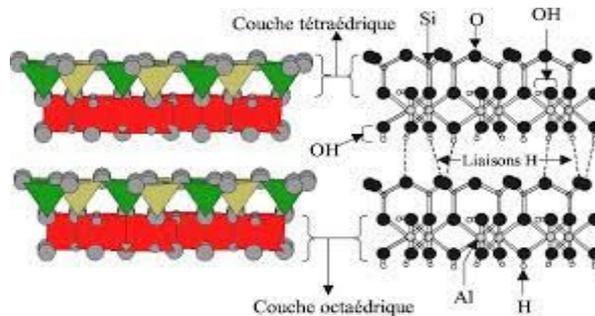


Figure I.3 : Structure d'un minéral 1/1 [11].

- **Les minéraux de type 2/1 (T-O-T) :** leur feuillet est constitué de deux couches de silice tétraédriques et d'une couche d'alumine octaédrique (**figure I.4**), mais la composition de cette couche octaédrique varie avec l'argile. La distance de base est d'environ 10 Å. Ce type d'argile est notamment représenté par les smectites [12].

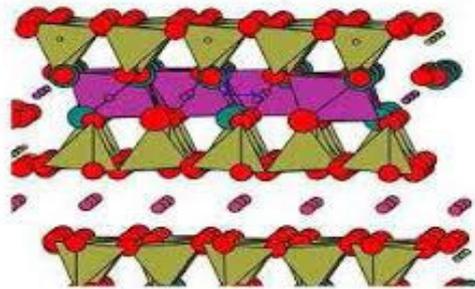


Figure I.4 : Structure d'un minéral 2/1 [11].

- **Minéraux de type 2/1/1 (T-O-T-O) :** ces minéraux appartiennent à la famille des chlorites [12]. Ce groupe est constitué d'un feuillet et d'une couche interfoliaire octaédrique de type (2/1) (**figure I.5**). L'épaisseur des feuillets est d'environ 14 Å.

Chapitre I : Revue bibliographique

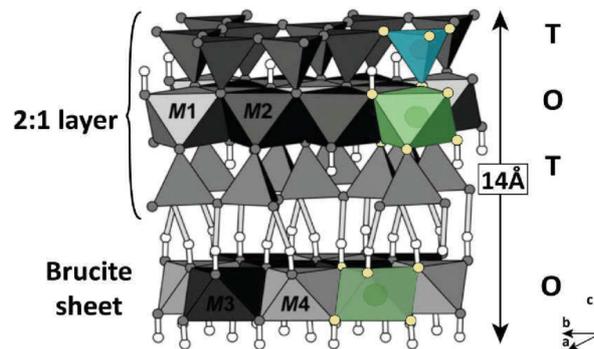


Figure I.5 : Structure d'un minéral 2/1/1 [13].

La charge tétraédrique « CHT » ou la charge octaédrique « CHO » correspond à une différence entre le nombre de charges positives, tétraédriques ou octaédriques, apportées par les cations, et le nombre de charges négatives à compenser pour assurer la neutralité électrique des tétraèdres ou des octaèdres. La somme de ces deux termes, CHF, représente la charge totale du feuillet qui est un critère important de classification entre les différentes familles de phyllosilicates. Cette classification est représentée dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1 : La classification des principaux minéraux argileux et leurs espèces [14].

Groupe	Feuillet	CHF	Exemples
Kaolin	1 : 1	0	Kaolinite, dickite, nactrite
Pyrophyllite	2 : 1	0	Pyrophyllite
Mica	2 : 1	1	Muscovite, paragonite
Chlorite	2 : 1		Donbassite Clinochlore, chamosite, nimite
Smectite	2 : 1	0,2 à 0,6	Montmorillonite, beidellite Saponite, hectorite
Palygorskite	2 : 1	Variable	Palygorskite
Sepiolite	2 : 1		Sepiolite

Chapitre I : Revue bibliographique

I.1.5. Propriétés

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillets, à leur charge variable [15], à la possibilité d'échanges d'ions, aux propriétés absorbante et adsorbante et à la plasticité des roches.

I.1.5.1. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC), exprimée en milliéquivalent, mesure la quantité de cations qu'un échantillon peut retenir sous forme échangeable à la surface des argiles et de la matière organique qui le composent [16]. Elle dépend à la fois d'une charge permanente [17], c'est-à-dire une charge électrique négative et constante spécifique à la structure de ces particules, et d'une charge variable semblable à celle des oxydes [17]. La CEC mesure, en effet, le nombre de cations échangeables monovalents et divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+}), afin de compenser la charge électrique de 100g d'argile calcinée, à $\text{pH} = 7$. Le **tableau I.2** indique les surfaces spécifiques et les capacités d'échanges cationiques des différents minéraux argileux.

Tableau I.2 : Surface spécifique et capacité d'échanges cationiques [18].

Minéral	Surface interne (m^2/g)	Surface externe (m^2/g)	Surface totale (m^2/g)	C.E.C (meq/kg)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

I.1.5.2. La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique (Ss), appelée aussi « aire massique », représente la surface totale (As) par unité de masse (M) et on l'exprime généralement en m^2/g .

Chapitre I : Revue bibliographique

$$S_s = \frac{A_s}{M} \text{ (m}^2\text{/g)} \dots\dots\dots \text{(I.1)}$$

On peut éventuellement l'exprimer en surface par unité de volume, soit en ($\text{m}^2/\text{m}^3 = \text{m}^{-1}$) (Hillel, 1992), mais ceci est assez rare [19].

La surface importante des argiles par rapport au volume des particules est la conséquence de leur taille fine [20], cette surface spécifique est l'un des paramètres physiques les plus importants dans la caractérisation des minéraux argileux [21]. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [20].

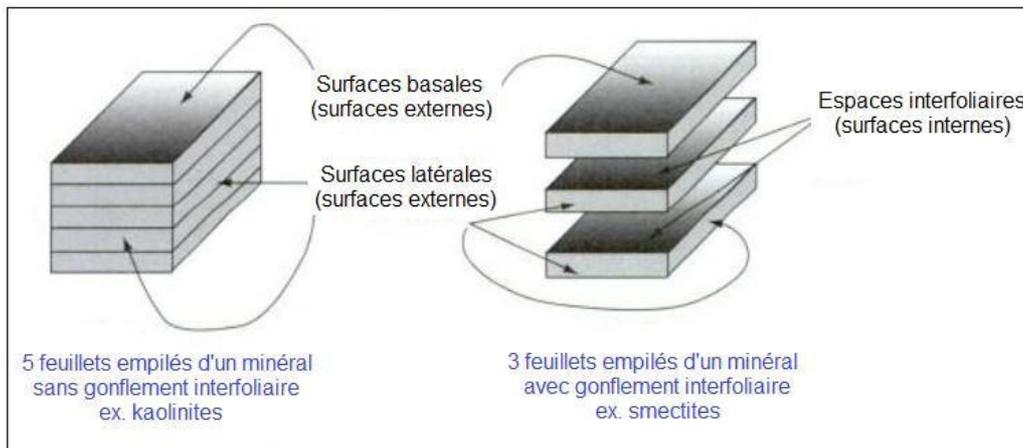


Figure I.6 : Illustration de l'empilement des feuillets, montrant les surfaces internes et externes des minéraux argileux [21].

I.1.5.3. Propriétés colloïdales

Les argiles gonflent dans l'eau, deviennent plastiques et se dispersent dans l'eau pour donner une solution colloïdale de particules inférieures au μm , d'où leur utilisation comme stabilisateur de dispersion ou agent de suspension.

I.1.5.4. Propriétés absorbantes, adsorbantes et dispersion

- **Pouvoir absorbant :** ce pouvoir absorbant est utilisé pour décolorer et désodoriser.
- **Pouvoir adsorbant :** l'adsorption se définit comme la fixation d'une substance chimique (adsorbat), liquide ou gazeuse, à la surface d'un matériau solide

Chapitre I : Revue bibliographique

(adsorbant). Les argiles ont un très fort pouvoir d'adsorption ; par exemple, elles adsorbent les métaux lourds, les colorants, les liquides inflammatoires... etc [22].

- **Dispersion** : les argiles ont une propriété commune, cette propriété est le pouvoir de se disperser au contact de l'eau [23], c'est-à-dire la capacité de former des suspensions de différentes stabilités.

I.1.5.5. La porosité et la perméabilité

La porosité est l'ensemble des volumes de petite taille [24] correspondant au volume relatif des espaces vides présents dans le matériau ; la perméabilité mesure l'aptitude du matériau à se laisser traverser par un fluide [25], elle dépend de la structure interne de l'espace poreux et particulièrement de la connectivité de ses différents éléments [24].

La plupart des matériaux solides sont poreux et leurs propriétés physiques et chimiques dépendent de la structure et de la taille de leurs pores. En effet, la porosité d'un matériau solide influence sa réactivité chimique et son interaction physique avec les gaz et les liquides. C'est pourquoi le contrôle et la détermination de la porosité des minéraux argileux revêt une grande importance industrielle du fait de nombreuses applications très spécifiques de ce paramètre dans divers domaines industriels.

I.1.6. Applications

En raison de leurs propriétés, les argiles peuvent être utilisées dans différentes applications [26]. En dehors de la fabrication de matériaux de construction, par exemple, elles sont utilisées pour le développement de matériaux nanocomposites polymères ou dans le raffinage d'huiles alimentaires ; l'argile est également utilisée dans les produits cosmétiques (crèmes pour le soin du visage... etc) ou pharmaceutique (comme le Smecta). Grâce à leurs propriétés, les argiles jouent également un rôle important dans le stockage des déchets.

Ainsi, de par sa faible perméabilité et sa capacité d'échange cationique, l'argile permet l'effet de « piège » face à la contamination métallique ; l'argile se présente sous

Chapitre I : Revue bibliographique

forme modifiée ou en état brut et elle est utilisée comme matériau pour les centres de stockage de déchets [27].

I.2. L'halloysite

I.2.1. Définition

L'halloysite est un dioctaèdre 1:1 du groupe du kaolin. Elle se présente sous forme de masse compacte difficile à délayer dans l'eau, non toxique. Ses principaux constituants sont l'oxygène (55,78%), le silicium (21,76%), l'aluminium (20,90 %) et l'hydrogène (1,56%).

En raison de sa faible surface spécifique et de sa faible CEC, l'halloysite a été considérée comme une argile de faible activité [28]. Plusieurs argiles riches en halloysite montrent une forte sélectivité pour les cations peu hydratés, tels que NH_4^+ , K^+ , et Cs^+ [28].

I.2.2. Historique [28]

Le nom 'halloysite' a été inventé par **Berthier** (1826), en l'honneur d'**Omalius d'Halloy** qui a été à l'origine de sa découverte, dans un minéral identifié dans un échantillon liégeois (Belgique). Afin d'éviter toute confusion entre les termes « halloysite », « méthaloloysite », et « halloysite hydratée », **Mehmel** (1935) a proposé que le nom « halloysite » soit réservé au minéral entièrement hydraté. **Hendrik** (1938) a proposé « halloysite hydratée » pour le même minéral, tandis qu'**Alexander et al.** (1943) et plus tard **Faust** (1955) ont suggéré « endellite » (d'après l'un des découvreurs, un nom privilégié par **Bradley** (1945)). La phase déshydratée a été appelée méta halloysite par **Mehmel** (1935) et « halloysite » par **Alexander et al.** (1943).

MacEwan (1947) a suggéré que les formes hydratées et déshydratées de l'halloysite soient les membres terminaux d'une série, différents par leur degré d'hydratation. Il a proposé le nom « halloysite » pour le matériau interfoliaire [5] de 10Å, et « Meta halloysite » pour le nombre final déshydraté (avec un espacement de 7Å). Plus tard, **Brindley** (1961) et **Grim** (1986) ont proposé l'halloysite-(10Å) et l'halloysite (7Å) pour indiquer l'état d'hydratation. Bien que cette nomenclature soit maintenant

Chapitre I : Revue bibliographique

généralement acceptée, la possibilité de confondre l'halloysite-(7Å) avec la Kaolinite demeure.

I.2.3. Structure

L'halloysite est formée de deux couches (feuillet), une couche tétraédrique [SiO_4] partageant les coins et une couche octaédrique partageant les bords [AlO_6]. Chacune d'elles est séparée par une monocouche de molécules d'eau. La présence de ces molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction des interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents permettant leur enroulement en tubes [29] comme illustré en **figure I.7**.

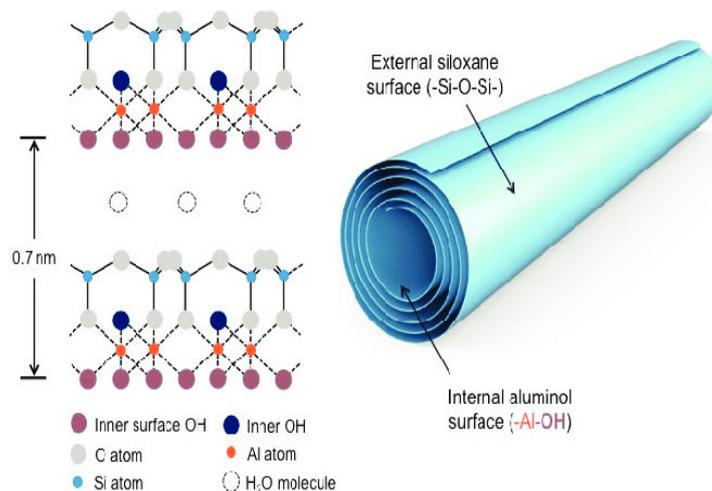


Figure I.7 : Structure de nanotube d'halloysite [30].

La formule empirique de l'halloysite peut être exprimée sous la forme $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, où n est égale à 2 pour l'halloysite-(7 Å) et n égale à 4 pour l'halloysite-(10 Å) [28].

Les particules de l'halloysite peuvent adopter une variété de morphologies, dont la plus courante est le tube allongé, d'où son abréviation en anglais HNTs (halloysite nanotubes). Cependant, des particules de forme lamellaires, tubulaires courts et sphéroïdales ont toutes été largement rapportées. [28].

Chapitre I : Revue bibliographique

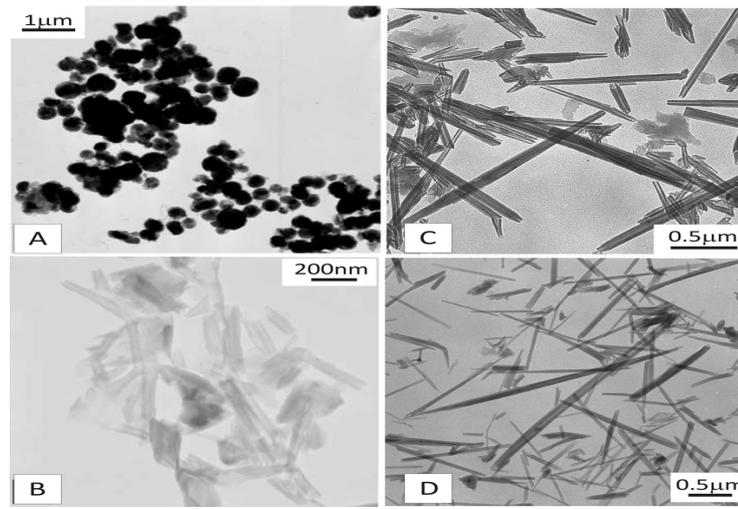


Figure I.8 : Images de microscopie électronique à transmission (MET) montrant les morphologies de l'halloysite ; sphéroïdale (A) [31], tubes courts (B) [31] et tubes longs (C, D) [32].

I.2.4. Propriétés

La structure particulière de l'halloysite, associée à sa nature chimique, lui confère des propriétés physico-chimiques très intéressantes, telles que : [12]

- Surface spécifique typique - $65 \text{ m}^2/\text{g}$;
- Biocompatibilité ;
- Facteur de forme important de l'ordre de 10-50 ;
- Grande porosité avec un volume poreux globale de $1,25 \text{ ml/g}$ en moyenne ;
- Faible charge de surface et une surface chargée négativement (pour des pH de 6-7) et une surface interne chargée positivement (pour un pH en dessous de 8,5).
- Indice de réfraction - 1,54 ;
- Diamètre moyen du tube - 50 nm.

I.2.5. Applications

- **Lutte anti corrosion** : l'halloysite sert au transport et à la diffusion d'inhibiteurs de corrosion [33].
- **Résistance thermique** : l'halloysite est utilisées dans la fabrication de céramique de haute qualité qui résistent à des hautes températures.

Chapitre I : Revue bibliographique

- **Domaine de fabrication** : les HNTs sont utilisés pour le stockage de l'hydrogène moléculaire, les conversions catalytiques, le traitement des hydrocarbures, l'amélioration de la dispersion et comme nanoréacteur enzymatique.
- **HNT comme matrice d'immobilisation** : l'halloysite est utilisée pour atténuer la dégradation des enzymes et des ions métalliques par leur immobilisation ou leur encapsulation sur des supports tels que la silice, les zéolithes, la kaolinite intercalée.
- **Nanocomposites polymères** : utilisée comme hôte pour la polymérisation de plusieurs polymères conducteurs.
- **Réponse cellulaire** : l'halloysite est utilisée dans l'ingénierie tissulaire ainsi que dans les systèmes d'administration macromoléculaires.
- **Dépollution** : utilisée pour l'intercalation des molécules telles que les amides, l'acétate de potassium. Les HNTs naturels utilisés comme adsorbants des colorants cationiques tels que le bleu de méthylène et le vert malachite.

I.3. Purification de l'halloysite

Les nanotubes d'halloysite (HNTs) ont fait l'objet d'une grande attention dans le domaine des nanotechnologies en tant que nanomatériaux naturels à haute valeur ajoutée. Malgré leur potentiel important en tant que supports d'agents actifs et de charges dans les structures nanocomposites, l'inhomogénéité des HNTs en terme de longueur et de diamètre ainsi que leur tendance à l'agglomération posent des obstacles importants à leur utilisation dans un plus large éventail d'application et nécessite des méthodes de séparation avancées afin d'obtenir des produits de haute qualité. Deux approches ont été expérimentées pour recueillir et épurer les fractions argileuses.

I.3.1. Sédimentation

La sédimentation est un processus de séparation des fractions argileuses en suspension dans l'eau pour récupérer une argile plus fine ($< 2\mu\text{m}$), la présence des impuretés de déférente nature perturbe ce processus. La décantation des particules fines d'argile nécessite beaucoup de temps ; c'est pour cela que la centrifugation et la filtration forcent l'accélération de la vitesse de chute [34].

Chapitre I : Revue bibliographique

I.3.2. Traitements chimiques

Le processus de purification est généralement un traitement acide pour l'élimination des impuretés à grosses particules comme le calcaire et le quartz, la dispersion des ions hydroxyles (OH^-) du réseau d'argile, le changement de la nature des liaisons internes, l'augmentation de volume poreux et la surface spécifique ou encore l'augmentation du nombre de sites acides dans l'argile [35].

➤ **Traitement par acide chlorhydrique HCl :**

- En 1989, les études de **Gonzalez et al** ont donné comme résultat une augmentation de la surface superficielle d'argile de 138 à 399 m^2/g , due à la dissolution partielle de couches octaédriques et la création de la microporosité après un traitement par HCl. [36].
- En 1995, selon **Barríos et al**, le traitement par HCl a montré l'élimination des cations Ag^{2+} , Al^{3+} de la couche octaédrique avec une augmentation importante de la surface spécifique de l'échantillon traité [37].

- #### ➤ **Traitement par Peroxyde d'hydrogène H_2O_2 :** dans les sols, l'argile se trouve mélangée avec d'autres particules, c'est pour cela qu'il faut purifier et séparer les minéraux argileux par la destruction de la matière organique à l'aide de H_2O_2 .

I.4. Activation de l'halloysite

Les solides poreux en général et les argiles en particulier, se caractérisent par leur capacité d'adsorption. Cette propriété est due essentiellement à leur acidité naturelle et à leurs surfaces spécifiques élevées, pour améliorer cette capacité on lui fait subir un traitement thermique ou chimique.

I.4.1. Activation chimique

L'acide sulfurique qui est considéré comme un acide qui influe fortement sur les caractéristiques de l'argile et ceci en fonction des conditions du traitement (concentration de l'acide, température du traitement, temps de contact...). Il détruit profondément le réseau cristallin avec une formation de bonne quantité de silice amorphe. L'effet de l'acide se produit selon un mécanisme bien défini qui commence par l'adsorption d'acide sur la

Chapitre I : Revue bibliographique

surface de notre argile ; cela se traduit par le remplacement des ions échangeables par des protons qui se diffusent ensuite dans les sites actifs du solide où se déroulent les réactions chimiques (coupure et formation de liaisons). La solubilité des produits par ces réactions chimiques est ensuite désorbée dans la phase liquide. [38].

L'attaque chimique augmente la surface spécifique d'une façon significative, liée aux différents oxydes de fer, d'aluminium et de magnésium ; le taux d'élimination de ces derniers augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide [39].

I.4.2. Activation thermique

L'exposition de l'argile à la chaleur s'appelle un traitement thermique qui induit des modifications au niveau de la structure. Le départ de l'hydratation de l'eau (interfoliaire) est presque total à 220°C. Le domaine des températures de départ de l'eau de constitution et des hydroxyles des octaèdres est plus élevé (environ 220 à 350°C). Cette déshydratation libère des sites et accroît ainsi la surface spécifique de l'argile, alors que la capacité d'adsorption du matériau traité est améliorée [40]. La résistance du matériau limite ce traitement à des températures élevées qui pourraient détruire la forme structurale [41].

Tous ces traitements ont pour but d'améliorer les propriétés des argiles (l'halloysite dans notre cas) pour l'utiliser dans plusieurs domaines comme nous l'avons cité précédemment (par exemple, décoloration par la technique d'adsorption).

I.5. Les colorants

I.5.1. Définition

Un colorant est une substance colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, et le colore en s'y dissolvant et/ou se dispersant. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (365 à 750 nm) [42], la transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores ; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense [43].

Chapitre I : Revue bibliographique

I.5.2. Classification des colorants [44]

- **Classification chimique** : la classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (**Tableau 1.3**).

Tableau I.3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [43].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

- **Classification tinctoriale** : si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de **Van der Waals** ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes. Dans le **tableau I.4** on représente les colorants distinctifs utilisés dans les opérations de coloration du textile.

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.4 : Les colorants distinctifs utilisés dans le textile. [43].

Classe de colorant	Description
Acides	Composés anioniques hydrosolubles
Basiques	Hydrosolubles, Appliqués dans les bains de teinture faiblement acides ; colorant très lumineux
Directs	Composés hydrosolubles et anioniques ; peut être appliqué directement à cellulosique sans mordant (ou métaux comme le chrome et le cuivre)
Dispersés	Non hydrosoluble
Réactifs	Composés hydrosolubles et anioniques ; la classe la plus grande de colorants
Soufrés	Composés organiques contenant du soufre
De cuve	Insoluble dans l'eau ; les colorants les plus anciens ; plus complexes chimiquement

I.5.3. Domaine d'utilisation des colorants

Les colorants sont utilisés dans différents domaines industriels par exemples : [45]

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...)
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments) ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques... ;
- Dans l'imprimerie (encres, papier) ;
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants) ;
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires) ;
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires...).

Chapitre I : Revue bibliographique

I.5.4. Impacts des colorants sur l'environnement et la santé

I.5.4.1. Les impacts dangereux sur l'environnements

- Pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques [46] ;
- Altération de la production de l'eau potable [47] ;
- Appauvrissement en oxygène dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [47] ;
- Apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales [47] ;
- Blocage de la photosynthèse des plantes aquatiques [47].

I.5.4.2. Les impacts dangereux sur la santé

Sont dus à certaines capacités des colorants qui peuvent : [46]

- Etre toxiques pour la vie piscicole [47] ;
- Etre Génotoxiques ;
- Entraîner des cancers de la thyroïde ;
- Entraîner des tumeurs des glandes surrénales ;
- Contenir des substances cancérigènes ;
- Avoir des actions sur le système nerveux central ;
- Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;
- Augmentation de la perméabilité intestinale.

I.5.5. Législation sur l'environnement

Vu le grand danger que pose l'industrie textile et l'utilisation des colorants dans notre vie quotidienne, sur l'environnement et notre santé, l'Algérie, comme tous les pays, a mis en place une réglementation stricte N°06-141 sur les rejets des effluents textiles dans le milieu hydrique (**tableau I.5**) [48].

Chapitre I : Revue bibliographique

Tableau I.5 : Valeurs limites de quelques paramètres pour les effluents textiles.

Paramètres	Valeur limite
T(°C)	30
pH	6,5-8,5
DBO ₅ (mg/L)	150
DCO (mg/L)	250
Matières décantables (mg/L)	0,4
Matières non dissoutes (mg/L)	30
Oxydabilité (mg/L)	100
Permanganate (mg/L)	20

I.5.6. Procédés de traitement des colorants

La pollution de plus en plus grandissante a été la source de la mise en place de nombreuses techniques et méthodes pour le traitement des colorants. Parmi ces techniques, on peut citer : [49]

❖ Méthodes chimiques

- Les procédés classiques d'oxydation chimique qui sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter tel que (Cl₂, O₂ ; H₂O₂, O₃) ;
- Les procédés d'oxydation avancée (électrochimique et photochimique) [43].

❖ Méthodes biologiques

- Traitement sur un lit fluidisé [50] ;
- Traitement sur une boue activée [51].

Chapitre I : Revue bibliographique

❖ Méthodes physiques

- Filtration membranaire ;
- Echange d'ions [43] ;
- Coagulation / Flocculation ;
- Adsorption.

I.6. Adsorption

I.6.1. Définition

Le terme « adsorption » a été proposé pour la première fois par **Charles Kayser** en **1881**, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [52]. C'est un phénomène de surface dont le préfixe « ad » (sur) qui vient du latin [53] et qui signifie que les molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des matériaux considérés selon divers processus plus ou moins intenses : la chimisorption et la physisorption [54]. Les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat ; et le solide appelé adsorbant [55].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par diffusion moléculaire, atteint son équilibre d'une manière relativement rapide (de quelques secondes à quelques minutes), mais les adsorbants microporeux peuvent se prolonger plus longtemps en raison du ralentissement de la diffusion du gaz dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de gaz [56].

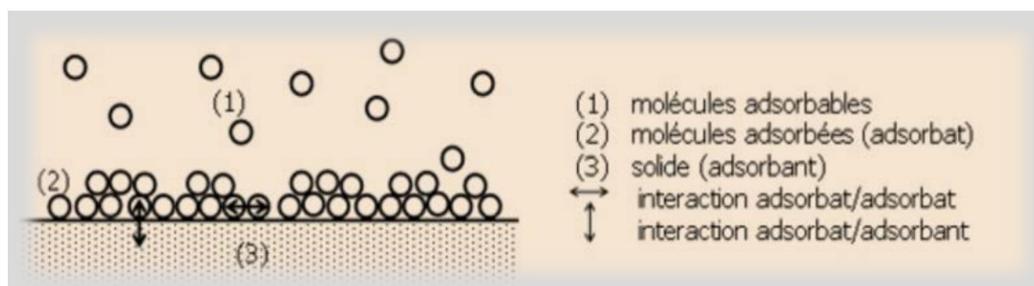


Figure I.9 : Représentation schématique du phénomène d'adsorption [57].

Chapitre I : Revue bibliographique

I.6.2. Types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption [58]:

- **L'adsorption physique ou physisorption** : est due à des forces de van der Waals, responsables des attractions moléculaires dans tous les gaz et de leur condensation sous forme de liquide ou de cristaux moléculaires. La formation d'un film physisorbé peut être comparée au phénomène de condensation d'une vapeur en liquide.
- **L'adsorption chimique ou chimisorption** : entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique.

Les principales différences entre ces deux types sont regroupées dans le **tableau I.6** ci-dessous.

Tableau I.6 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. [59].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mol	20 à 100 Kcal/mol
Température de processus	Inférieur à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van Der Waals)	Chimique
La désorption	Plus au moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à une monocouche

Chapitre I : Revue bibliographique

I.6.3. Mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes [60] :

- **Diffusion externe** : elle correspond au transfert du soluté (l'adsorbat) du sein de la solution vers le film entourant l'adsorbant, cette étape peut être négligée sous l'effet d'une bonne agitation ;
- **Diffusion interne** : transfert diffusionnel de l'adsorbat à travers le film liquide vers la surface externe du solide ;
- **Réaction d'adsorption** : lorsque des liaisons chimiques existent entre les ions échangés et les groupements fonctionnels de l'adsorbant, les réactions de dissociation et de formation des complexes se produisent avec une vitesse finie qui peut limiter la vitesse globale de l'échange.

I.6.4. Paramètres influant sur l'adsorption

Le processus d'adsorption peut être influencé par différents facteurs liés à l'adsorbant, l'adsorbat ou aux conditions opératoires [61]:

- **Facteurs liés à la nature de l'adsorbant** :
 - La surface spécifique ;
 - Le diamètre des pores ;
- **Facteurs liés à la nature de l'adsorbat** :
 - La surface ;
 - Le volume ;
 - Les groupements fonctionnels induisant des effets de polarisabilité, solubilité...
 - La masse moléculaire.
- **Facteurs liés aux conditions opératoires** :
 - L'humidité de l'air ;
 - Le pH ;
 - La température du milieu ;
 - La vitesse d'agitation ;
 - La masse d'adsorbant.

Chapitre I : Revue bibliographique

I.6.5. Quantités d'adsorption (capacité d'adsorption)

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad \dots\dots\dots (I.2)$$

Avec :

q: quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (**mg/g**) ;

C₀ : concentration initiale (**mg/L**) ;

C : concentrations à l'équilibre (**mg/L**) ;

V : volume de l'adsorbat (**L**) ;

m : masse de l'adsorbant (**g**).

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe présentant l'évolution de (**qe**) en fonction de (**Ce**) [62].

I.6.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la représentation de la quantité adsorbée en fonction de la pression d'équilibre à une température donnée.

Les isothermes d'adsorption peuvent être classées en six types comme le montre la **figure I.10 : [63]**

- **Les isothermes de type I** : sont obtenues avec les matériaux microporeux. La faible diversité concernant la taille des pores est à l'origine de la saturation atteinte à une pression relativement faible.
- **Les isothermes de type II** : montrent une variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée passant d'un remplissage monocouche à la formation de plusieurs couches. C'est le type d'isothermes obtenues avec adsorbants non poreux ou macroporeux.

Chapitre I : Revue bibliographique

- **Les isothermes de type III** : sont aussi obtenues avec des adsorbants non poreux ou macroporeux. Elles sont caractérisées par de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce type d'isothermes est rarement rencontré.
- **Les isothermes de type IV** : sont identiques à celles de type II aux basses pressions. Un palier de saturation est toutefois observé aux pressions élevées. Ce type d'isothermes est obtenu avec les adsorbants mésoporeux. Généralement l'adsorption n'y est pas réversible, et on observe une hystérésis entre les isothermes d'adsorption et celles de désorption.
- **Les isothermes de type V** : sont caractérisées par de faibles interactions adsorbant-adsorbat avec présence d'hystérésis. Elles sont obtenues aussi avec les adsorbants mésoporeux.
- **Les isothermes de type VI** : sont des isothermes à paliers. Elles sont caractéristiques de l'adsorption sur une surface quasi uniforme.

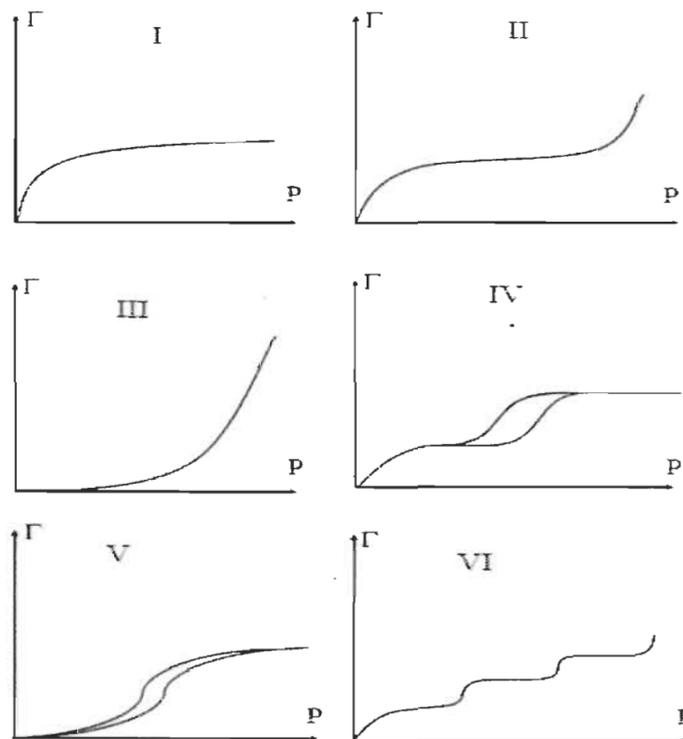


Figure I.10 : Les différents types isothermes d'adsorption [63].

Chapitre I : Revue bibliographique

I.6.7. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs expressions ont été établies pour la quantité adsorbée en fonction de la concentration dans un système liquide ou gazeux. Nous citons ci-dessous les modèles les plus connus, qui font partie des équations typiques du groupe des isothermes à deux paramètres. Elles sont également les équations des isothermes les plus utilisées.

➤ **Modèle de Langmuir** : il est représenté par la forme suivante :

$$q = \frac{q_m b c}{1 + b c} \dots\dots\dots (I.3)$$

Où **qm** et **b** sont les deux paramètres de l'isotherme.

Le coefficient d'équilibre de Langmuir **b** détermine la direction dans laquelle se déplace l'équilibre adsorbat-adsorbant. Des valeurs plus élevées indiquent que l'équilibre se déplace vers la formation résultante du complexe adsorbant-adsorbat.

La possibilité d'un processus d'adsorption peut se définir à partir du facteur de séparation adimensionnel, noté **RL**, donné par la relation :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_f C_0} \dots\dots\dots (I.4)$$

Où **C₀** est la concentration initiale en corps dissous (**mg/L**) ; **RL** est une grandeur sans unité qui indique si l'adsorption est d'autant plus favorable quand **RL** tend vers zéro (**RL** → 0) et d'autant plus défavorable quand **RL** tend vers un (**RL** → 1).

➤ **Modèle de Freundlich** : qui est représenté par la forme ci-dessous : [64]

$$q = K_f \cdot C^{(1/n_f)} \dots\dots\dots (I.5)$$

Avec **K_f** et **n_f** les paramètres de l'isotherme.

K_f est une constante relative à la capacité d'adsorption. Comme **C_e** est souvent exprimé en **mg.L⁻¹** et **q_e** en **mg.g⁻¹**, l'unité de **K_f** est **mg⁽¹⁻ⁿ⁾.Lⁿ.g⁻¹**. La constante **n_f** (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

L'isotherme de **Langmuir** est plus adaptée pour l'adsorption monocouche attribuée à la chimisorption, tandis que le modèle de **Freundlich** est mieux appliqué à l'adsorption sur des sites hétérogènes à la surface d'un solide attribué à la physisorption.

Chapitre I : Revue bibliographique

La forme de l'isotherme de **Freundlich** dépendra de la valeur de n_f qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner les informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur n_f , on distingue les différents cas suivants [65] :

- $n_f > 1$: adsorption favorable ;
- $n_f < 1$: Adsorption faible.

I.6.8. Modèles cinétiques d'adsorption

Différents modèles ont été proposés dans la littérature afin de décrire la cinétique d'adsorption du soluté sur un solide. Parmi ces modèles nous en citerons les suivants :

➤ **Modèle du pseudo-premier ordre (modèle Lagergren) :**

Ce modèle de premier ordre a été proposé par **Lagergren** en 1898 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. La première équation de vitesse mise au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide à adsorber le polluant. Le taux de variation de l'adsorption en fonction du temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée, où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant [66]. Ce modèle peut être décrit par la relation suivante [67] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad \dots\dots\dots (I.6)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g) ;

K_1 : Constante de vitesse du pseudo-premier ordre en (mg/g.min) ;

t : Temps en (min).

Après intégration de l'équation I.6 et application des conditions aux limites, on obtient l'équation ci-dessous :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \dots\dots\dots (I.7)$$

Chapitre I : Revue bibliographique

La représentation graphique de la forme linéaire $\ln (q_e - q_t)^2 = f (t)$ permet de déterminer K_1 , qui représente l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe.

➤ **Modèle du pseudo-second ordre [63] :**

Ce modèle suppose que la capacité d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs occupés par l'adsorbat. Il s'exprime selon l'équation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (I.8)$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

q_t : Quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g) ;

K_2 : Constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre en (mg/g.min).

Après intégration de l'équation (I.8), on obtient la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e} t + \frac{1}{K_2 q_e^2} \dots\dots\dots (I.9)$$

La pente de la courbe $\frac{t}{q_t} = f (t)$ représente $1/q_e$ et l'intersection de l'axe des ordonnées avec la courbe représente $\frac{1}{K_2 q_e^2}$.

I.6.9. Description de quelques matériaux adsorbants

Au sens strict, tous les solides sont des adsorbants. Cependant, seuls les adsorbants ayant une surface spécifique suffisante (surface par unité de masse) peuvent avoir des intérêts pratiques. Les adsorbants industriels les plus courants utilisés sont : les charbons actifs, les zéolithes [68], les argiles activées (ou terres décolorantes), les alumines activées et les gels de silice [69].

- **Charbons actifs** : les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, margine, etc...) [70].

Chapitre I : Revue bibliographique

- **Zéolithes** : les zéolithes sont des cristaux poreux d'aluminosilicates. Elles se comportent comme des tamis moléculaires en raison de leurs réseaux cristallins bien définis. Elles sont utilisées pour la séparation de composés eux-mêmes polaires. On peut citer par exemple la production d'oxygène et d'azote à partir de l'air, l'azote étant préférentiellement adsorbé à l'oxygène. Les propriétés de tamis moléculaire sont également utilisées, par exemple pour la séparation des paraffines branchées et linéaires.
- **Gels de silice** : fabriqué à partir des solutions colloïdales d'acide silicique et employée pour le séchage des gaz et la séparation des hydrocarbures [71].
- **Alumines activées** : il s'agit d'un adsorbant à grande affinité pour l'eau et les molécules organiques très polaires. L'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène grâce aux groupements Al-OH qui couvrent la surface des pores ; elle est fortement exothermique. Ces alumines sont très utilisées industriellement notamment pour le séchage des gaz et des liquides ou comme catalyseurs dans le procédé Claus (production de soufre à partir de H₂S [71]).

Chapitre I : Revue bibliographique

Références

- [1] DALI YOUCEF, L. Purification et caractérisation de l'attapulgite Algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène, Mémoire de Magister. Université Oran (106 pp.). (2012).
- [2] BELKASSA, K. Etude des propriétés physicochimiques d'une halloysite modifiée thermiquement et chimiquement, Thèse de doctorat, Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis. (2014).
- [3] CAILLÈRE, S., & HÉNIN, S. Minéralogie des argiles. *Soil Science*, 98(3), 208. (1964).
- [4] RAZKAOUI, A. Etude physique et technologique d'une kaolinite hydratée : l'halloysite. Thèse de doctorat, Université de Limoges. (1995).
- [5] BOUNA, L. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat, Université de Toulouse. (2012).
- [6] BROWN, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification (Vol. 5). The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. (1982).
- [7] FABRIES, J et WEISBORD, A. Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition LAMARRE. (1991).
- [8] GAUTIER, M. Interactions entre argile ammonie et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Thèse de doctorat. Université d'Orléans, 276 pages. (2008).
- [9] RICQ-DE BOUARD, M. PEDRO. G, La classification des minéraux argileux (phyllosilicares). *Revue de Géographie Alpine*, 53(4), 708-711. (1965).
- [10] PROFFIT, S. Etude de la répartition géochimique du cuivre dans les sols du vignoble champenois : Approche par modèles synthétiques de complexité croissante. Thèse de doctorat. Université de Reims. (2011).

Chapitre I : Revue bibliographique

[11] CAILLERE, S. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature. Edition Masson. (1982).

[12] SAHNOUNE, M. Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposite à base de polyamide-11/halloysite, thèse de doctorat, Université Montpellier ; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie). (2016).

[13] MASCI, L. Cristallochimie du fer dans les chlorites métamorphiques : approche analytique multiéchelle, expérimentale, et implications pétrologiques. Thèse de doctorat. Université Sorbonne. (2019).

[14] BALDEYROU-BAILLY, A. Etude expérimentale et modélisation de la stabilité des phyllosilicates soumis à un fort gradient thermique. Test dans le contexte du site géothermique de Soultz-sous-Forêts. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur-Strasbourg I. (2003).

[15] PEDRO, G. Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson. (1994).

[16] Site "Charmois" (Détermination de la Capacité d'Echange Cationique (CEC). (Consultation en février 2022).

[17] Texte de LAURENT. C, Groupe de géochimie de l'environnement, Université de Grenoble I, CNRS, BP 53, 38041 Grenoble.). (2003).

[18] JASMUND. K., LAGALY. G., «la capacité d'adsorption de bentonite activé sur polluantorganique et inorganique dans certains déchets liquide industriels », SteinkopffVerlag, Darmstadt. (1992).

[19] KONRAD, J. M., & GABEZAS, F. A. V. Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène. In Report GCT-2008-01. Presented to: Ministère des Transports du Québec. CREIG phase II Industrial chair. Université Laval Quebec, Canada. . (2008).

[20] BOUZID. S, Adsorption des différents polluants sur des argiles. Thèse de doctorat, Université d'Oran (2010).

Chapitre I : Revue bibliographique

- [21] MELOCHE, S. THÈSE. Présentée par. MEZITI, C. épouse MAMMARI. Pour l'obtention du grade de docteur en sciences Filière : Génie des Procédés. docplayer.fr (2016).
- [22] BARRIER-BATTUT, I. Les vertus de l'argile. RENODOC (réseau national documentaire). (2018).
- [23] HOCINE, O. Utilisation d'une argile modifiée en vue de l'élimination de polluants organiques .Thèse de doctorat, Université de Msila, (2004).
- [24] LARIVE, E. Etude expérimentale des roches à très faible perméabilité par la mise en œuvre d'un perméamètre de précision. Institut des sciences de la terre de l'eau et de l'espace de Montpellier. (2002).
- [25] PINOT, P. Détermination de la porosité de roches calcaires : méthode et incertitude de mesure. Revue française de métrologie, vol. 1, no 37, p. 37-53. (2015).
- [26] BESSON, G. DECARREAU, A. MANCEAU, A. SANZ, J. SUQUET, H. Organisation interne du feuillet, I : Connaissance du feuillet : Matériaux argileux : structure, propriétés et application, Ouvrage collectif sous la direction de A. Decarreau, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, Paris, p 5- 25 ; (1990).
- [27] BAKHTAOUI, N. Synthèse, caractérisations des composites à base d'argile et application à l'environnement. Université d'Oran. (2014-2015).
- [28] JOUSSEIN, E., PETIT, S., CHURCHMAN, J., et al. Halloysite clay minerals—a review. Clay minerals, vol. 40, no 4, p. 383-426. (2005).
- [29] ZHANG, A. PAN, L. ZHANG, H. et al. Effects of acid treatment on the physico-chemical and pore characteristics of halloysite. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, vol. 396, p. 182-188. (2012).
- [30] Halloysite Clay Nanotubes. Available from: <http://phantomplastics.com/functional-fillers/halloysite/> (Accessed: 2018/07/23).

Chapitre I : Revue bibliographique

- [31] LÁZARO, B.B. Halloysite and kaolinite: two clay minerals with geological and technological importance. *Revista de la Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza*, no 70, p. 7-38. (2015).
- [32] VINOKUROV, V. A., STAVITSKAYA, A.V., CHUDAKOV, Y. A., et al. Formation of metal clusters in halloysite clay nanotubes. *Science and Technology of advanced MaTerials*, vol. 18, no 1, p. 147-151. (2017).
- [33] RAWTANI, D., & AGRAWAL, Y. K. Multifarious applications of halloysite nanotubes: a review. *Rev. Adv. Mater. Sci*, 30(3), 282-295. (2012).
- [34] BOUCHETA, A. Absorption de composés organiques par la houille et la bentonite. Thèse de doctorat, Université Sidi Bel Abbès. (2017).
- [35] HAFFANE, S. ACHAK, O. CHAFIK, T. Etude de l'effet de purification et de modification d'une argile locale sur les propriétés structurales et texturales (Investigation of the effect of purification and modification of a local clay on its structural and textural properties). (2016).
- [36] GONZALEZ. F, PESQUERA, BENITTO. I, MENDIOROZ, J. PAJARES, A. Clays minerals.258-262, (1989).
- [37] BARRIOS, G.W, GONZALEZ, L.V.F, RODREGUEZ, M.A.V, MARTIN-POZAS. J.M, *Applied Clay Science*, 247-258. (1995).
- [38] NEJI, S. B., TRABELSI, M. & FRIKHA, M. H. Activation d'une argile smectite Tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile. *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 11, 191-203. (2009).
- [39] KUMAR, P. VJASRA, R. *Industrial and Engineering Chemistry research*.34. (1995).
- [40] BELAMRI, I., HIOUL, S., & BOUREMMAD, F. E. Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée. Thèse de doctorat, Université de Jijel. (2019).
- [41] CATURLA, F. MOLINA-SABIO, M. RODRIGUEZ-REINSO, F. *Applied Clay Science*. 15 ,36. (1999).

Chapitre I : Revue bibliographique

[42] BOUANIMBA, N. Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂. Université Constantine. (2014).

[43] BENAMRAOUI, F. Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire Magister, Université de Sétif. (2018).

[44] MANSOUR, H. BOUGHZALA, O. BARILLIER, D. CHEKIR-GHEDIRA, L. & MOSRATI, R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 24(3), 209-238. (2011).

[45] ZAHAF, F. Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants. Thèse de doctorat, Université Mascara. (2017).

[46] SAIDI, F. Z. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen. (2013).

[47] MEROUFEL-ZENASNI, B. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes p 78, Thèse de doctorat, Université de Lorraine. (2015).

[48] MAALEM, R. Journal Algérien officiel : Les valeurs limites des rejets de l'industrie textile. Decret exécutif N° 06-141 du 19 avril (2006)] Décoloration des eaux par électrocoagulation, Thèse de doctorat, Université Larbi tebessi Tébessa. (2017).

[49] HAMMAMI, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, Université de Marne la Vallée. (2008).

[50] N. Hamouda, I. Zouari, A. Gannouni, A. Bellagi : Elimination d'un colorant des rejets de l'industrie textile par la technique d'adsorption sur une argile naturelle dans un lit fluidisé. Journal de la Société Chimique de Tunisie, 9 (2007) 29-39.

[51] GULNAZ, O. KAYAA, A. MATYAR, F. ARIKAN, B. Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge. HAZAR. J. Mater. B 108 ,183-188. (2004).

Chapitre I : Revue bibliographique

[52] BELHAMDI, B. Mécanisme d'adsorption des acides aminés sur charbon actif- Régénération in situ du charbon actif par voie chimique, Thèse de doctorat, Faculté de Chimie. USTHB, Alger, (2018).

[53] MOUTON-CHAZEL, V. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation, Thèse de doctorat, Montpellier 2. (1994).

[54] GUEDIDI, H. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse de doctorat, Université de Tunis El Manar. (2015).

[55] LEMDANI, S. Elimination du chrome (VI) par électrocoagulation et adsorption sur du charbon actif, Thèse de doctorat, USTHB Alger (2015).

[56] SLASLI, M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, Thèse de doctorat, Université de Neuchâtel. (2002).

[57] GACEM, H., & OUMESSOUM, T. Elimination des composés phénoliques des margines par résine. Thèse de doctorat, UMMTO. (2017).

[58] BABAA, M. R. Contribution à l'étude de l'adsorption physique de gaz sur les nanotubes de carbone mono-et multiparois. Thèse de doctorat, Université Henri Poincaré-Nancy 1. (2004).

[59] BOUGDAH, N. Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Université de Skikda. (2007).

[60] AGGUINI, A. DJEBRI. Etude de l'adsorption des anions Cl⁻ : Contribution au prétraitement d'une eau salée. USTHB Alger. (2011).

[61] SEDIRA, N. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes. Thèse de doctorat, Université de Souk Ahras. (2013).

[62] DJAB, M. Modification de la bentonite par des sels de Bis imidazolium Applications à l'adsorption d'un colorant textile (orange Téton), Mémoire de master, Université de Tlemcen. (2012).

Chapitre I : Revue bibliographique

[63] KLOUTSE AYEVIDE, F. Caractérisation des matériaux adsorbants pour le stockage de l'hydrogène. Thèse de doctorat, Université du Québec à Trois-Rivières. (2015).

[64] DERBAL, N. K. A. Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels. Université Constantine. (2017).

[65] IDDOU, A. Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1: 1 à la coadsorption de colorants. Thèse de doctorat, Université de Mostaganem. (2016).

[66] NORDINE, N. Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique. Thèse de doctorat. Université Sidi Bel Abbès (2018).

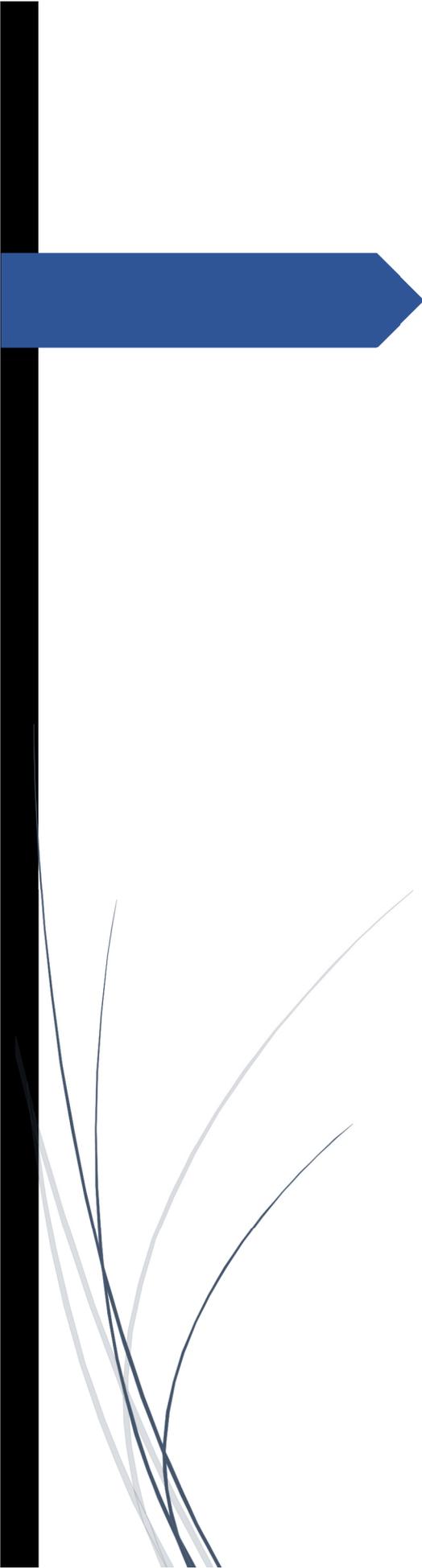
[67] BELLIR, K., LEHOCINE, M. B., & MENIAI, A. H. Zinc removal from aqueous solutions by adsorption onto bentonite. *Desalination and Water Treatment*, 51(25-27), 5035-5048. Université Tamayouz Constantine 3. (2013).

[68] MARGOT, J., MAGNET, A., THONNEY, D., CHEVRE, N., De ALENCASTRO, F., & ROSSI, L. Traitement des micropolluants dans les eaux usées: rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne). Ville de Lausanne. (2011).

[69] TRIFI, I. M. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de doctorat, Université Paris-Est. (2012).

[70] CHENANE. A. Elimination du chrome hexavalent par des adsorbants naturels. UAMO Bouira. (2020).

[71] ALILI. N, AZRAF. F. Elimination de métronidazole par procédés de photocatalyse hétérogène et d'adsorption. Mémoire Master, UAMO Bouira. (2020).



Chapitre II :

Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Chapitre II : Matériels et méthodes

Ce chapitre se compose de trois parties, la première a pour but de présenter les différents produits et matériaux utilisés. Dans une seconde partie, nous présenterons les différents aspects pratiques de notre étude, à savoir les méthodologies employées pour la préparation, la caractérisation et les techniques de mesures d'analyse des adsorbants utilisés. Enfin, le mode opératoire suivi pour l'étude des isothermes et la cinétique d'adsorption du colorant utilisé sera abordé dans ce chapitre.

II.1. Matériaux et réactifs utilisés

II.1.1. Matériaux

II.1.1.1. L'halloysite brute

On a utilisé l'halloysite extraite du gisement de Djebel Debbagh qui se situe à 35 Km au Nord-Ouest de la ville de Guelma et à 8 Km au Nord de la ville de Hammam Debbagh [1].

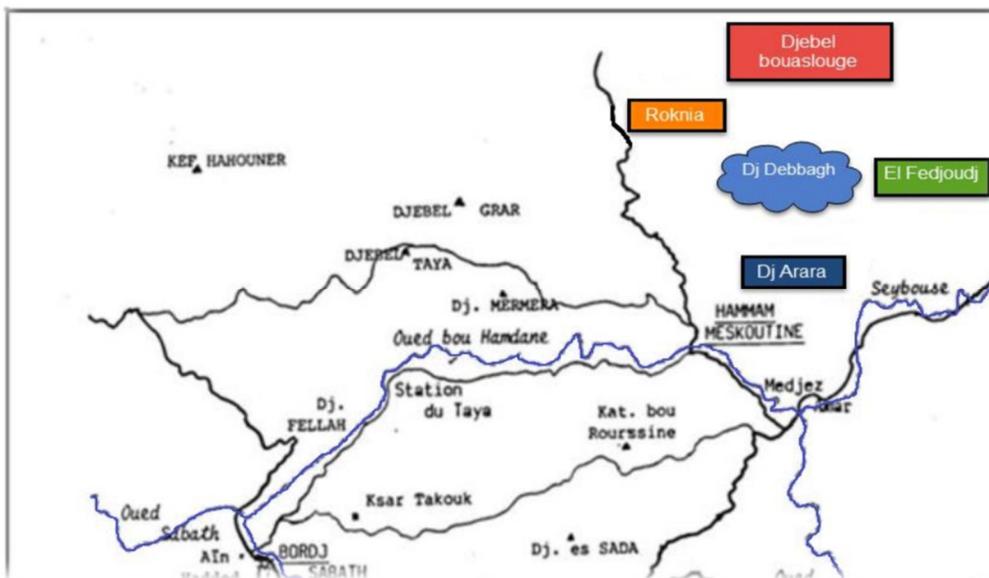


Figure II.1 : Carte de situation géographique de Djebel Debbagh. (Extrait modifié depuis la carte de Jean Claude LAHONDERE 1987).

Chapitre II : Matériels et méthodes

La composition chimique (**tableau II.1**) et les propriétés de l'halloysite telles que définies dans la littérature (**tableau II.2**) [2] sont rapportées et présentées dans les deux tableaux suivants.

Tableau II.1: Composition chimique de l'halloysite du gisement de Djebel Debbagh.

Al ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	CaO	FeO ₃	MnO ₂	Na ₂ O	P ₂ O ₅
(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
37,4	40,1	1,72	0,41	0,3	1,88	0,14	0,04

Tableau II.2 : Principales caractéristiques de l'halloysite de Djebel Debbagh.

Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre (nm)	Longueur (µm)
54	10-100	0,1-1

II.1.1.2. Réactifs

Le **tableau II.3** représente les différents réactifs utilisés dans notre étude.

Tableau II.3 : Réactifs utilisés.

Produit	Formule chimique	Marque	Pureté	Densité	Masse molaire (g/mol)
Acide chlorhydrique	HCl	BIOCHEM Chemopharme	35- 38%	1,18	36,46
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	BIOCHEM Chemopharme	95%	1,84	98,079
Chlorure de sodium	NaCl	BIOCHEM Chemopharme	-	2,16	58,44
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHEM Chemopharme	-	2,13	40
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	BIOCHEM Chemopharme	30%	1,11	34,01

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.2. Préparation de l'halloysite

Avant son utilisation, cette argile est passée par une première étape de préparation mécanique :

II.2.1. Concassage

Sur la **figure II.2**, on observe des petits morceaux de pierre qui sont le résultat du concassage de la pierre argileuse à l'aide d'un marteau. Ces petits morceaux se présentent sous forme d'agrégats.



Figure II.2 : Halloysite concassée.

II.2.2. Broyage et tamisage

Le broyage de l'argile se fait d'abord à l'aide d'un mortier afin de diminuer la taille des morceaux d'halloysite concassée. Ensuite, on fait passer cette dernière dans un tamis d'un diamètre de 60 μm dans le but d'obtenir une poudre fine (**figure II.3**).



Figure II.3 : Halloysite poudre.

Chapitre II : Matériels et méthodes

L'halloysite en poudre (brute) obtenue est nommée **HB** ; cette appellation est utilisée dans la suite du travail.

II.2.3. Purification

La purification de l'argile est une étape préliminaire afin d'utiliser ce matériau dans diverses applications entre autre son utilisation comme adsorbant des colorants textiles, il sert à l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ... etc) et matières organiques. La purification de **HB** consiste à faire une attaque acide sur notre solide argileux en mélangeant celui-ci avec l'acide chlorhydrique comme première étape ; cette expérience a été réalisée en mélangeant 5g d'**HB** avec 2,1 mL d'HCl de 0,1M avec de l'eau distillée, sous agitation magnétique pendant 24 h. Celle-ci est, par la suite, décantée et centrifugée dans une centrifugeuse de type (**NUVE Z10.NF 200**) à une vitesse de 4000 trs/min pendant 5 min. Notre gâteau a été lavé 3 fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès d'acide, séché à l'air libre puis à l'étuve à une température de 110 C° pendant une nuit, et enfin broyé à l'aide d'un mortier dans le but d'obtenir une poudre fine d'halloysite purifiée (**HP**).

La deuxième étape fut le traitement à l'eau oxygénée H₂O₂ où la poudre obtenue en phase finale a subi la même expérience en remplaçant l'HCl par H₂O₂ d'un volume de 42,39 mL, pendant une nuit, ensuite au bain marie à 70 °C pendant 30 min. Cette étape a été faite pour l'élimination de la matière organique.

II.2.4. Activation

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique. Comme dans notre cas, l'activation chimique se résume à attaquer généralement une argile par des acides forts, tels que l'acide sulfurique ou chlorhydrique [3]. Dans cette partie, on a travaillé sur l'**HB** et l'**HP**, en mélangeant, en parallèle, un volume de 5,6 mL d'H₂SO₄ avec de l'eau distillée et une masse de 5 g du solide sous agitation magnétique pendant 3 h à une température de 70 °C. Celles-ci sont, par la suite, décantées et centrifugées à une vitesse de 4000 trs/min pendant 5 min. Les gâteaux ont été lavés 3 fois avec de l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de l'acide, séchés à l'air libre puis à l'étuve à une température de 60 C° pendant 24

Chapitre II : Matériels et méthodes

heures, et enfin broyés à l'aide d'un mortier dans le but d'obtenir une poudre fine. Ces deux expériences ont été réalisées à deux concentrations différentes, 0,5M et 3M, afin de faire une étude de l'effet de la concentration sur le rendement de l'adsorption.

On a travaillé avec six échantillons différents comme indiqué dans le tableau ci-dessous (**tableau II.4**).

Tableau II.4 : Codes des échantillons d'halloysite utilisés.

Argiles	Code
L'halloysite brute	HB
L'halloysite purifiée	HP
L'halloysite brute activée à 0,5M	HBA0,5
L'halloysite brute activée à 3M	HBA3
L'halloysite purifiée activée à 0,5M	HPA0,5
L'halloysite purifiée activée à 3M	HPA3

II.2.5. Caractérisation des adsorbants

II.2.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un appareil de type **Panalytical european 3rd** génération en utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 5° et 90° (2θ) avec un pas de $0,01^\circ$.

II.2.5.2. Spectrophotométrie UV/VISIBLE

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert** qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [4] :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \dots\dots\dots (II.1)$$

Où :

A : l'absorbance ;

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

Chapitre II : Matériels et méthodes

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

C : concentration de soluté à analyser dans la solution(mol/L).

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques, de type (**SHIMADZU UV-1280**). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage [5].



Figure II.4 : Spectrophotomètre UV/VISIBLE.

II.2.5.3. Mesure du pH

La détermination du pH de la suspension argileuse est très importante. Pour mesurer le pH d'une suspension, 0,5 g de matériau est dispersé dans 50 mL d'eau distillée puis la mesure est effectuée à l'aide d'un pH mètre de type (**HANNA**).

II.2.5.4. Détermination du point de charge nulle (PCN)

Le point de charge nulle est le paramètre qui correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge électrique nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par **Ferro-Garcia et al**, et **Sontheimer et al**. [6] pour déterminer le PCN de l'halloysite. Cette méthode consiste à ajuster le pH d'une suspension argileuse à différentes valeurs de pH, dans notre cas 2, 4, 7, 9 et 12. Lorsque le pH de la solution de NaCl (0,01

Chapitre II : Matériels et méthodes

M) d'un volume de 50 mL est fixé après l'ajout des gouttes d'HCl ou du NaOH de 0,01M, on y additionne 0,15g du solide. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 24 heures, et le pH final est alors noté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout de l'échantillon correspond au PCN de notre matériau.

II.2.5.5. Taux d'humidité

L'humidité est la quantité d'eau (eau libre) contenue dans un échantillon en poudre, dont l'évaporation est obtenue par séchage à 105 °C pendant 24 heures. Le taux d'humidité (TH) est exprimé par la relation :

$$\%H_2O = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1 \times 100} \dots\dots\dots (II.2)$$

Avec :

m₁ : masse de l'échantillon initial qui est égale à 1g ;

m₂ : masse de l'échantillon après séchage à 105°C ;

%H₂O : Taux d'humidité.

II.2.5.6. La perte au feu

La perte au feu est la quantité de matière qui est volatilisée lors de sa mise au four à une température de 1050 °C pendant 1 heure. Ces matières volatilisées sont principalement l'eau de constitution, les carbonates, les sulfures, les matières organiques...etc.

La perte au feu (P.F) est réalisée sur une prise d'essai de 1g dans un creuset en porcelaine séchée préalablement à 105 °C pendant 24 h, puis pesé. Ensuite, on introduit l'échantillon séché dans un four programmé comme suit :

- Montée de température ambiante jusqu'à 1050 °C ;
- Palier maintenu à 1050 °C durant 1 h ;

On pèse le poids final après refroidissement dans un dessiccateur. Les pertes au feu sont alors calculées à l'aide des relations suivantes :

Chapitre II : Matériels et méthodes

$$s = \frac{m_2 - m_3}{m_2} \times 100 \dots\dots\dots (II.3)$$

$$\%PF = \frac{100 - \%H_2O}{100} \times S \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec :

m₂ : masse de l'échantillon après séchage à 105 °C ;

m₃ : masse de l'échantillon après calcination à 1050 °C ;

%H₂O : taux d'humidité.

II.3. Adsorption du colorant

II.3.1. Colorant utilisé

II.3.1.1. Noir éversol GR

Le colorant utilisé dans nos expériences est un colorant textile industriel nommé noir éversol GR, fourni par l'entreprise. Sa formule chimique est gardée secrète par le fabricant, néanmoins certaines de ses propriétés telles que mentionnées sur la fiche technique sont portées sur le **tableau II.5**.

Tableau II.5 : Caractéristiques physico-chimique du Noir éversol.

Nom usuel	Noir Everzol
Forme physique	Poudre
Couleur	Noir
Odeur	Aucune
Température de décomposition	150 °C
Solubilité dans l'eau	100 g/L à 60 °C
λ_{\max}	600 nm

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.3.1.2. Préparation de la solution mère

La solution mère de GR de concentration 1000 mg/L a été préparée par la dissolution de 1 g de colorant (GR) dans 1 L de l'eau distillée.

II.3.1.3. Détermination de la longueur d'onde λ_{\max}

Avant d'effectuer les études d'adsorption de GR, la première approche consiste en la détermination de sa longueur d'onde appropriée λ_{\max} pour laquelle l'absorbance est maximale en respectant la loi de **Beer-Lambert** dans un domaine de concentration bien déterminé. Le tracé de l'absorbance en fonction de lambda est représenté en **figure II.5**.

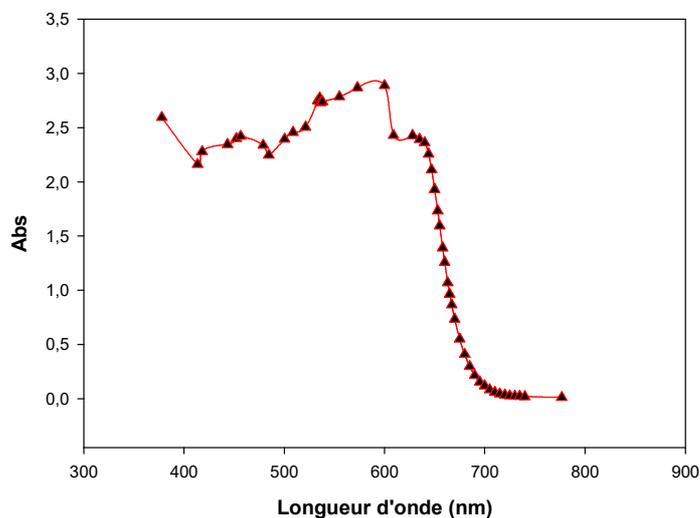


Figure II.5 : Détermination de la longueur d'onde max de GR.

D'après cette figure, on constate que λ_{\max} se situe entre 500 et 600 nm ; la valeur exacte est de 600 nm. Donc pour les prochaines expériences, la lecture de l'absorbance s'effectue à λ_{\max} déterminée.

II.3.1.4. Courbe d'étalonnage

Nous avons tracé la courbe d'étalonnage de noir éverzol GR afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de **Beer-Lambert** est respectée (obtention d'une droite). On prépare des solutions diluées à partir de la solution mère en prenant les volumes suivants en mL (0,1 ; 0,3 ; 0,5 ; 0,7 ; 0,9 ; 1,1 ; 1,3 ; 1,5 ; 1,7 ; 1,9 ; 2,1). Chaque

Chapitre II : Matériels et méthodes

volume de solution est dilué jusqu'à 10 mL pour obtenir les concentrations des solutions préparées par l'équation de dilution suivante :

$$C_1V_1 = C_2V_2 \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec :

C_1 : Concentration de la solution mère (mg/L) ;

V_1 : Volume de la solution mère à prélever (L) ;

C_2 : Concentration de la solution fille (mg/L) ;

V_2 : Volume de la solution fille (L).

II.3.2. Etude cinétique de l'adsorption

Les expériences d'adsorption ont été étudiées en fonction du temps de contact. Le temps de contact entre adsorbat et l'adsorbant est d'une importance significative dans le traitement des eaux par adsorption. Des mesures ont été réalisées dans le but d'examiner le mécanisme du processus d'adsorption (transfert de masse, réaction chimique) et d'estimer le temps de contact pour atteindre l'équilibre nécessaire pour le système adsorbat/adsorbant. Pour déterminer cet équilibre, on a préparé des flacons contenant chacun 40 mL d'une solution de GR à différentes concentrations C_0 (10 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 150 et 200 mg/L) à un pH libre et à une température ambiante. Ces solutions sont mises en contact avec 0,1 g de nos adsorbants (HB ; HP ; HPA0,5 ; HPA3 ; HBA0,5 ; HBA3) sous une vitesses d'agitation de 200 trs/min pendant 3 heures. Au fil du temps, on prélève un volume constant de la suspension et on dose le filtrat après filtration à l'aide de microfiltres pour déterminer l'absorbance des échantillons.

Avant chaque expérience, les adsorbants sont séchés à l'étuve afin d'éliminer l'eau de surface.

II.3.3. Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de GR pour une concentration

Chapitre II : Matériels et méthodes

initiale de 10 mg/L pour les argiles (HB ; HP ; HPA0,5 et HPA3), une concentration initiale de 25 mg/L pour l'HBA0,5 et 50 mg/L pour l'HBA3, car les meilleurs rendements sont obtenus avec ces concentrations. Des solutions de GR ont été préparées à des pH différents (2 ; 4 ; 7 ; 9 ; 12) et à température ambiante (25 °C). L'ajustement du pH du milieu a été réalisé en y additionnant quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré (1N), ou bien de la soude concentrée (1N). La quantité des sous-produits (HB ; HP ; HPA0,5 ; HPA3 ; HBA0,5 ; HBA3) est de 0,1 g et le temps de contact est d'une heure.

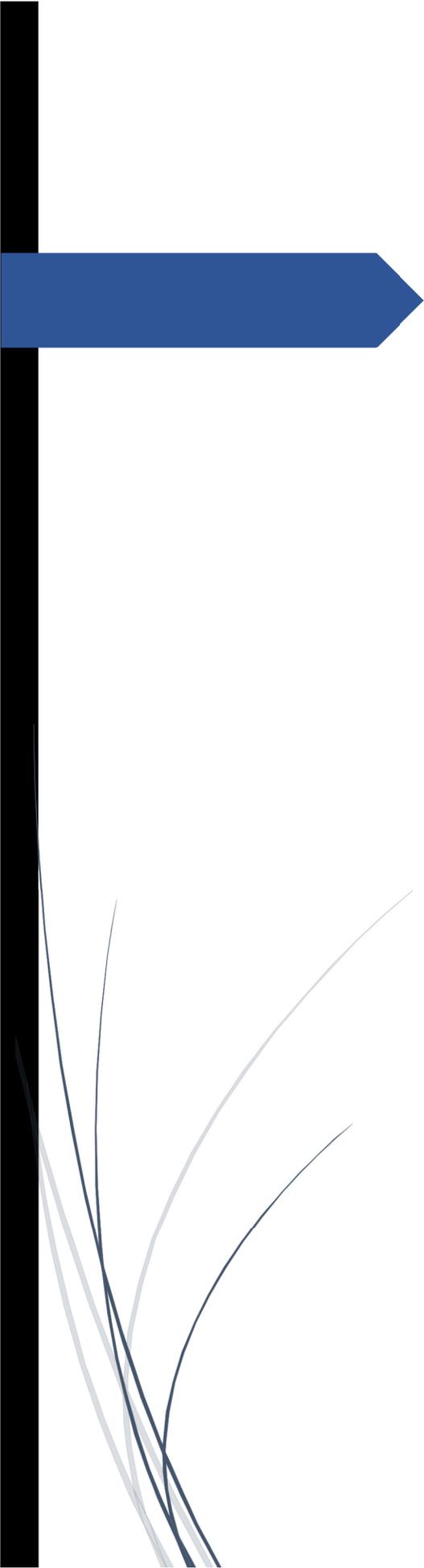
II.3.4. Effet de la température

L'influence de la température a été suivie pour l'argile brute. Le choix de cette argile a été réalisé car l'adsorption du colorant qui s'est manifesté est meilleure avec cet adsorbant. Cette étude a été faite en mélangeant une solution de GR de 40 mL avec 0,1 g de solide à une concentration de 10 mg/L. Les solutions sont immergées dans un bain marie ou dans les glaces pour garder la température constante pendant 1 heure. Nous avons étudié l'adsorption aux températures de 10 ; 25 ; 35 ; 45 ; 55 °C.

Chapitre II : Matériels et méthodes

Références

- [1] LACHTER, B. KHAN, M.S. Kaolin DD3 de Djebel Debbagh Guelma : Caractérisation et utilisation dans la l'élaboration d'un ciment composé. Université 8 mai 1945-Guelma (2020).
- [2] SAHNOUNE, M. Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de polyamide-11/halloysite. Thèse de doctorat. Université Montpellier ; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie). (2016).
- [3] DALI-YOUCHEF, Z., BOUABDASSELEM, H., & BETTAHAR, N. Élimination des composés organiques par des argiles locales. Comptes Rendus Chimie, 9(10), 1295-1300. (2006).
- [4] BRIGITTE DUSTOU, B. LATAPIE, L. Spectrophotomètre UV-Visible. (Consultation en 2022).
- [5] CHOUCANE, T. Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba. (2010).
- [6] BOUDOUARA, N. Application des argiles modifiées à la dépollution. Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara. (2021).



Chapitre III :

Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Chapitre III : Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes caractérisations obtenues à partir des adsorbants utilisés dans ce travail. En effet, l'étude de l'adsorption de colorant noir éverzol GR comme polluant, par l'halloysite (purifiée, brute et activée) comme matériaux naturels adsorbants, est mise en évidence. Pour chaque adsorbant, une étude expérimentale a été menée, en prenant en considération l'influence de quelques paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des solides utilisés. La détermination de la nature de l'isotherme d'adsorption ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption sont également étudiées.

III.1. Caractérisation des adsorbants

III.1.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) sert à identifier les phases cristallisées, donc la minéralogie des produits et éventuellement à en analyser le degré de cristallinité [1].

Les diffractogrammes des échantillons sont présentés sur les figures suivantes :

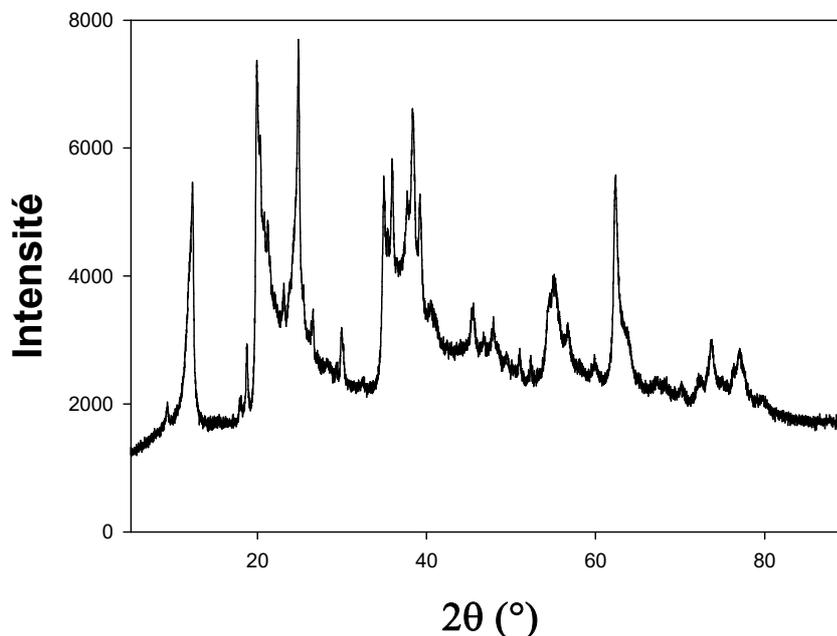


Figure III.1: Diffractogramme DRX de l'HB.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le spectre DRX de l'halloysite brute (**Figure III.1**) montre une réflexion basale, à 7,6 Å et une autre à 10 Å. Cette dernière indique que l'argile est partiellement hydratée. La réflexion de forte intensité, observée à environ 23,5°, correspondante à une distance interréticulaire de 4,4 Å, est caractéristique des halloysites de morphologie tubulaire. Les réflexions (101) et (110) de quartz, à 3,343 et 2,456 Å, ainsi que celles (104) et (113) de calcite, à 3,036 et 2,284 Å, ont également été détectées [2].

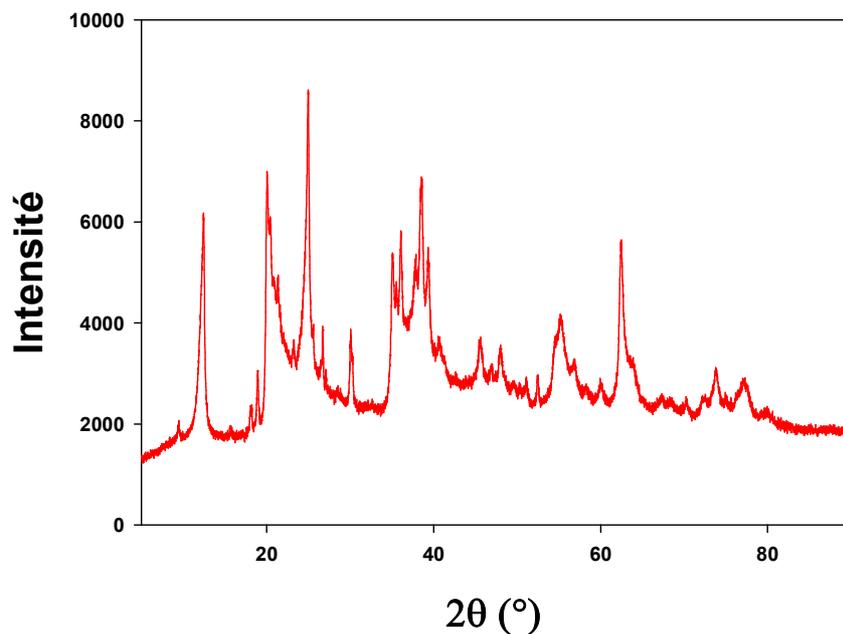


Figure III.2: Diffractogramme DRX de l'HP.

D'après le spectre DRX de l'halloysite purifiée (**Figure III.2**), on note qu'il n'y a pas de différences significatives entre les spectres de HB et de HP. Une attaque d'HCl avec une concentration de 0,1M semble ne pas apporter de modifications notables au niveau de la structure de l'halloysite.

Chapitre III : Résultats et discussions

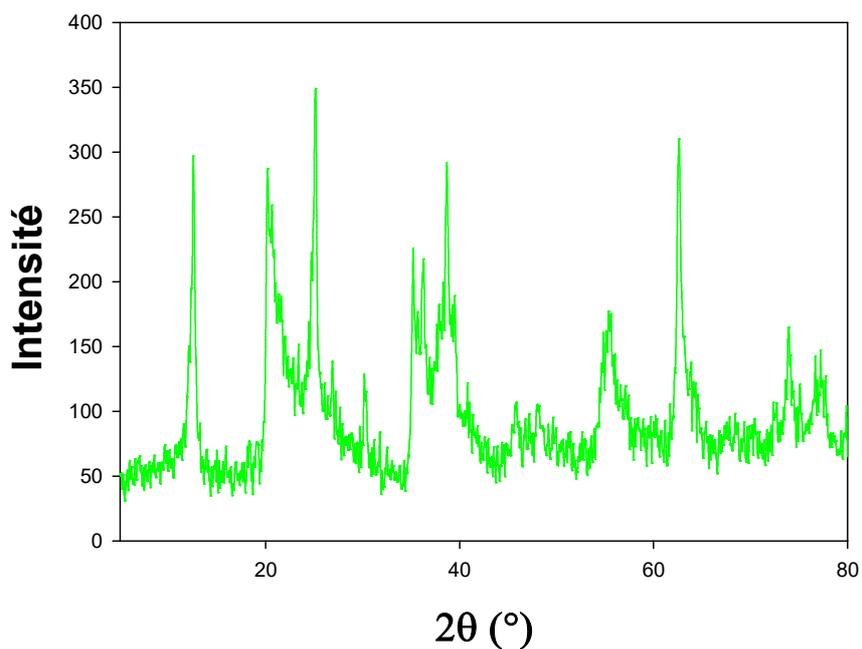


Figure III.3: Diffractogramme DRX de l'HBA0,5.

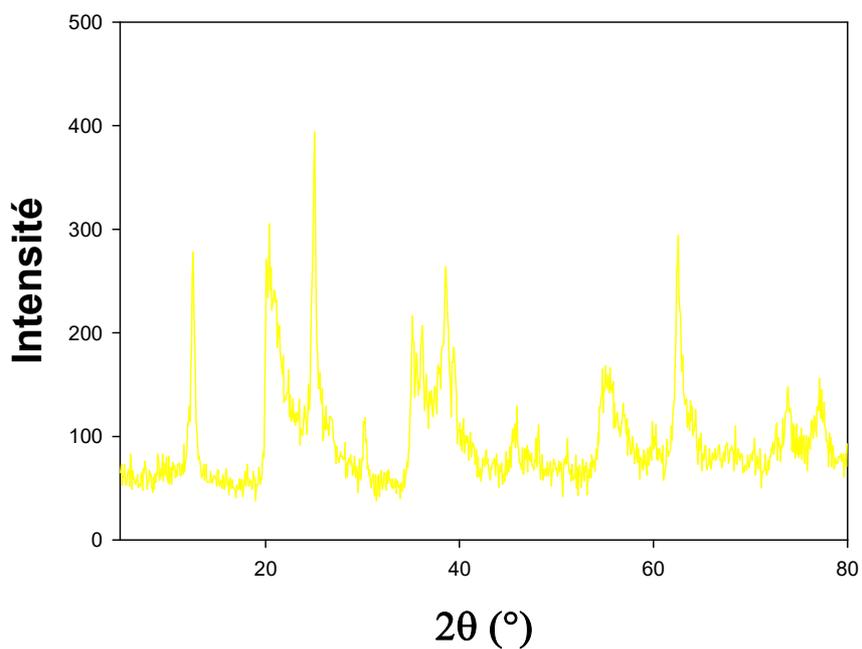


Figure III.4: Diffractogramme DRX de l'HBA3.

Contrairement à HP, les spectres DRX de l'HBA0,5 et l'HBA3 (**Figure III.3 et III.4**) montrent que les échantillons ont subi un changement structural où nous remarquons la diminution des pics de l'halloysite et du quartz.

Chapitre III : Résultats et discussions

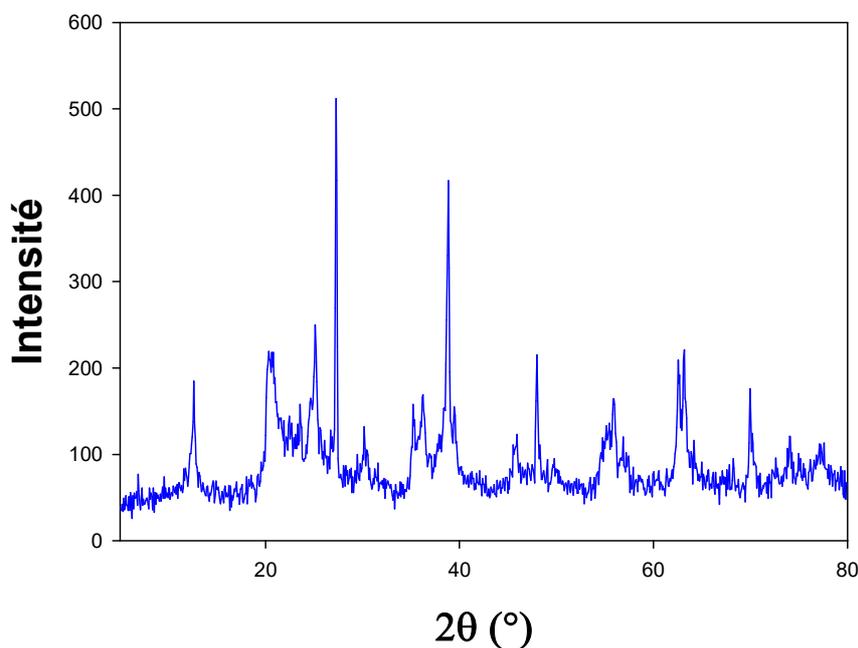


Figure III.5: Diffractogramme DRX de l'HPA3.

Selon la **figure III.5**, la diminution des pics de l'halloysite et du quartz est assez importante pour l'HPA3. Cela peut s'expliquer par le fait que l'activation chimique après purification, à de fortes concentrations, peut probablement contribuer à l'attaque partielle de la structure de l'argile en dissolvant les feuillets octaédriques.

III.1.2. pH

Le pH est un des paramètres les plus critiques et qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car il influe sur l'adsorbat en solution, ainsi que sur les propriétés de surface de l'adsorbant. Les résultats de pH obtenus des adsorbants étudiés sont résumés dans le **tableau III.1** suivant:

Tableau III.1 : Les valeurs du pH des adsorbants étudiés.

Adsorbants	HB	HP	HBA0,5	HBA3	HPA0,5	HPA3
pH	8,68	6,15	3,32	2,66	3,34	2,92

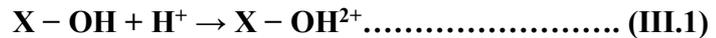
D'après les résultats obtenus, on constate que dans les milieux aqueux, l'halloysite brute a un comportement basique, contrairement aux autres matériaux (HP ; HBA0,5 ;

Chapitre III : Résultats et discussions

HBA3 ; HPA0,5 et HPA3) qui ont un comportement acide. Cela, peut s'expliquer par le fait que l'activation et la purification de l'argile peuvent apporter un changement de sa surface qui devient acide. Ce qui peut se passer est que le nombre de sites de charge négative augmente par adsorption d'ions OH⁻. Plus l'attaque est forte, plus la surface est acide.

III.1.3. Point de charge nulle (PCN)

Le point de charge nulle de l'adsorbant (PCN) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. Il est le point auquel l'adsorbant possède un potentiel de charge nulle sur sa surface ; la présence des ions OH⁻ et H⁺ dans la solution peut changer le potentiel des charges de surface des adsorbants. Les argiles sont constituées d'un ensemble d'oxydes (SiO₂, Al₂O₃) qui s'hydratent et forment des hydroxydes amphotères de types SOH. Les réactions de protonation et de déprotonation peuvent être écrites sous la forme suivante : [2]



Avec X= Si/Al.

La figure ci-dessous représente les résultats des mesures de PCN.

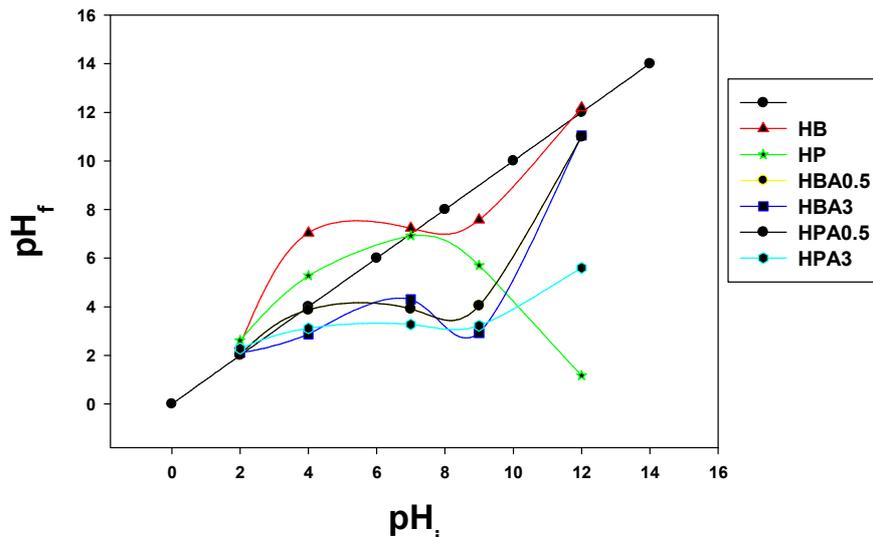


Figure III.6 : Détermination de PCN des adsorbants utilisés.

Chapitre III : Résultats et discussions

Où :

pH_i : pH initial ;

pH_f : pH final.

- Si le $\text{pH}_f > \text{pH}_i$ (le milieu est acide) : les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ , donc la surface acquiert une charge positive.
- Si le $\text{pH}_f = \text{pH}_i$: les proportions en X-OH^{+2} et X-O^- sont équivalentes. C'est le point de charge nulle (PCN), donc la surface est électriquement neutre.
- Si le $\text{pH}_f < \text{pH}_i$ (le milieu est basique) : les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, donc la surface a une charge négative.

Le **tableau III.2** regroupe tous les points de charge nulle (PCN) des adsorbants utilisés dans ce travail.

Tableau III.2: Les points de charge nulle.

Adsorbants	HB	HP	HBA0,5	HBA3	HPA0,5	HPA3
PZC	7,2	6,89	3,4	2,1	3,7	2,5

On remarque que l'halloysite brute présente un PCN égal à 7,2 d'où pour tous les pH inférieurs à cette valeur, la charge électrique de la surface de l'argile est positive. Par contre, à des pH supérieurs à cette valeur, la surface de l'halloysite sera chargée négativement. On constate ainsi que les valeurs de PCN diminuent fortement avec l'augmentation de la concentration de l'acide d'attaque.

Les valeurs de PCN trouvées dans la littérature scientifique ne sont pas les mêmes, mais varient selon l'origine de l'argile kaolinitique ainsi que la méthode de mesure. Des valeurs de 2 [3], < 2,4 [4], 2,8 [5], 4 [6] et 5,5-6 [7], ont été reportées.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.4. Taux d'humidité

Les valeurs du TH des adsorbants étudiés sont portées sur le **tableau III.3** :

Tableau III.3 : Les valeurs du TH des adsorbants étudiés.

Adsorbants	HB	HP	HBA0,5	HBA3	HPA0,5	HPA3
TH (%)	3,01	3,15	5,42	6,69	6,42	8,23

D'après les résultats du **tableau III.3**, nous constatons que l'humidité augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide. Cette eau correspond probablement à l'eau adsorbée par les matériaux, et sa différence entre les argiles (HB ; HP ; HBA0,5 ; HBA3 ; HPA0,5 et HPA3) peut être due à leurs différentes porosités et surfaces spécifiques résultant des traitements chimiques de purification et d'activation.

III.1.5. Perte au feu

Le **tableau III.4** représente les pourcentages de P.F pour chaque matériau.

Tableau III.4 : Résultats de P.F pour chaque matériau.

Matériaux	HB	HP	HBA0,5	HBA3	HPA0,5	HPA3
P.F (%)	15,77	15,44	14,88	14,18	14,12	15,52

Les résultats montrent que la perte au feu (P.F) est assez élevée. Elle est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés, tels les carbonates, et à l'élimination des matières organiques [2].

III.2. Adsorption du colorant GR

III.2.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du GR à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 598$ nm (déterminée par balayage) est présentée sur la **figure III.7**, On remarque que l'évolution de la densité optique de GR est linéaire ; donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

Chapitre III : Résultats et discussions

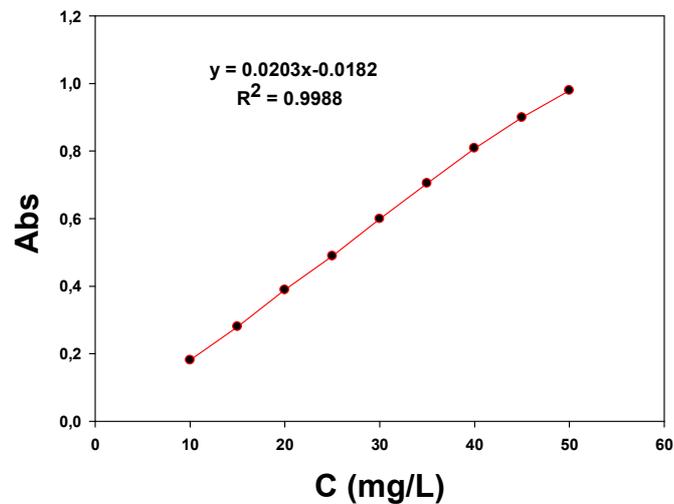


Figure III.7 : Courbe d'étalonnage de GR.

La relation linéaire entre l'adsorbant (A) et la concentration du GR (C) est donnée par $A = 0,0203 \cdot C$.

III.2.2. Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant GR

L'étude de l'adsorption de GR sur les six adsorbants (HB ; HP ; HBA0,5 ; HBA3 ; HPA0,5 ; HPA3) implique la détermination du temps de contact correspondant à l'équilibre d'adsorption pour chaque adsorbant. L'adsorption a été réalisée sur les solutions du GR à différentes concentrations pour une durée de 180 min.

L'évolution de la quantité adsorbée de GR en fonction du temps de contact sur l'HB ; l'HP ; l'HBA0,5 ; l'HBA3 ; l'HPA0,5 et l'HPA3 pour les différentes concentrations étudiées (10 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 150 ; 200 mg/L) est représentée respectivement sur **la figure III.8, III.10, III.12, III.14, III.16 et III.18**. Le taux d'élimination pour chaque adsorbant (HB ; HP ; HBA0,5 ; HBA3 ; HPA0,5 et HPA3) est ainsi représenté respectivement sur **la figure III.9 ; III.11 ; III.13 ; III.15 ; III.17 et III.19**.

Chapitre III : Résultats et discussions

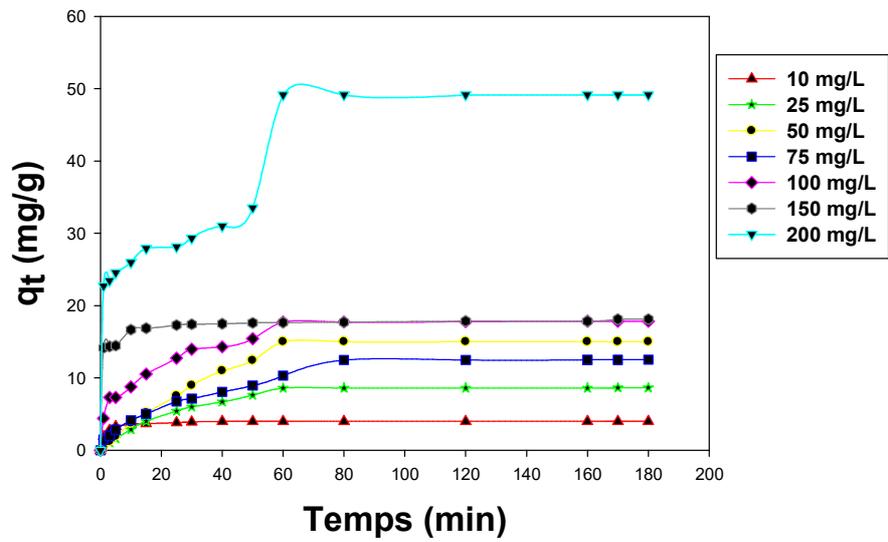


Figure III.8: Cinétique d'adsorption du GR en fonction de la concentration sur HB ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

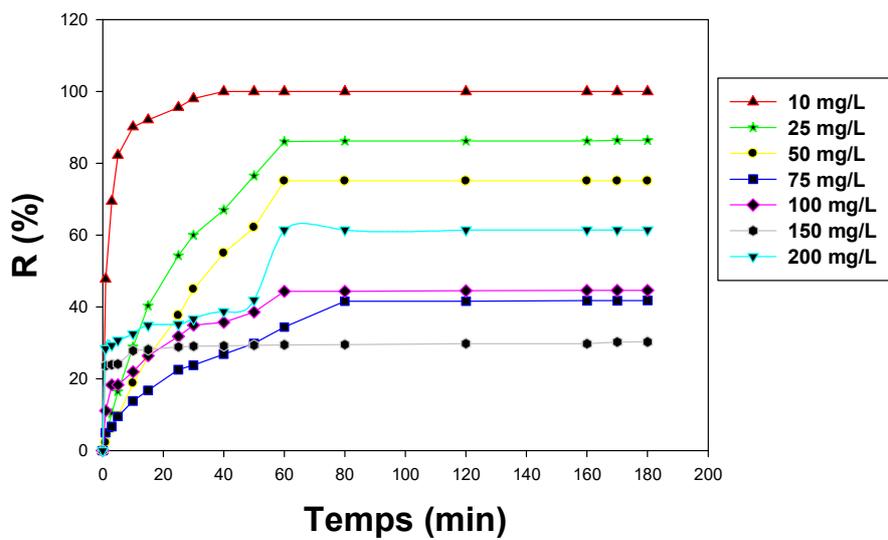


Figure III.9: Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HB ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

Chapitre III : Résultats et discussions

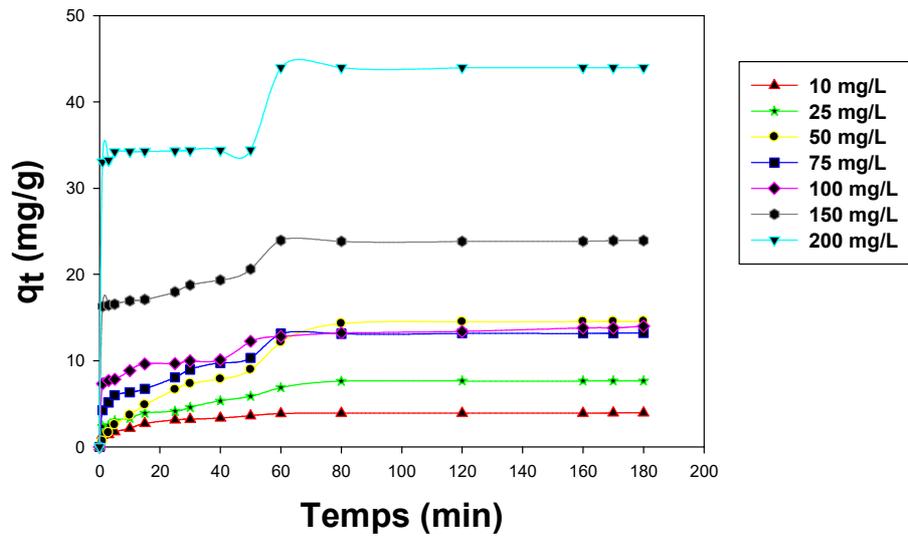


Figure III.10: Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HP ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$; $T = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$).

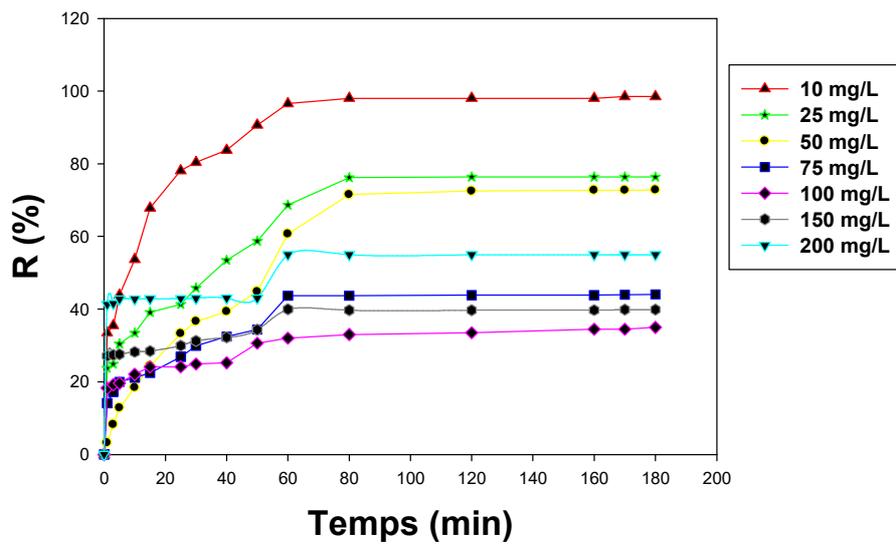


Figure III.11: Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HP ($m = 0,1\text{g}$; $V = 40\text{mL}$; $T = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 7$).

Chapitre III : Résultats et discussions

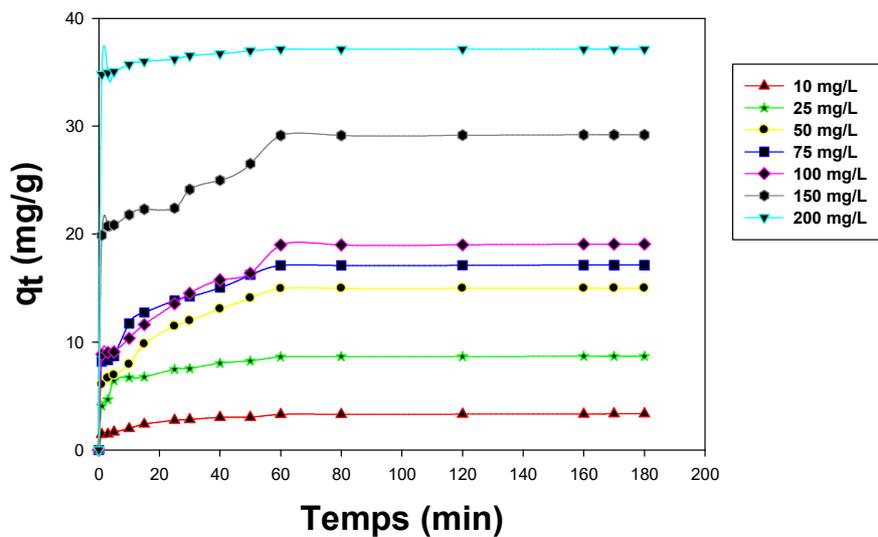


Figure III.12: Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HBA0,5 ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

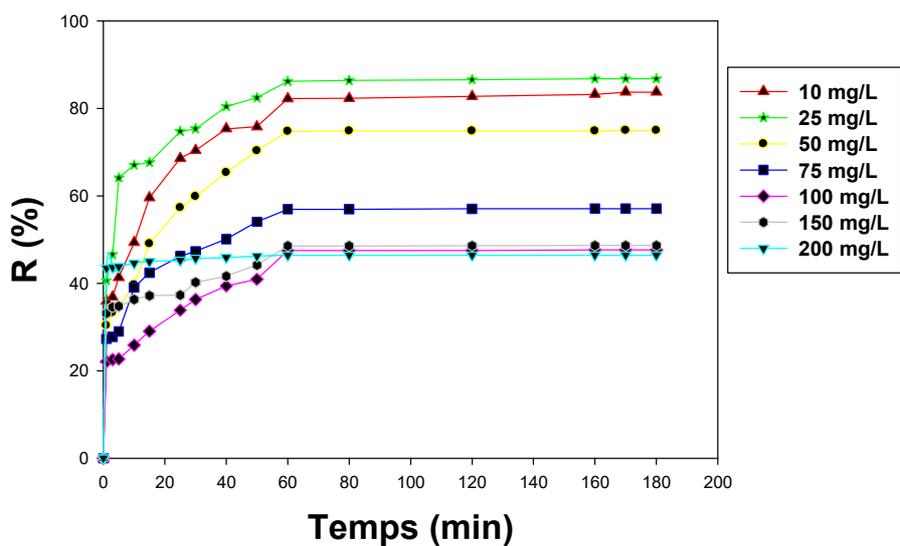


Figure III.13: Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HBA0,5 ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

Chapitre III : Résultats et discussions

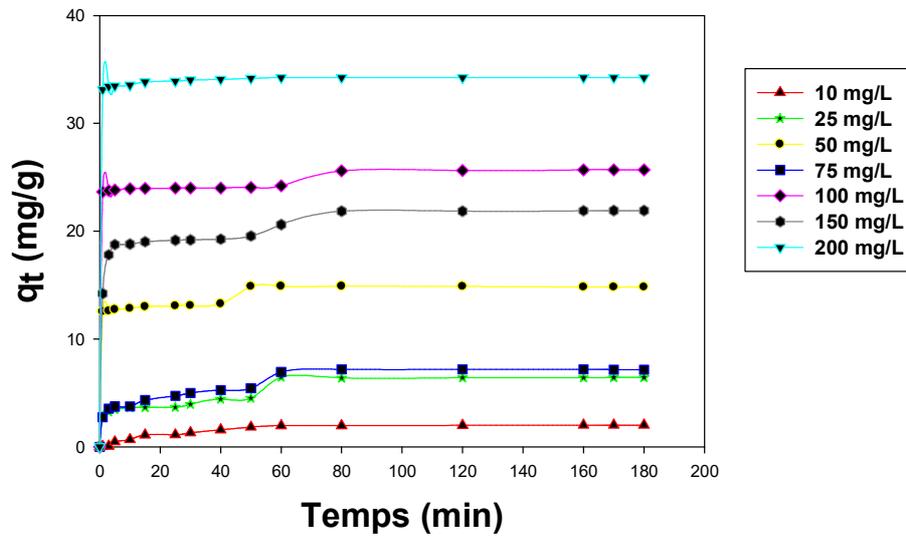


Figure III.14: Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HBA3 ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

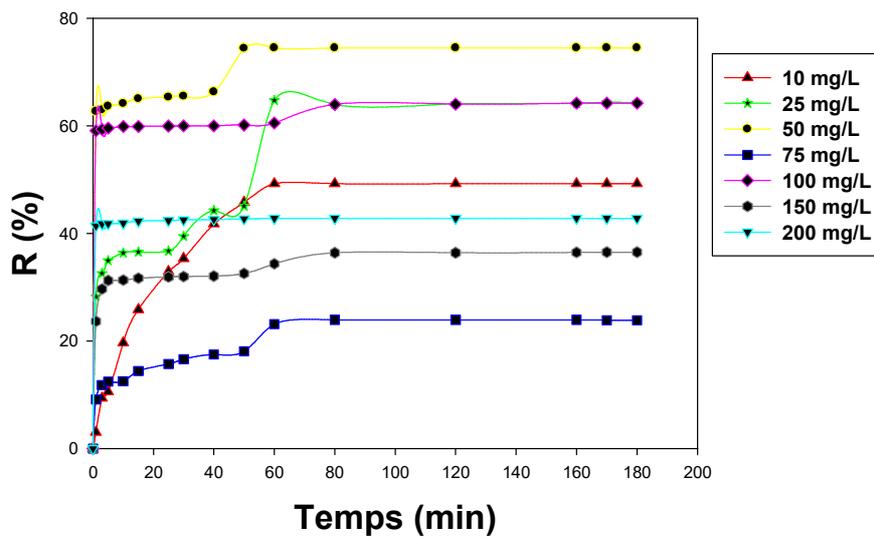


Figure III.15: Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HBA3 ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

Chapitre III : Résultats et discussions

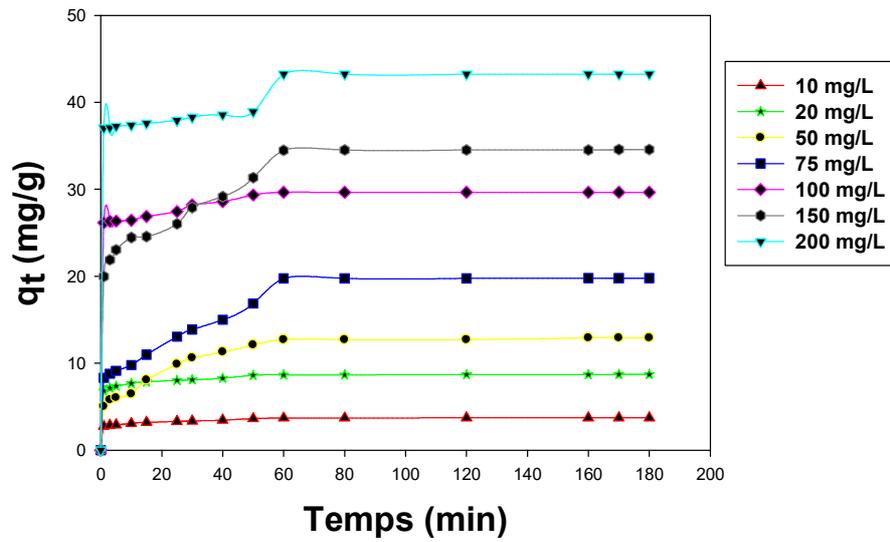


Figure III.16: Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HPA0,5 (m = 0,1g ; V = 40mL ; T = 22°C ; pH = 7).

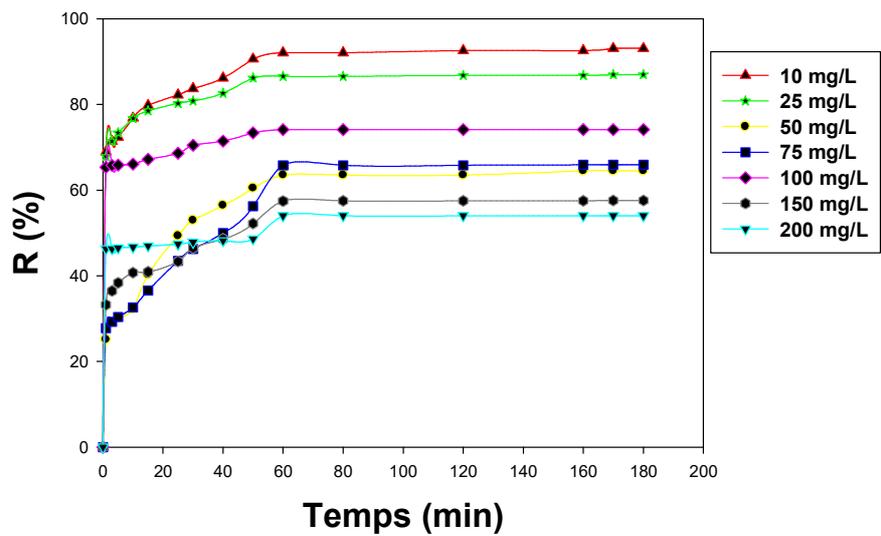


Figure III.17: Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HPA0,5 (m = 0,1g ; V = 40mL ; T = 22°C ; pH = 7).

Chapitre III : Résultats et discussions

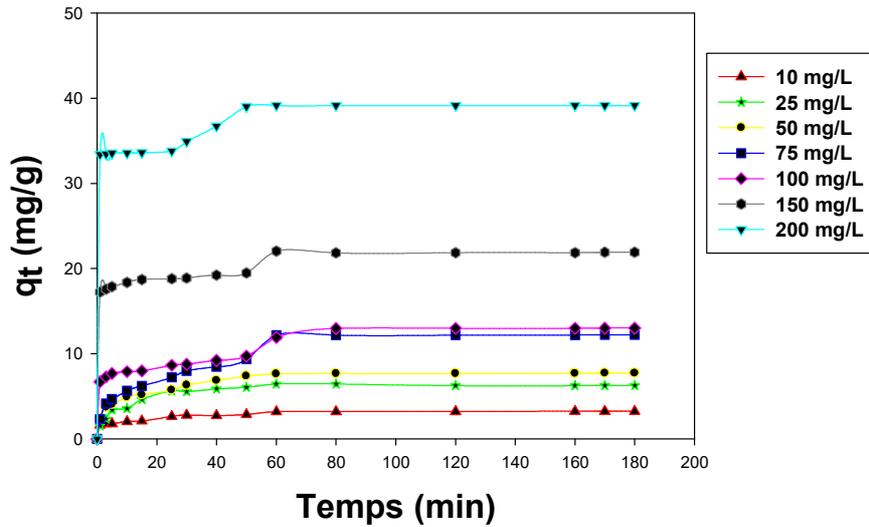


Figure III.18: Cinétique d'adsorption du GR en fonction de concentration sur HPA3 ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

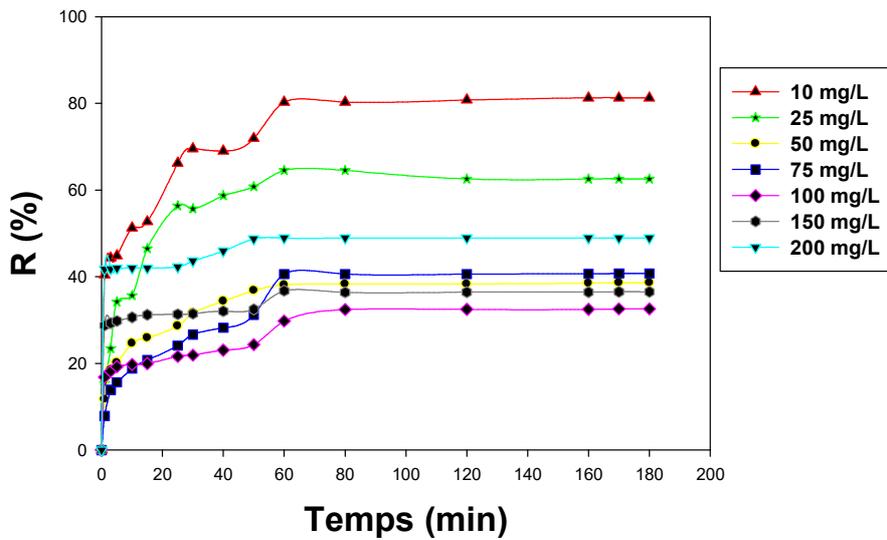


Figure III.19: Taux d'élimination du GR en fonction de concentration sur HPA3 ($m = 0,1g$; $V = 40mL$; $T = 22^{\circ}C$; $pH = 7$).

Au fur et à mesure que le temps de contact entre nos solides et l'adsorbat s'écoule, la quantité adsorbée augmente. Les figures ci-dessus montrent que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente. L'équilibre est atteint pratiquement à l'issue de 60 min pour l'ensemble des échantillons, car, au-delà, la variation n'est plus significative. Nous avons choisi un temps de contact de 60 min afin de garder un

Chapitre III : Résultats et discussions

temps d'agitation acceptable et avoir une valeur de la capacité d'adsorption élevée. L'adsorption rapide du colorant observée en début de contact pourrait s'expliquer par la présence d'un nombre important de sites disponibles sur l'adsorbant. Mais cela pourrait aussi être lié aux caractéristiques physico-chimiques du matériau et surtout à la nature de la porosité du matériau. La phase lente qui suit et qui conduit à l'équilibre traduirait l'occupation graduelle des sites d'adsorption sur les argiles au moment du contact ; elle est due probablement à la disponibilité des sites de surface [8]. De nombreux travaux concernant la fixation des colorants par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [9].

Nous constatons également que la vitesse initiale d'adsorption augmente avec la concentration pour la plupart des halloysites ; ceci est dû au fait que la diffusion des molécules du colorant de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration en colorant [10].

Nous remarquons ainsi que l'augmentation de la concentration initiale en GR entraîne une augmentation appréciable de sa quantité adsorbée par nos solides à l'exception de quelques concentrations qui ne sont pas conformes à cette explication et qui peuvent probablement être dues à des erreurs lors de la manipulation. En effet, une quantité maximale (49 mg/g) est obtenue avec HB à la concentration initiale la plus élevée 200 mg/L. En revanche, la quantité minimale adsorbée (4 mg/g) par le même matériau est obtenue à la concentration la plus faible 10 mg/L, cela peut s'expliquer par le fait qu'avec l'augmentation de la concentration de GR, le nombre d'ions en solution augmente, ce qui implique une capacité d'adsorption plus élevée.

Un rendement maximal est obtenu pour une concentration de 10 mg/L pour l'HB ; l'HP ; l'HPA0,5 et l'HPA3, 25mg/L pour l'HBA0,5 et 50 mg/L pour l'HBA3.

L'HB représente la plus grande affinité avec un rendement de 100 % pour une concentration de 10 mg/L, tandis que, l'HBA3 manifeste la plus petite capacité de fixation avec un rendement de 74,08 %. La séquence suivie est :

HB > HP > HPA0,5 > HPA3 > HBA0,5 > HBA3.

Chapitre III : Résultats et discussions

Cette différence entre nos matériaux pourrait s'expliquer par la nature des pores à la surface des argiles, ainsi que, par l'effet du traitement de purification et d'activation des halloysites à différentes concentrations. Cette hypothèse est identique à celle que nous avons proposée pour les analyses de DRX. Une attaque acide à de basses concentrations ne semble pas assez prononcée pour apporter des modifications significatives au niveau de la structure des argiles. En revanche, de fortes concentrations engendrent une destruction de la structure des argiles (comme montré par les résultats de DRX), étant donné que l'acide sulfurique peut réagir, à la fois, avec la surface externe ainsi qu'avec la surface interne de l'halloysite.

Selon l'explication de quelques auteurs [11], Les minéraux argileux sont affectés directement par destruction de leurs feuillets élémentaires à partir d'une concentration une fois normal d'HCl.

III.2.3. Effet du pH

La **figure III.20** montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution, la capacité de rétention est nettement favorisée par la diminution de pH, pour l'ensemble des échantillons.

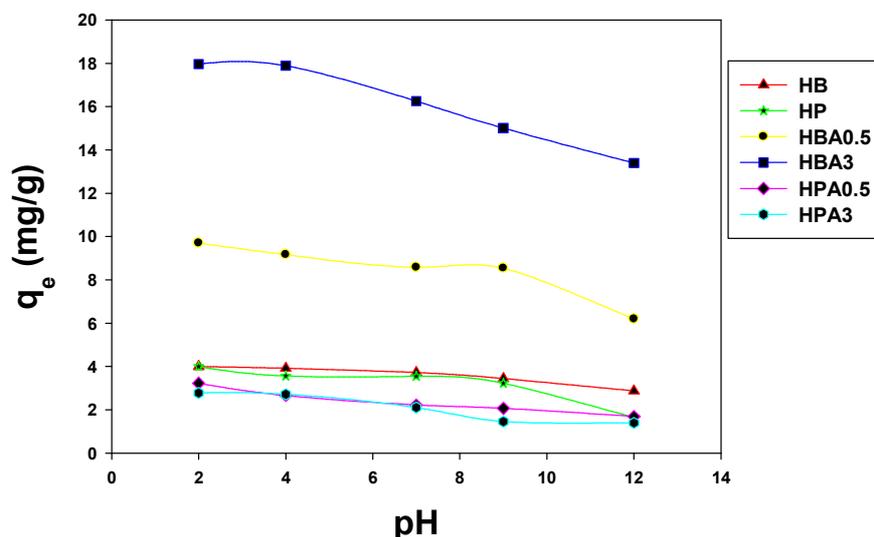
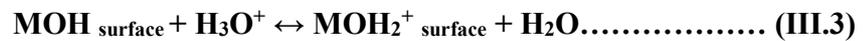


Figure III.20 : Effet du pH sur l'adsorption de GR sur (HB ; HP ; HBA0,5 ; HBA3 ; HPA0,5 ; HPA3) ($V=40$ mL ; $T=22$ °C ; $C_{GR(HB ; HP ; HPA0,5 ; HPA3)} = 10$ mg/L ; $C_{GR(HBA0,5)} = 25$ mg/L ; $C_{GR(HBA3)} = 50$ mg/L ; $m_s = 0,1$ g).

Chapitre III : Résultats et discussions

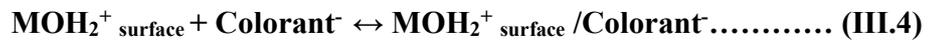
Les courbes ci-dessus montrent que, pour l'ensemble des matériaux, l'adsorption de GR ne se manifeste que faiblement en milieu basique. On note une nette augmentation de la quantité adsorbée en milieu acide. Pour l'ensemble des adsorbants, une fixation maximale a été obtenue à pH = 2.

Au fur et à mesure que le pH augmente, la quantité adsorbée diminue (**Figure III.20**). Ce phénomène a été expliqué par plusieurs auteurs [12]. L'adsorption du colorant anionique se trouve favorisée en milieu acide ; ce sont les ions H₃O⁺ qui réagissent et les particules d'argile se chargent positivement. La réaction peut être écrite sous la forme suivante :



Où : M représente le site cationique (Al³⁺, Si⁴⁺, ...).

En effet, la diminution de pH entraîne une augmentation des attractions électrostatiques entre les groupements anioniques du colorant et les sites d'adsorption de l'argile protonée selon la réaction suivante :



En milieu basique, l'hydrate MOH, réagit avec les ions OH⁻ et les particules se chargent négativement selon la réaction suivante :



Les colorants anioniques s'ionisent en solution formant des ions négatifs. De ce fait, la diminution de la capacité de rétention du colorant en milieu basique est probablement due, d'une part, à l'abondance des ions OH⁻ qui vont entrer en compétition avec les anions du colorant anionique, et d'autre part, en raison de la répulsion électrostatique qui va se créer entre la surface de l'argile devenue négativement chargée et les molécules anioniques du colorant.

En comparant nos résultats aux explications de quelques auteurs [2, 12], nous avons constaté que le GR est probablement un colorant anionique

Chapitre III : Résultats et discussions

La **figure III.21** l'influence du pH sur le comportement de la surface interne des matériaux.

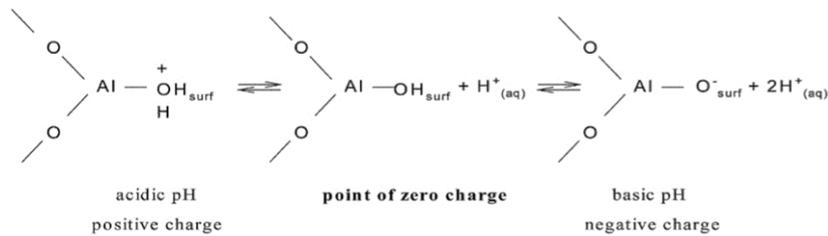


Figure III.21 : Influence du pH sur le comportement de la surface interne.

III.2.4. Effet de température

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. Dans beaucoup de cas, la température provoque des effets importants sur le phénomène d'adsorption. Son augmentation favorise non seulement la mobilité des ions en solution, mais permet aussi aux molécules de l'adsorbat de pénétrer le plus loin possible dans les pores internes des particules de l'adsorbant. Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [13]. La figure ci-dessous traduit l'effet de température sur le processus d'adsorption du GR.

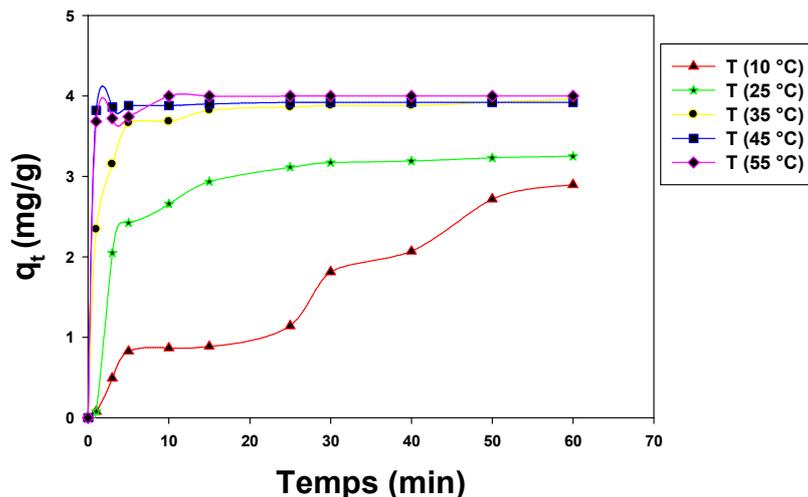


Figure III.22 : Effet de la température sur l'adsorption de GR sur l'HB ($m_{\text{HB}} = 0,1 \text{ g}$;

$V = 40 \text{ mL}$, $C_{\text{GR(HB)}} = 10 \text{ mg/L}$).

Chapitre III : Résultats et discussions

Nous remarquons sur la **figure III.22** qu'avec l'augmentation de la température, la rétention de GR augmente, ce qui indique que la réaction est endothermique.

L'augmentation de la température conduit à une élévation de la mobilité des colorants en solution à cause de la chute de la viscosité, ce qui favorise sa diffusion dans le solide adsorbant et l'augmentation des interactions chimiques entre l'adsorbat et l'adsorbant [14]. Des résultats similaires ont également été signalés par d'autres auteurs [11, 15].

III.2.5. Description des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption indique comment les molécules d'adsorbant sont distribuées entre la phase liquide et la phase solide où le processus d'adsorption atteint l'équilibre.

Les isothermes d'adsorption de GR, par les solides halloysitiques, sont représentés sur les **figures III.23 ; III.24 et III.25**, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, q_e (mg/g), en fonction de la concentration de soluté restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L).

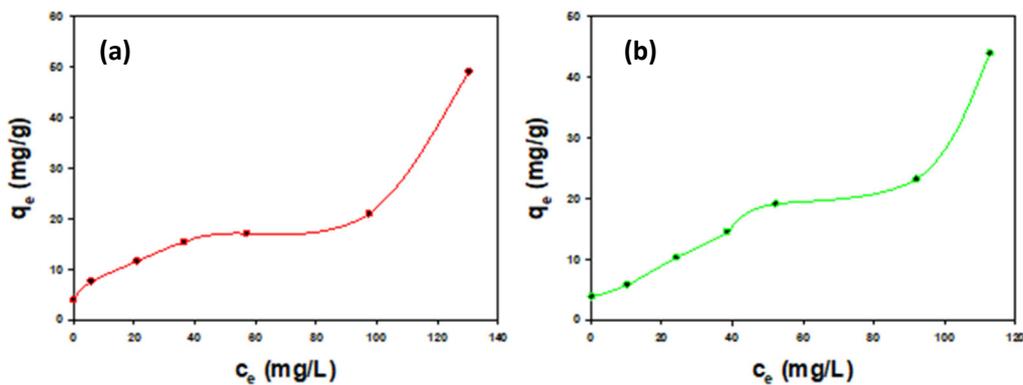


Figure III.23 : Isotherme d'adsorption du GR sur l'HB (a) et l'HP (b).

Chapitre III : Résultats et discussions

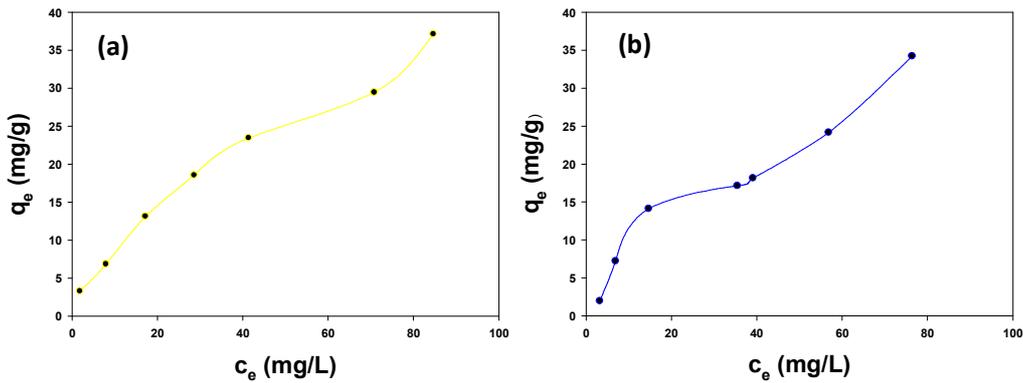


Figure III.24 : Isotherme d'adsorption du GR sur l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

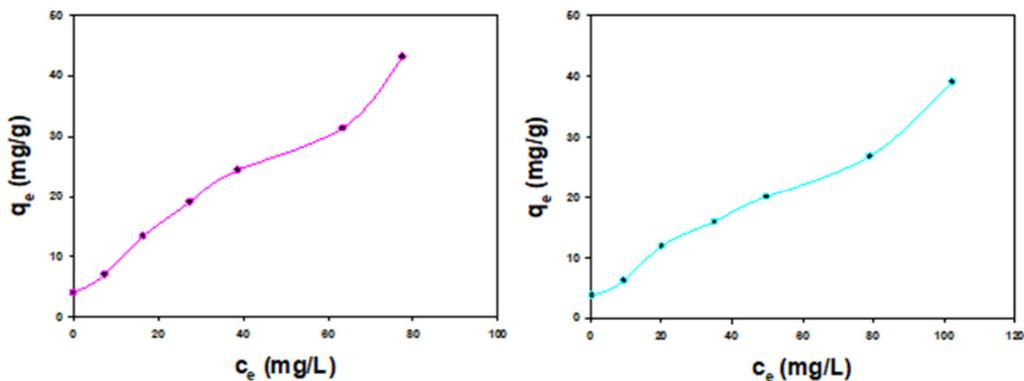


Figure III.25 : Isotherme d'adsorption du GR sur l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

On constate, d'après les figures exposées ci-dessus, que l'allure des isothermes est la même pour les six matériaux. La concavité initiale tournée vers le haut indique la formation des multicouches dès les faibles concentrations du soluté en solution. Dans le domaine de concentration utilisé, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration. D'après la littérature [16], les isothermes obtenues, en général, peuvent être considérées de type II, ce sont des courbes en S qui correspondent à l'adsorption de plusieurs couches moléculaires d'adsorbat. Cette forme peut être rencontrée dans le cas de solide non poreux ou à larges pores pour lesquels l'attraction par l'adsorbant est supérieure aux attractions mutuelles entre molécules d'adsorbat [17].

- **Modèle de Langmuir** : Langmuir, considérant les hypothèses suivantes : une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et

Chapitre III : Résultats et discussions

énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante : [2]

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (III.6)$$

Avec :

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

q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g) ;

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

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

La linéarisation de l'équation de Langmuir nous donnera l'équation :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{max}} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{max}} \dots \dots \dots (III.7)$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $\frac{1}{q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$ une droite de pente $\frac{1}{K_L q_{max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{q_{max}}$. Les paramètres de linéarisation relatifs à GR figurent dans le **tableau III.5**.

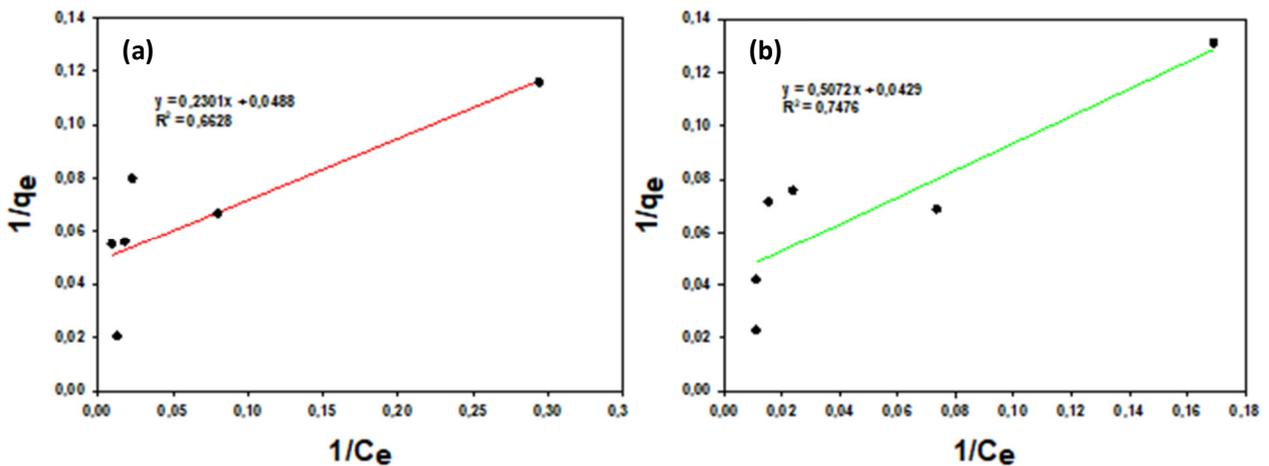


Figure III.26 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour l'HB (a) et l'HP (b).

Chapitre III : Résultats et discussions

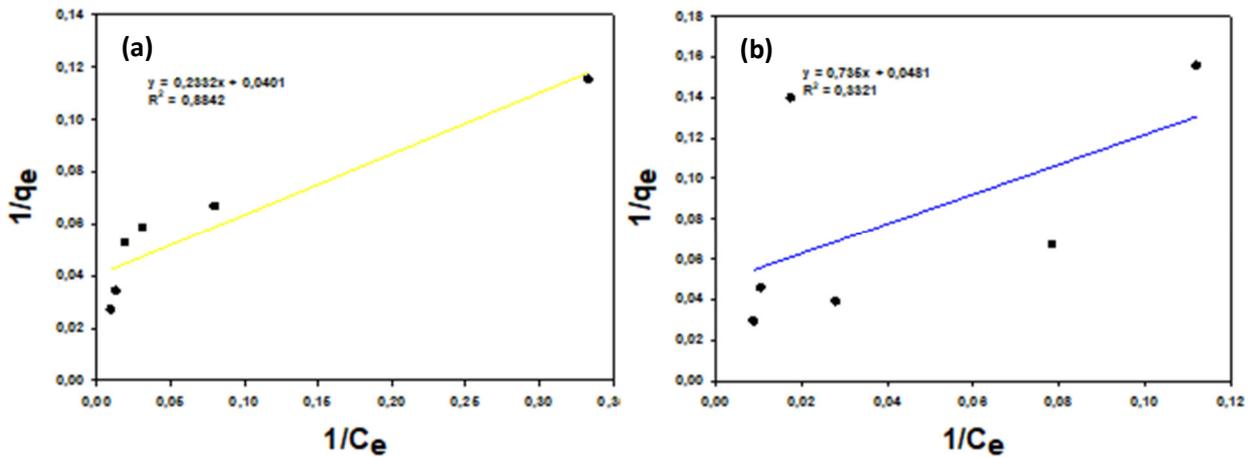


Figure III.27 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour l’HBA0,5 (a) et l’HBA3 (b).

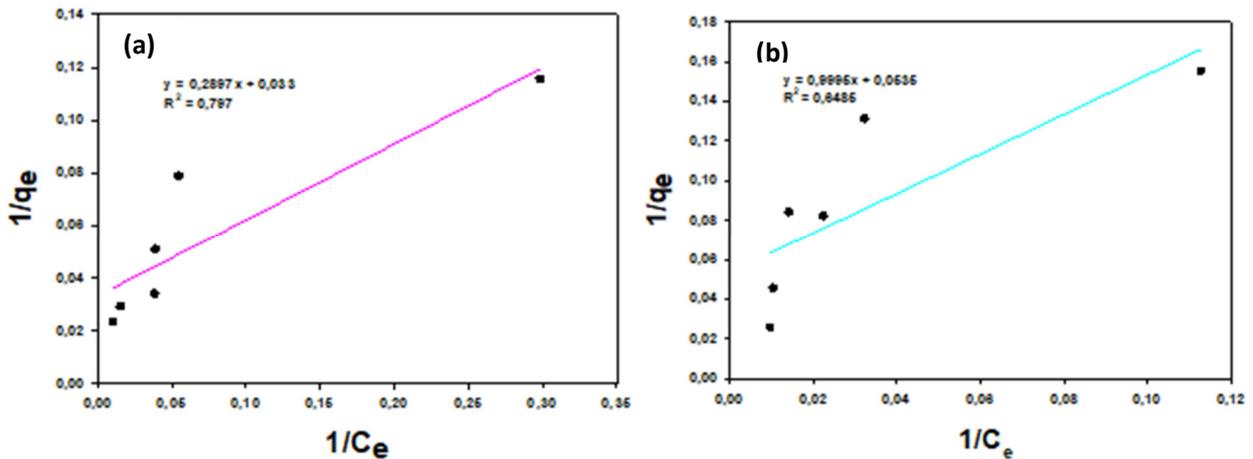


Figure III.28 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir pour l’HPA0,5 (a) et l’HPA3 (b).

Tableau III.5 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au GR.

Adsorbants	HB	HP	HBA0,5	HBA3	HPA0,5	HPA3
q_m	20,492	23,31	24,938	20,79	30,303	18,691
K_L	0,212	0,084	0,172	0,065	0,114	0,053
R^2	0,663	0,748	0,884	0,332	0,797	0,648

Chapitre III : Résultats et discussions

L'application du modèle de Langmuir pour les six matériaux s'est avérée infructueuse car les valeurs de R^2 étaient très bas. Donc on peut dire que les résultats obtenus selon l'équation de Langmuir ne sont pas, mathématiquement, compatibles.

- **Modèle de Freundlich** : Freundlich considère qu'il y a plusieurs types de sites d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites.

La forme linéaire de l'équation de Freundlich peut être écrite comme suit:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \dots\dots\dots(III.8)$$

Le tracé des graphes de $(\ln q_e)$ en fonction de $(\ln C_e)$, donne une droite de pente $(\frac{1}{n})$ et d'ordonnée à l'origine $(\ln K_F)$. Les paramètres de linéarisation relatifs à GR figurent dans le **tableau III.6**.

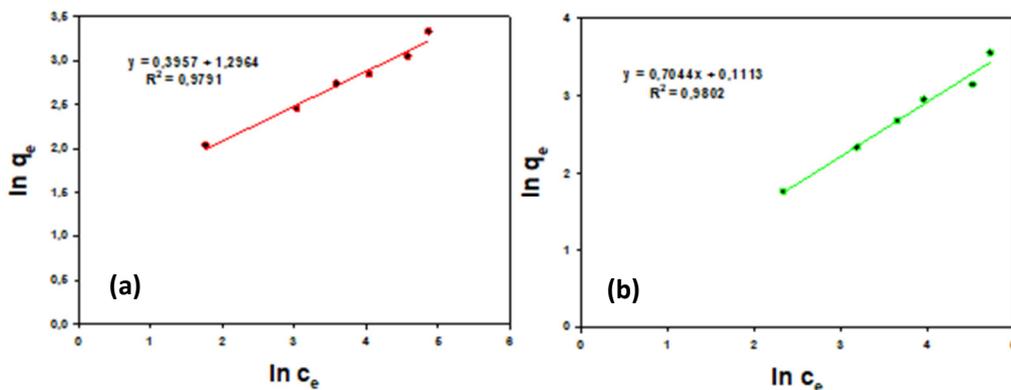


Figure III.29 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour l'HB (a) et l'HP (b).

Chapitre III : Résultats et discussions

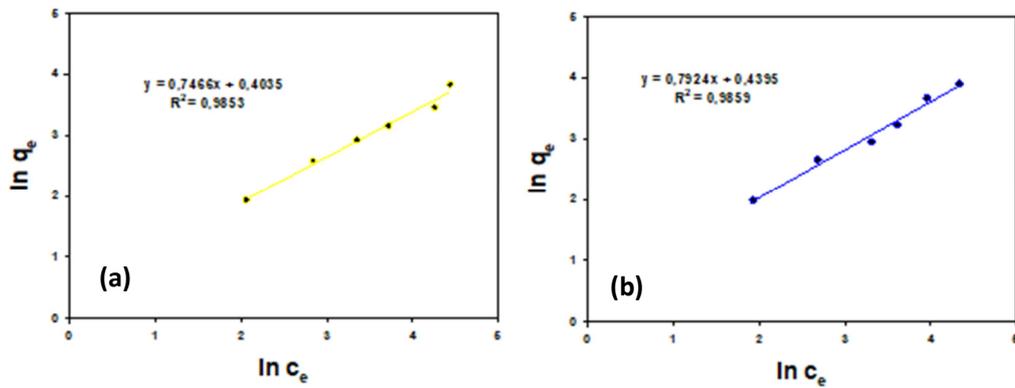


Figure III.30 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

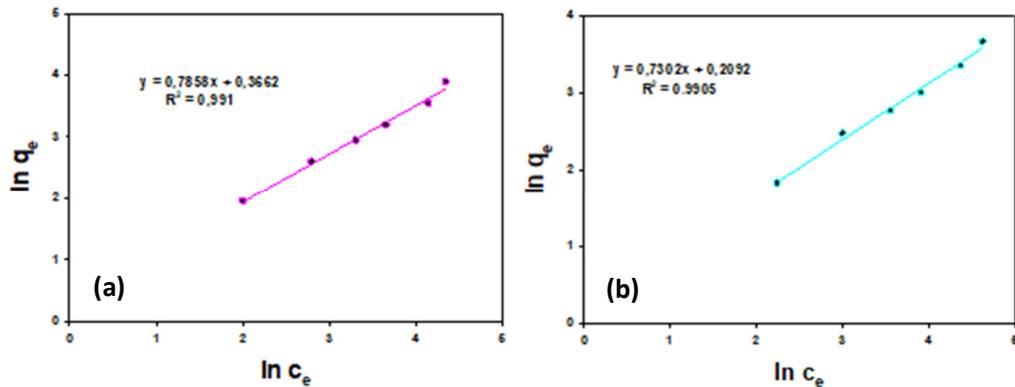


Figure III.31 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich pour l'HPA0,5 et l'HPA3.

Tableau III.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au GR.

Adsorbants	HB	HP	HBA0,5	HBA3	HPA0,5	HPA3
n	2,52	1,42	1,34	1,26	1,27	1,37
K_F	3,66	1,18	1,5	1,55	1,44	1,23
R²	0,979	0,98	0,985	0,986	0,991	0,99

Les résultats expérimentaux indiquent que les systèmes (HB-GR ; HP-GR ; HBA0,5-GR ; HBA3-GR ; HPA0,5-GR ; HPA3-GR) peuvent être corrélés par l'équation de Freundlich où les coefficients de corrélation sont supérieurs à 0,95 pour l'ensemble des

Chapitre III : Résultats et discussions

matériaux. Les constantes de Freundlich K_F et n ont été déterminées et leurs valeurs sont résumées dans le **tableau III.6**. Nous remarquons aussi que les valeurs de n sont supérieures à l'unité pour tous les adsorbants ce qui indique une adsorption favorable. La représentativité de ce modèle pour ces matériaux pourrait s'expliquer par le fait que la surface du solide soit hétérogène, donc il y a une possible adsorption multicouche avec des interactions entre les molécules adsorbées.

III.2.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [2].

➤ **Pseudo-premier ordre** : l'équation de pseudo-premier ordre :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \dots \dots \dots (III.9)$$

Les courbes linéaires entre $\ln(q_e - q_t)$ et t ont été tracées pour évaluer les coefficients K_1 , q_e et R^2 . Les valeurs des constantes, peuvent être calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les résultats du calcul des constantes cinétiques de pseudo premier-ordre pour les adsorbants sont rassemblés dans le **tableau III.7, III.8, III.9, III.10, III.11 et III.12**.

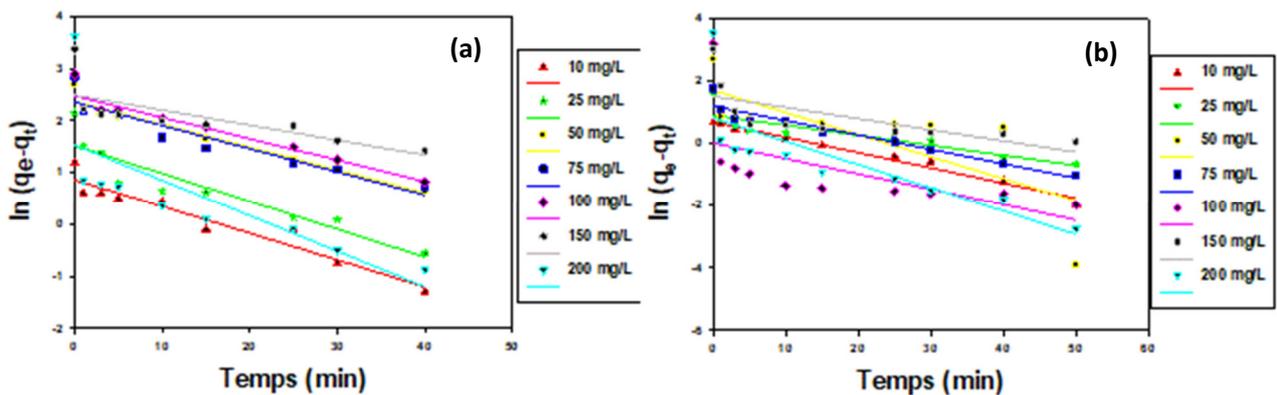


Figure III.32 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption de GR sur l'HB (a) et l'HP (b).

Chapitre III : Résultats et discussions

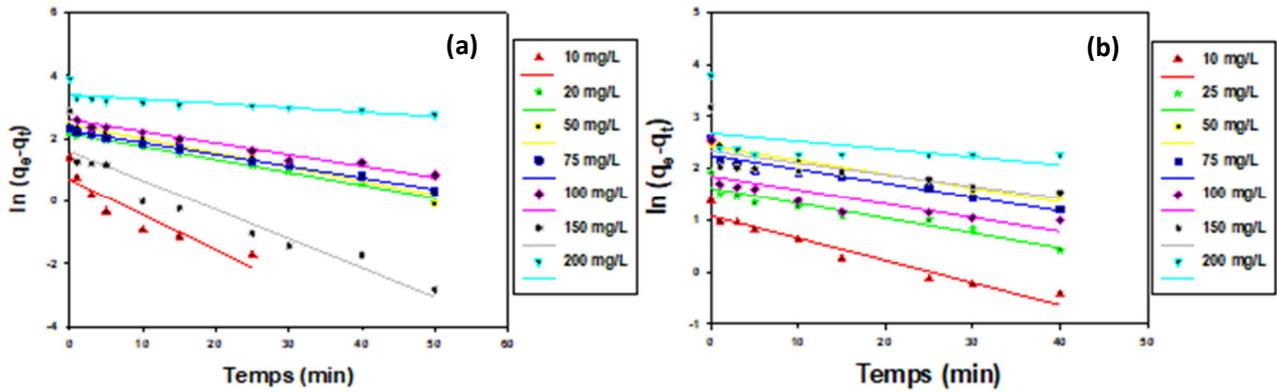


Figure III.33 : Cinétique du pseudo-premier ordre d'adsorption de GR sur l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

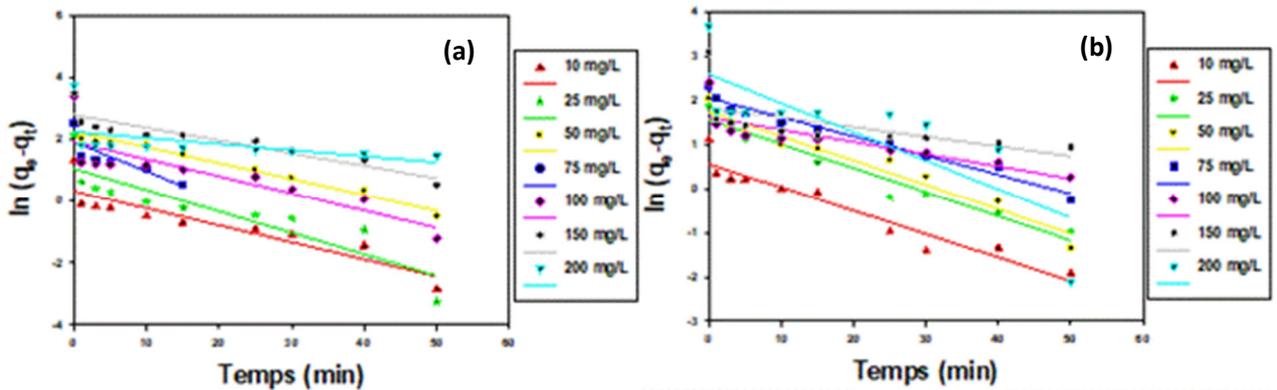


Figure III.34 : Cinétique du pseudo premier-ordre d'adsorption de GR sur l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

Tableau III.7 : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HB.

C (mg/l)	$q_{e\text{modèle}}$	$q_{e\text{expérience}}$	K_1	R^2
10	1,982	4	0,258	0,839
25	8,657	8,6	0,095	0,991
50	11,525	15,645	0,104	0,972
75	9,373	10,315	0,086	0,994
100	13,304	17,734	0,084	0,959
150	4,875	17,675	0,214	0,898
200	29,853	49,135	0,031	0,621

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.8 : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HP.

C (mg/l)	qe_{modèle}	qe_{expérience}	K₁	R²
10	3,091	3,862	0,080	0,907
25	5,609	6,867	0,041	0,777
50	10,315	12,138	0,021	0,838
75	9,538	13,113	0,062	0,890
100	6,369	12,808	0,061	0,621
150	10,375	23,96	0,052	0,476
200	14,604	43,976	0,035	0,192

Tableau III.9 : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HBA0,5.

C (mg/l)	qe_{modèle}	qe_{expérience}	K₁	R²
10	2,368	3,291	0,118	0,929
25	4,585	8,621	0,124	0,859
50	10,685	14,956	0,101	0,952
75	10,526	17,093	0,102	0,896
100	11,887	18,995	0,094	0,916
150	12,066	29,143	0,066	0,563
200	4,631	37,136	0,157	0,571

Tableau III.10 : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HBA3.

C (mg/l)	qe_{modèle}	qe_{expérience}	K₁	R²
10	1,991	1,97	0,113	0,984
25	2,462	6,473	0,073	0,776
50	5,448	14,896	0,162	0,561
75	3,274	6,946	0,105	0,927
100	1,011	24,197	0,113	0,342
150	4,513	20,611	0,082	0,476
200	2,249	34,236	0,172	0,617

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.11 : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HPA0,5.

C (mg/l)	q _e modèle	q _e expérience	K ₁	R ²
10	1,368	3,685	0,126	0,822
25	2,849	8,66	0,159	0,794
50	9,669	12,709	0,119	0,971
75	6,041	19,754	0,157	0,836
100	6,835	29,655	0,128	0,716
150	16,264	34,483	0,094	0,846
200	9,51	43,236	0,045	0,271

Tableau III.12 : Paramètres de linéarisation de pseudo-premier ordre pour l'HPA3.

C (mg/l)	q _e modèle	q _e expérience	K ₁	R ²
10	1,738	3,212	0,121	0,9211
25	4,745	6,453	0,125	0,9589
50	5,696	7,626	0,127	0,9481
75	7,805	12,187	0,100	0,9642
100	5,038	11,904	0,064	0,7265
150	6,251	22,049	0,050	0,3943
200	13,317	39,134	0,149	0,64

Nous constatons que pour les six adsorbants, ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec l'ensemble des résultats, car, au lieu de droites, nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, q_eexpérience, et calculées, q_emodèle (tableau III.7 ; III.8 ; III.9 ; III.10 ; III.11 et III.12). L'évolution du coefficient de corrélation confirme également la non validité de ce modèle.

Chapitre III : Résultats et discussions

- **Pseudo-second ordre** : à partir de l'équation représentative de la cinétique du pseudo-second ordre et sa forme linéaire, la constante de vitesse K_2 peut être calculée graphiquement en traçant t/q_t en fonction de temps t . La réaction du deuxième ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (III.10)$$

Où K_2 est la constante de vitesse du pseudo second ordre $(\text{mg/g})^{-1} \text{min}^{-1}$.

Les résultats du calcul des constantes cinétiques de pseudo second-ordre pour les adsorbants sont rassemblés dans le **tableau III.13, III.14, III.15, III.16, III.17 et III.18**.

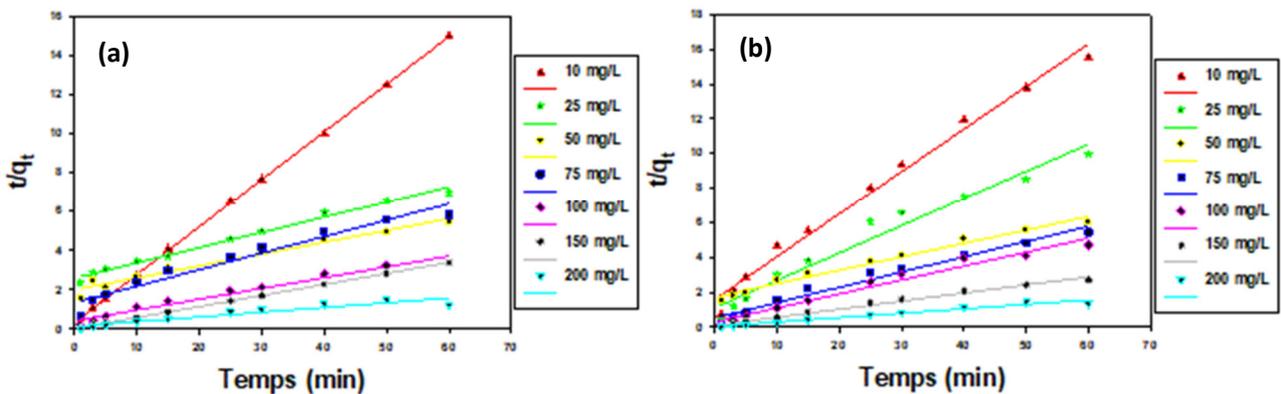


Figure III.35 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de GR sur l'HB (a) et l'HP (b).

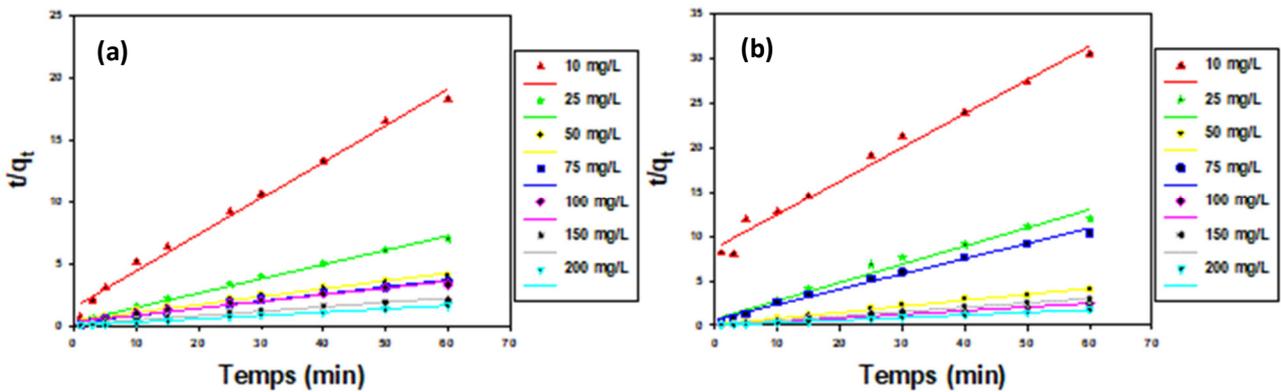


Figure III.36 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de GR sur l'HBA0,5 (a) et l'HBA3 (b).

Chapitre III : Résultats et discussions

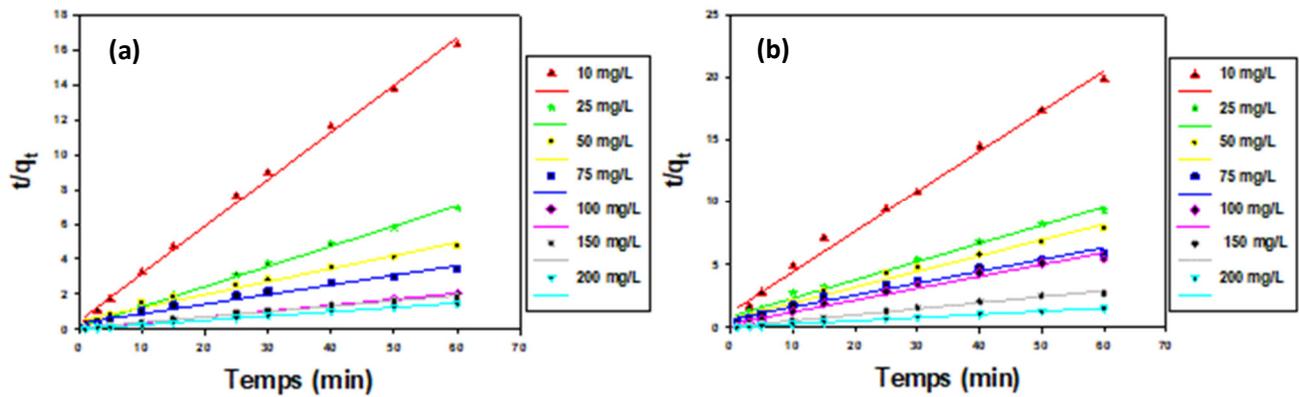


Figure III.37 : Cinétique du pseudo-second ordre d'adsorption de GR sur l'HPA0,5 (a) et l'HPA3 (b).

Tableau III.13 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HB.

C (mg/l)	$q_{e\text{modèle}}$	$q_{e\text{expérience}}$	K_2	R^2
10	4,1	4	0,177	0,999
25	12,87	8,601	0,002	0,988
50	16,58	15,645	0,002	0,966
75	11,89	10,315	0,005	0,953
100	18,281	17,734	0,007	0,972
150	17,857	17,675	0,075	0,999
200	41,493	49,135	0,003	0,895

Tableau III.14 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HP.

C (mg/l)	$q_{e\text{modèle}}$	$q_{e\text{expérience}}$	K_2	R^2
10	4,078	3,862	0,037	0,988
25	6,377	6,867	0,021	0,967
50	13,054	12,138	0,003	0,982
75	11,467	13,113	0,013	0,977
100	12,578	12,808	0,019	0,972
150	21,645	23,96	0,018	0,989
200	39,215	43,976	0,013	0,968

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.15 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HBA0,5.

C (mg/l)	qe_{modèle}	qe_{expérience}	K₂	R²
10	3,411	3,291	0,058	0,991
25	8,741	8,621	0,039	0,996
50	15,698	14,956	0,009	0,98
75	17,513	17,093	0,012	0,99
100	18,416	18,995	0,009	0,979
150	28,248	29,143	0,012	0,985
200	37,174	37,136	0,076	0,999

Tableau III.16: Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HBA3.

C (mg/l)	qe_{modèle}	qe_{expérience}	K₂	R²
10	2,641	1,97	0,016	0,984
25	4,901	6,473	0,057	0,979
50	14,749	14,896	0,043	0,993
75	5,861	6,946	0,018	0,991
100	24,15	24,197	0,428	1
150	20,202	20,611	0,059	0,998
200	34,246	34,236	0,203	1

Tableau III.17: Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HPA0,5.

C (mg/l)	qe_{modèle}	qe_{expérience}	K₂	R²
10	3,696	3,685	0,156	0,997
25	8,695	8,66	0,096	0,999
50	13,531	12,709	0,010	0,979
75	18,248	19,754	0,008	0,973
100	29,673	29,655	0,034	0,999
150	32,894	34,483	0,009	0,988
200	41,322	43,236	0,21	0,993

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.18 : Paramètres de linéarisation de pseudo-second ordre pour l'HPA3.

C (mg/l)	qe _{modèle}	qe _{expérience}	K ₂	R ²
10	3,106	3,212	0,085	0,992
25	6,906	6,453	0,023	0,993
50	7,993	7,626	0,022	0,986
75	10,604	12,187	0,012	0,978
100	10,593	11,901	0,029	0,982
150	20,920	22,049	0,031	0,99
200	39,215	39,134	0,015	0,994

Les résultats montrent que l'adsorption de GR suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Le coefficient de corrélation global, pour l'ensemble des argiles, est supérieur à 0,95. Ainsi que les capacités d'adsorption expérimentales dans ce cas sont presque identiques à celles calculées par le modèle de second ordre. On constate que cette réaction est intense et rapide pour chacun des solides [11].

Chapitre III : Résultats et discussions

Références

- [1] ERRAIS, E. Réactivité de surface d'argiles naturelles : Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat, Strasbourg. (2011).
- [2] IDDOU, A. Modification thermique, chimique et application d'une argile de type 1: 1 à la coadsorption de colorants. Thèse de doctorat. Université de Mostaganem. (2016).
- [3] LEVIS. S. R. & DEASY. P. B. Characterisation of halloysite for use as a microtubular drug delivery system. *International Journal of Pharmaceutics*, 243(1-2), 125-134. (2002).
- [4] ALKAN, M., DEMIRBAŞ, Ö. DOĞAN, M. Electrokinetic properties of kaolinite in mono-and multivalent electrolyte solutions. *Microporous and Mesoporous Materials*, 83(1-3), 51-59. (2005).
- [5] APPEL, C. MA, L. Q. RHUE, R. D. KENNELLEY, E. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, 113(1-2), 77-93. (2003).
- [6] HU, Y. H., JIANG, H., & WANG, D. Z. Electrokinetic behavior and flotation of kaolinite in CTAB solution. *Minerals Engineering*, 16(11), 1221-1223. (2003).
- [7] HEIDMANN, I. CHRISTL, I. LEU, C. KRETZSCHMAR, R. Competitive sorption of protons and metal cations onto kaolinite: experiments and modeling. *Journal of colloid and interface science*, 282(2), 270-282. (2005).
- [8] ABOUA, K. NARCISSE, S. DONAFOLOGO, B. DIARRA, M. et al. Étude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux : influence de la concentration de l'agent chimique d'activation. *Afrique science*, vol. 14, no 6, p. 322-331. (2018).
- [9] ABIDI, N. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers : influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Thèse de doctorat, Université de Strasbourg ; Université de Carthage (Tunisie)). (2015).

Chapitre III : Résultats et discussions

[10] KARIM, A. MOUNIR, B. HACHKAR, M. et al. Élimination du colorant basique «Bleu de Méthylène» en solution aqueuse par l'argile de Safi. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 23, no 4, p. 375-388. (2010).

[11] BOUDOUARA, N. Application des argiles modifiées à la dépollution, Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli, Mascara. (2021).

[12] Fatma, L. Contribution à La Décoloration Des Eaux Résiduaires Textiles Par Des Argiles Naturelles. *Mémoire Magister*, 126(0), 1-126. (2008).

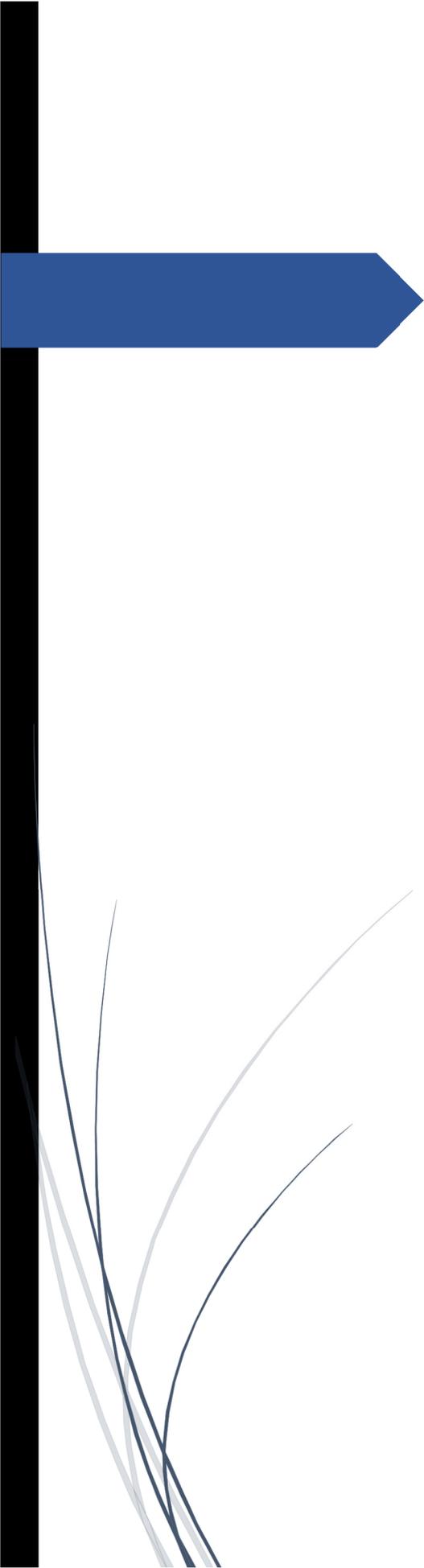
[13] BOURAS. F, TOUATI. L. Étude de l'élimination du chrome hexavalent par adsorption sur certains matériaux d'origine naturelle. Université Akli Mhend Oulhadj, Bouira, (2020).

[14] MOUNI, L., BELKHIRI, L., BOLLINGER, J. C., BOUZAZA, A., ASSADI, A., TIRRI, A. & REMINI, H. Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 153, 38-45. (2018).

[15] MIYAH, Y., IDRISSE, M., & ZERROUQ, F. Etude et modélisation de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur les adsorbants argileux (pyrophyllite, calcite) [Study and Modeling of the Kinetics Methylene blue Adsorption on the Clay Adsorbents (Pyrophyllite, Calcite)]. *Journal of Materials and Environmental Science*, 6, 699-712. (2015).

[16] STAFFORD, U., GRAY, K. A., & KAMAT, P. V. Photocatalytic degradation of 4-Chlorophenol: the effects of varying TiO₂ Concentration and light wavelength. *Journal of Catalysis*, 167(1), 25-32. (1997).

[17] MOUTON-CHAZEL, V. Analyse des processus d'adsorption à l'interface solide-gaz par l'étude du phénomène de polarisation. Thèse de doctorat, Montpellier 2. (1994).



Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de valoriser une argile d'origine Algérienne, l'halloysite, afin de tester sa capacité et son efficacité en vue d'une utilisation dans le domaine de la dépollution des eaux notamment par des colorants textiles. Le Noir éverzol (GR) qui est un colorant textile peut représenter une toxicité sérieuse, une fois au contact de l'eau. Ce colorant est notre choix d'adsorbat.

Après purification par acide chlorhydrique HCl et peroxyde d'hydrogène H₂O₂, l'halloysite a été soumise à une activation chimique en la faisant réagir avec l'acide sulfurique H₂SO₄ à des concentrations de 0,5 et 3M. Ce travail a pour but de comparer les effets des traitements suivis à des concentrations différentes sur la capacité de nos adsorbants à retenir le colorant GR. Le même protocole fut appliqué à de l'halloysite brute non purifiée.

Les résultats expérimentaux obtenus au terme de ce travail, permettent de tirer les principales conclusions suivantes :

- Les résultats de DRX, montrent que la purification de l'halloysite par l'HCl à une concentration de 0,1M semble faible pour apporter des modifications significatives au niveau de la structure des argiles. En revanche, les halloysites HBA0,5 ; HBA3 et HPA3 ont subi un changement structural, ce changement est plus accentué avec HPA3, qui induit une destruction des structures des échantillons.
- L'étude de l'influence de la concentration de GR montre que l'halloysite brute adsorbe mieux que les autres adsorbants ; elle donne un rendement optimal de 100 %. Par conséquent, l'halloysite brute a été jugée comme l'adsorbant le plus efficace pour l'élimination du GR.
- L'adsorption est très rapide au cours des dix premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. Le temps d'équilibre a été choisi à 60 min.
- La capacité de rétention de GR diminue avec l'augmentation du pH, l'adsorption sur les six supports est mieux favorisée en milieu acide qu'en milieu basique.

Conclusion générale

- L'étude de l'effet de la température montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, ce qui indique que la réaction est endothermique.
- Les isothermes d'adsorption du colorant GR sur les adsorbants sont décrites de manière satisfaisante par le modèle de Freundlich. Ainsi, le processus d'adsorption est favorable ; il est concave de type II.
- L'étude cinétique de l'adsorption du colorant sur les adsorbants révèle sa conformité au modèle pseudo-second ordre.

Nos expérimentations ont montré que l'utilisation de l'halloysite traitée par attaque acide à de faibles et/ou de fortes concentrations peut réduire la capacité d'adsorption de notre matériau. En revanche, l'halloysite à l'état brute a un grand pouvoir adsorbant ; elle peut réduire le taux des colorants susceptibles d'être présents dans les eaux usées et même les éliminer. En conclusion, l'usage de ce matériau peut s'avérer bénéfique non seulement pour l'environnement mais aussi pour l'économie.

L'influence de certains paramètres a été mise en évidence, mais en perspective, certains points restent néanmoins à approfondir. Il serait donc intéressant d'utiliser d'autres méthodes de caractérisation de surface telles que la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) pour connaître les effets des traitements chimiques sur la surface spécifique de l'argile, ainsi que par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) afin d'évaluer l'influence des traitements sur la morphologie des adsorbants. D'autres expériences doivent être réalisées pour étudier les possibilités d'extrapolation de ces essais de laboratoire à une échelle plus grande en mode continu (adsorption sur colonne), et réalisation des essais de régénération de matériau. Il serait également souhaitable d'étendre cette étude à d'autres colorants et polluants comme les métaux lourds, les polluants pharmaceutiques, etc.

Résumé

Dans ce travail, nous avons utilisé l'halloysite Algérienne de type 1 :1 à l'état brute et après traitement chimique dans le but d'améliorer ses propriétés physicochimiques en vue de la récupération du colorant textile (Noir éverzol) en milieu aqueux. Après purification par l'acide chlorhydrique et le peroxyde d'hydrogène, les argiles ont été soumises à une activation chimique en les faisant réagir avec l'acide sulfurique à des concentrations de 0,5 et 3M. Les données de l'adsorption du GR ont montré que l'halloysite brute a un grand potentiel de rétention pour ce type de molécules. Les isothermes sont bien décrites par le modèle de Freundlich. L'étude cinétique révèle que le phénomène suit le modèle de pseudo second ordre.

Mots clés : activation chimique, adsorption, halloysite, purification.

Abstract

In this particular work, we have used Algerian halloysite in the raw state and after chemical treatments in order to improve its physicochemical properties for the recovery of textile dye (black éverzol) in aqueous medium. After purification with hydrochloric acid and hydrogen peroxide, the clays were subjects to chemical activation by reacting them with sulfuric acid at concentrations of 0,5 and 3M. The GR adsorption data showed that raw halloysite has a great retention potential for this type of molecules. Isotherms are well described by the Freundlich model. The kinetic study reveals that the phenomenon follows the pseudo second order model.

Key words: adsorption, halloysite, chemical activation, purification.

ملخص

في هذا العمل استخدمنا مادة طبيعية جزائرية خامة بعد المعالجة الكيميائية من أجل تحسين خواصها الفيزيائية والكيميائية لاستعادة صبغة النسيج اسود افرزول (Noir éverzol) في وسط مائي. بعد التنقية باستعمال المعالجة بحمض الهيدروكلوريك و بيروكسيد الهيدروجين تعرضت انابيب الهالوزيت لتفاعل كيميائي بعد معاملتها بحمض الكبريتيك بمختلف التركيزات 0.5 و 3M. أظهرت بيانات امتصاص صبغة النسيج اسود افرزول ان مادتنا المستعملة (هالوزيت) الخام لديها إمكانية كبيرة في الاحتفاظ بهذا النوع من الجزيئات. يتم وصف متساوي الحرارة بشكل جيد بواسطة نموذج فراندليش (Freundlich). كشفت الدراسة الحركية ان الظاهرة تتبع نموذج الدرجة الثانية.

كلمات مفتاحية: امتصاص، هالوزيت، تنقية، تنشيط كيميائي.