



Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

THÈME

Intitulé du sujet

**Adsorption d'un colorant azoïque par une argile
de type 1:1 intercalée**

Présenté par

1- ABDELLAH BENSELLOUA Zohra

2- AMZERT Yasmina

Soutenu le 12 / 06 / 2024 devant le jury composé de :

| | | | |
|-----------------|--------------------|-------------|--------------------------|
| Présidente : | MAROUF Kheira | Professeure | Université de Mostaganem |
| Examinatrice : | MAHREZ Nouria | MCA | Université de Mostaganem |
| Encadrant : | KHELIFA Amine | Professeur | Université de Mostaganem |
| Co-Encadrante : | BELKACEM Fatima Z. | Doctorante | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2023/2024

DEDICACES

Au fil des pages de ce mémoire, nous dédions ces mots à tous ceux qui nous ont soutenus tout au long de ce parcours académique. Leur bienveillance et leur soutien ont été les piliers de notre réussite

J'adresse mes remerciements avec beaucoup de respect et de gratitude à mes chers parents «HABIB - ARBIYA» qui sont la lumière de ma vie, pour avoir tout consacré pour que je sois heureuse, pour leurs conseils, leur affection et leurs encouragements.

À mes très chers frères MOHAMED et MAHFOUD
à mes très chères sœurs TOUTOU, BAKHTA et WISSAM
à ma petite sœur FERIEL et mon petit frère MOHAMED
A toute ma famille

Nous souhaitons à «ma fille NARIMAN» un parcours aussi enrichissant et réussi que le nôtre. Que son chemin soit illuminé de succès et d'accomplissements

A toutes mes amies sans exception et mes collègues de la promotion
Master II génie chimique

Enfin, je dédie ce travail à ma très chère amie YASMINE, avec qui j'ai passé de bons moments, ainsi qu'à toute sa famille.

ZOHRA

DEDICACES

Au fil des pages de ce mémoire, nous dédions ces mots à tous ceux qui nous ont soutenus tout au long de ce parcours académique. Leur bienveillance et leur soutien ont été les piliers de notre réussite

J'adresse mes remerciements avec beaucoup de respect et de gratitude à ma chère mère qui est la lumière de ma vie, pour sa contribution à mon bonheur, ses conseils, affection et encouragements

Je dédie ce moment à mon père bien-aimé, qui, malgré son absence physique, demeure une source d'inspiration et de force inébranlable

à ma très chère sœur

A toute ma famille

A toutes mes amies sans exception et mes collègues de la promotion
Master II génie chimique

Enfin, je dédie ce travail à ma très chère amie ZOHRA, avec qui j'ai passé de bons moments, ainsi qu'à toute sa famille.

YASMINE

REMERCIEMENTS

Nos remerciements vont en premier lieu, à Allah, le tout puissant, qui nous a dotées d'intelligence, de volonté, de patience, de capacité et de force et nous a maintenues en bonne santé pour bien mener nos années d'études et réaliser ce travail.

Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) dirigé par Mme Fadéla NEMCHI-BELHAKEM, Professeure à l'université de Mostaganem. Nous tenons à la remercier de nous avoir accueillies au sein du labo et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.

Nous tenons à remercier très chaleureusement Mr Amine KHELIFA, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger notre mémoire, de nous avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option génie chimique. Nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'il a passé à nous informer, nous enseigner et corriger ce modeste travail. Nous avons été honorées de travailler sous sa direction.

Nous avons eu l'honneur d'apprendre que Mme Kheira MAROUF-KHELIFA, Professeure à l'université de Mostaganem, allait présider le jury de soutenance. Qu'elle trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nos remerciements vont également à Mme Nouria MAHREZ, Maître de conférences A à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements vont également à notre co-encadrante, Mme Fatima Zohra BELKACEM, doctorante à l'université de Mostaganem, de nous avoir dirigées et orientées durant notre séjour au laboratoire, pour son suivi constant et ses encouragements incessants.

Pour finir, nous remercions tous les membres du laboratoire SEA2M pour leur gentillesse, leur aide, leurs conseils et leurs encouragements, qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

En dernier, nous remercions tous les enseignants de notre faculté pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cursus universitaire.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| BIBLIOGRAPHIE | 3 |
| CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE..... | 5 |
| I.1. ARGILE | 5 |
| I.1.2. Halloysite | 9 |
| I.2. INTERCALATION DES ARGILES DE TYPE 1:1 | 10 |
| I.3. ADSORPTION | 11 |
| I.3.1. Généralités | 11 |
| I.3.2. Types d'adsorption | 12 |
| I.3.3. Classification des isothermes d'adsorption | 12 |
| I.4. COLORANTS | 14 |
| I.4.1. Généralités | 14 |
| I.4.2. Colorants synthétiques | 14 |
| I.5. CONCLUSION | 17 |
| BIBLIOGRAPHIE | 18 |
| CHAPITRE II. ADSORPTION D'UN COLORANT AZOÏQUE PAR UNE HALLOYSITE INTERCALEE | 20 |
| II.1. INTRODUCTION | 20 |
| II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION | 20 |
| II.3. CARACTERISATION PAR DRX | 21 |
| II.4. ADSORPTION D'ACIDE ORANGE 7 | 22 |
| II.4.1. Mode opératoire | 22 |

| | |
|--|----|
| II.4.2. Balayage | 24 |
| II.4.3. Obtention de la courbe d'étalonnage..... | 24 |
| II.4.4. Effet ph | 25 |
| II.4.5. Cinétique d'adsorption | 26 |
| II.4.6. Isotherme | 32 |
| II.4.7. Affinité d'adsorption..... | 34 |
| II.4.8. Description des isothermes | 35 |
| II.4.9. Grandeurs thermodynamiques..... | 39 |
| II.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS..... | 42 |
| II.6. DESORPTION ET REGENERATION..... | 43 |
| II.6.1. Désorption d'acide orange 7 par différents solvants..... | 43 |
| II.6.2. Régénération par le méthanol..... | 44 |
| II.7. CONCLUSION..... | 45 |
| BIBLIOGRAPHIE | 46 |
| CONCLUSION GENERALE | 48 |

INTRODUCTION GENERALE

La contamination des eaux usées textiles par des produits chimiques organiques (colorants) constitue actuellement un problème environnemental et sanitaire majeur. Les produits chimiques présentent généralement un certain degré de toxicité et sont cancérigènes, parfois, même lorsqu'ils sont présents à l'état de traces. De ce fait, ils sont considérés comme des micropolluants dangereux [1]. Selon la loi sur la protection de l'environnement, certains pays, notamment l'Algérie, reconnaissent les colorants comme des micropolluants hautement toxiques que ce soit par contact, inhalation ou ingestion. Cela nécessite d'appliquer des mesures juridiques et réglementaires de plus en plus strictes pour protéger l'eau et l'environnement.

Les rejets des effluents colorés dans la nature ne sont pas seulement désagréables pour l'environnement mais affectent beaucoup les cycles biologiques. Ils présentent un véritable danger pour l'homme et son environnement, en raison de leur stabilité et de leur faible biodégradabilité. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer les effets néfastes des effluents rejetés, à l'instar des procédés biologiques qui donnent généralement des résultats non satisfaisants du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorantes qui sont difficilement biodégradables [2].

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution se sont développées au cours de ces dernières années, parmi lesquelles les procédés de précipitation chimique [3], la photodégradation [4], l'électrolyse [5], les procédés membranaires [6] et l'adsorption. Cette dernière est une technique très utilisée, peu onéreuse, facile à mettre en oeuvre et respectueuse de l'environnement. Elle a été appliquée non seulement en phase gazeuse [7,8] mais également en phase liquide [9-14]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa capacité à adsorber les polluants organiques. Cet adsorbant a toutefois un coût élevé et reste difficile à régénérer [15].

La recherche de nouveaux adsorbants efficaces et moins coûteux s'avère donc indispensable. Dans cet ordre d'idées, les argiles se sont avérées être une bonne alternative en raison de leur abondance, faible coût, stabilité chimique et mécanique, structure en couches et caractère respectueux de l'environnement [16]. A l'état brut, leurs propriétés adsorptives sont, toutefois, parfois insignifiantes. Différentes modifications sont disponibles pour améliorer leurs capacités sorptionnelles. L'intercalation de composés organiques est une méthode de

choix car elle permet d'obtenir des nanohybrides, mélanges de phases minérales argileuses et de phases organiques susceptibles d'interagir avec des polluants organiques [17].

L'étude présentée dans ce mémoire de master s'inscrit dans le cadre des activités de recherche du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M). Elle est dédiée à la valorisation du matériau DD3 (Djebel Debbagh gisement n° 3). Il s'agit d'une argile de type 1:1, une halloysite, provenant de Djebel Debbagh. Avant adsorption, l'halloysite a été intercalée par un tensioactif cationique. Le nanomatériau, hybride, obtenu a été caractérisé par diffraction de rayons X et utilisé dans l'adsorption d'un colorant azoïque, l'acide Orange 7 (AO7), nommé parfois orange II, à partir de la phase liquide. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH, le temps, la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consistait en une étude cinétique, établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation ainsi qu'une étude thermodynamique. Cinq éluants ont été employés pour extraire l'Acide Orange 7 à partir de la phase solide. L'étude de la régénération a consisté à évaluer cinq cycles d'adsorption–désorption.

Ce mémoire est divisé en deux chapitres :

- Chapitre I: englobe une étude bibliographique concernant les minéraux argileux en général et l'halloysite en particulier, l'adsorption et ses différentes isothermes et les caractéristiques physicochimiques des colorants, notamment l'acide Orange 7.
- Chapitre II: consiste en une étude expérimentale de l'adsorption en tenant compte des paramètres sus-cités. Avant utilisation en dépollution, la modification par intercalation a été caractérisée par diffraction des rayons X, pour s'assurer que l'hybride halloysitique obtenu a réellement été intercalé.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Science of The Total Environment*, 717 (2020) 137222.
- [2] N.B. Singh, N.P. Singh, A.K. Singh, J-P Lellouche, Nanocomposites for dye remediation from aqueous solutions, in *Biogenic Sustainable Nanotechnology, Micro and Nano Technologies*, (2022) 249-266.
- [3] G. Han, Y. Du, Y. Huang, W. Wang, S. Su, B. Liu, Study on the removal of hazardous Congo red from aqueous solutions by chelation flocculation and precipitation flotation process, *Chemosphere*, 289 (2022) 133109.
- [4] M. Saeed, M. Muneer, A. ul Haq, N. Akram, Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review, 29 (2022) 293–311.
- [5] Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng, A. Peng, Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system, *Journal of Hazardous Materials*, 84 (2001) 107–116.
- [6] B. Keskin, M.E. Ersahin, H. Ozgun, I. Koyuncu, Pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater treatment: A critical review, *Journal of Water Process Engineering*, 42 (2021) 102172.
- [7] A. Khelifa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach, Adsorption de CO₂ par des zeolithes X échangees par des cations bivalents, *Ann. De. Chim. Sci. Des. Matér.* 26 (2001) 55–66, DOI: 10.1016/S0151-9107(01)80046-5
- [8] S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, Z. Derriche, A. Khelifa, Adsorptive properties of X zeolites modified by transition metal cation exchange, *Adsorption* 17 (2011) 361–370, <https://doi.org/10.1007/s10450-011-9336-4>
- [9] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies, *Desalination Water Treat.* 56 (2015) 695–708, <https://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.941308>
- [10] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalin. Water*

Treat. 207 (2020) 410–419, <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26447>

[11] M. Khelifa, S. Mellouk, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: preparation, characterization, performance and mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 348 (2023) 112412, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112412>

[12] F. Bessaha, G. Bessaha, S. Ziane, A. Khelifa, Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 42 (2023) 3306–3323. 1021-9986/2023/10/3306–3323

[13] C.L. Halloui, M. Khelifa, S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Mechanistic understanding of the enhanced adsorption of diclofenac on a heat-treated and acid-leached halloysite, (2023), *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1–19. <https://doi.org/10.1080/03067319.2023.2270425>

[14] A. Amar, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, G. Laure Lecomte-Nana, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Improved ciprofloxacin removal by a novel organohalloysite obtained by phenylphosphonic acid intercalation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 111791, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111791>

[15] S. Dardouri, J. Sghaier, A comparative study of adsorption and regeneration with different agricultural wastes as adsorbents for the removal of methylene blue from aqueous solution, 25 (2017) 1282–1287.

[16] H. Guan, Y. Zhao, 9 - Decontamination application of nanoclays in Clay Nanoparticles Properties and Applications, *Micro and Nano Technologies*, 2020, 203-224.

[17] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chemical Papers* (2019) 73:131–139, <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0558-8>

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. ARGILES

La matière première argileuse se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($< 2 \mu\text{m}$) [1], constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets. Cette matière est utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine [2]. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Elles sont constituées par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [3].

I.1.1. Minéralogie des argiles

I.1.1.1. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets, dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ils sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [4]. Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique (noté T ou Te) et la couche octaédrique (noté O ou Oc), dont les sommets sont occupés par les ions d'oxygène et d'hydroxyle (O^{2-} , OH^-). Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure.

- Couche tétraédrique

Un tétraèdre TO_4 est composé d'un atome de silicium (atome central) (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O), chaque groupement TO_4 est lié aux tétraèdres voisins. Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$. Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres, pour former une couche tétraédrique (Figure I.1). La forme générale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$. L'épaisseur de la couche tétraédrique est d'environ $3,4 \text{ \AA}$ [5].

- Couche octaédrique

Un octaèdre est formé de cations métalliques tels que Mg^{2+} ou Al^{3+} , entourés par des groupements hydroxyles (OH^-). Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec les couches tétraédriques se fait au niveau des oxygènes. Ils sont liés de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques. La formule générale de ce groupement est $n [Al_2(OH)_6]$ ou $n [Mg_3(OH)_6]$ (Figure I.1). L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [6]

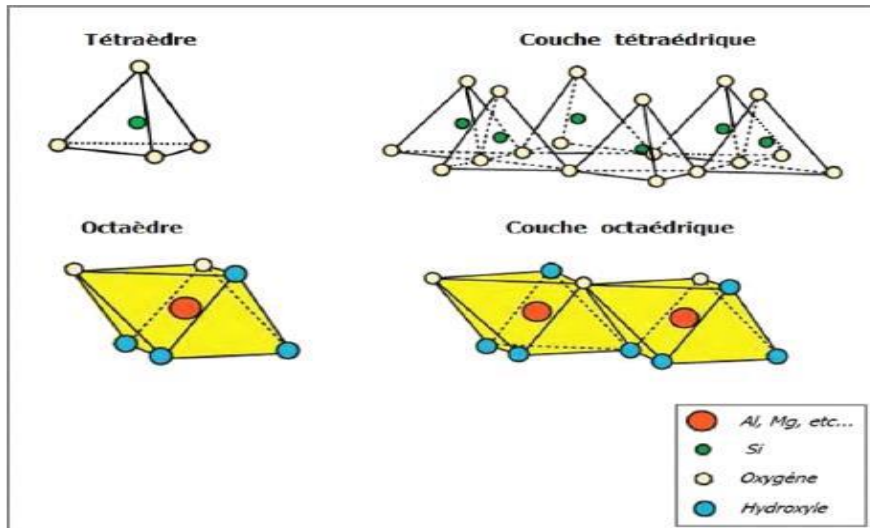


Figure I.1. Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique [7].

I.1.1.2. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est basée sur plusieurs paramètres, en particulier l'épaisseur, la structure et la constitution du feuillet, le caractère di ou tri octaédrique, la charge interfoliaire et son origine, la nature du cation compensateur de la charge, la répartition des cations compensateurs, etc.... [8].

Les classifications les plus courantes sont celles établies par l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), qui a permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets, 2:1 ou 1:1.
- Charge globale de feuillets.
- Nature des cations interfoliaires.
- Epaisseur et la structure du feuillet.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [9].

➤ Minéraux de type TO

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): TO. Il est symbolisé par TO ou type 1:1. L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å (Figure I.2).

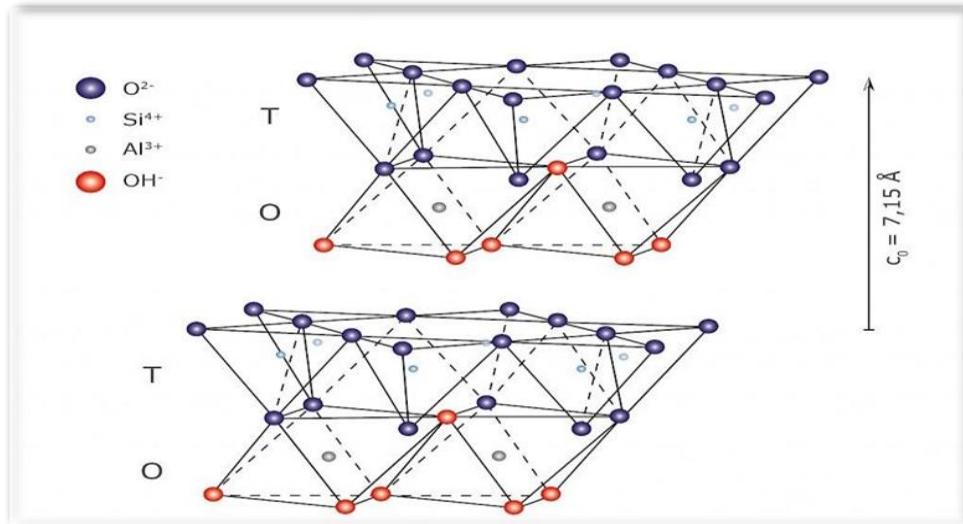


Figure I.2. Argile de type 1:1.

➤ Minéraux de type TOT

Ces minéraux ont une structure de type T/O/T ou 2:1. Ils se composent d'une couche octaédrique qui se trouve entre deux couches tétraédriques dont l'une est renversée par rapport à l'autre (Figure I.3). L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [10].

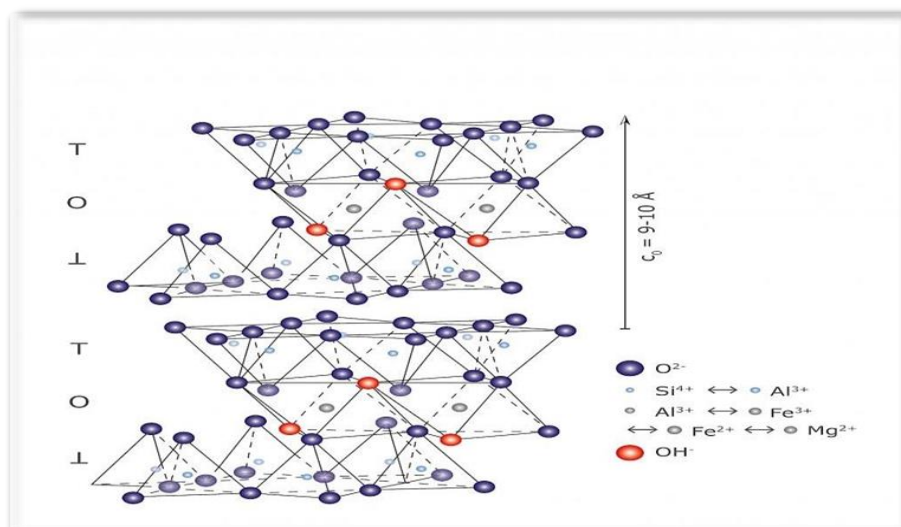


Figure I.3. Structure d'une argile de type 2 :1.

➤ Minéraux de type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. Ces argiles sont dites de type T/O/T/O ou 2:1:1 (Figure I.4). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å. A ce type correspond le groupe des chlorites [10].

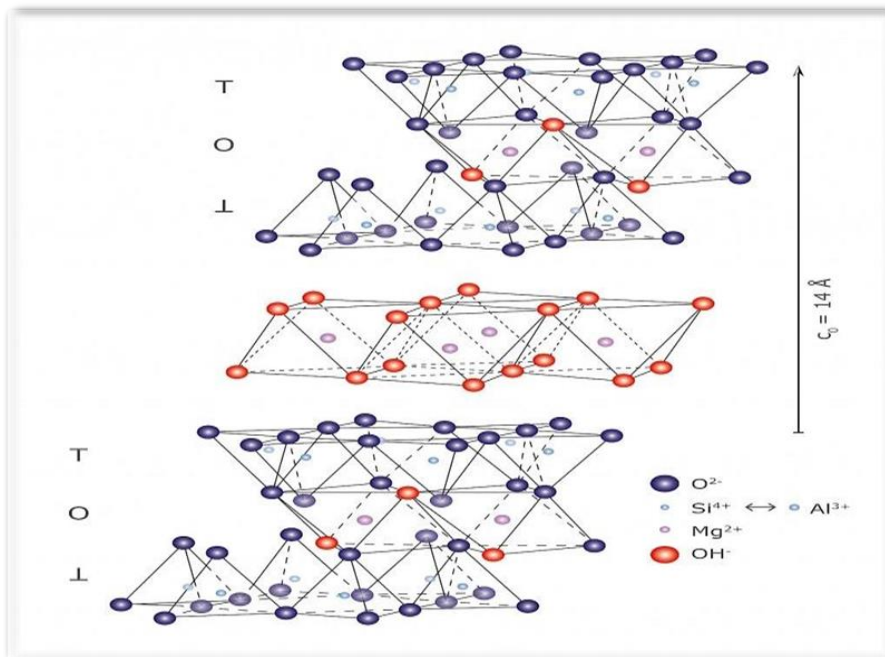


Figure I.4. Représentation schématique de chlorite.

➤ Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles. C'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alternent de différentes manières (Figure I.5).

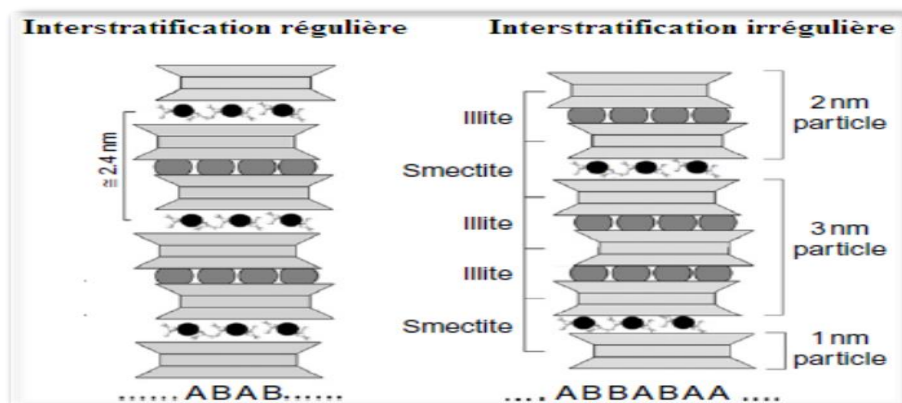


Figure I.5. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.

I.1.2. Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omaluis d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. Des ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure 1.6 [11].

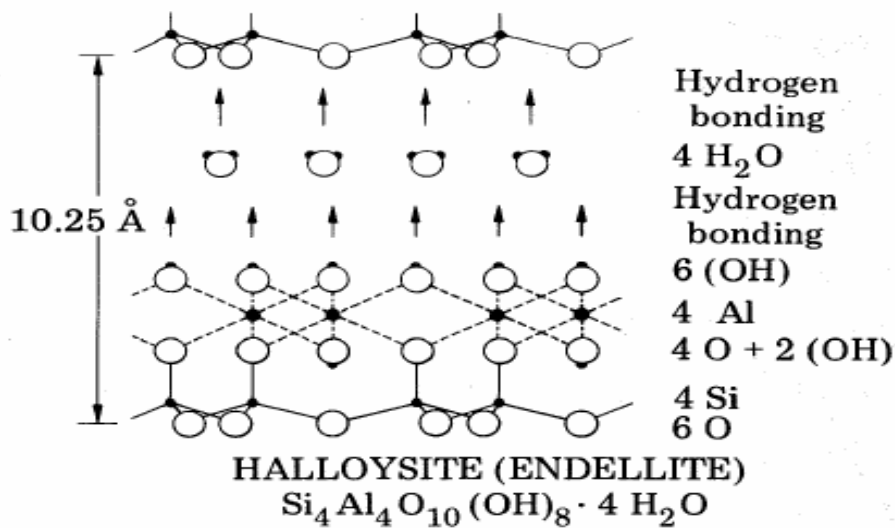


Figure I.6. Structure cristalline et type de liaisons entre feuillets d'halloysite.

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

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

Les cristaux sont délimités par les faces basales (001) et (002) et les faces latérales (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ et (020) (Figure I.7). Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$.

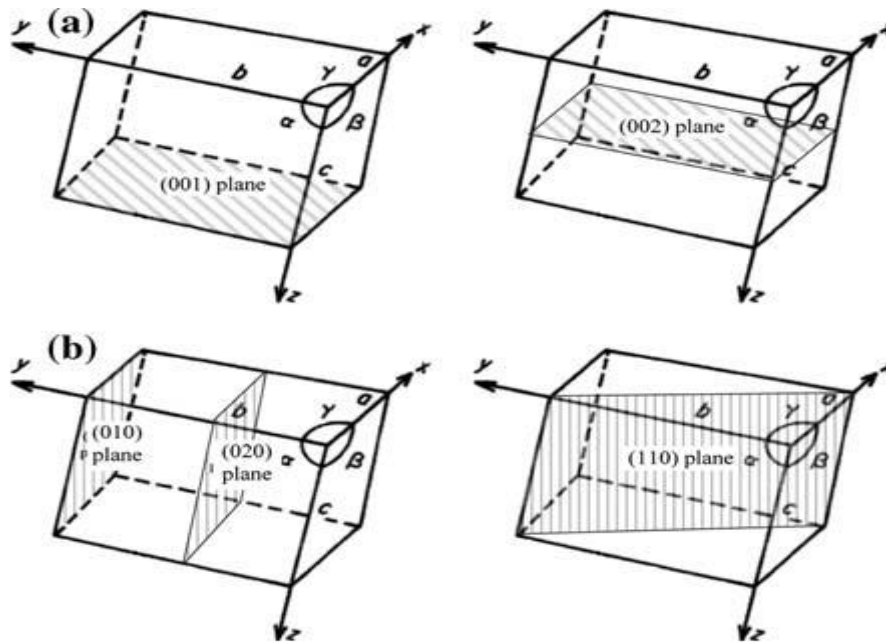


Figure I.7. Plans réticulaires d'une maille élémentaire d'halloysite [12].

I.2. INTERCALATION DES ARGILES DE TYPE 1:1

La capacité de certains composés organiques ou inorganiques de s'intercaler, dans une kaolinite ou halloysite, a été mise en évidence en 1962 par Wada et Weiss [13,14]. Des recherches à caractère fondamental ont été menées, par la suite, afin d'augmenter l'écart existant entre deux feuillets élémentaires consécutifs, sans que des applications soient proposées. Les argiles de type 1:1 intercalées suscitent à nouveau un regain d'intérêt, depuis qu'elles ont été à l'origine de l'obtention de matériaux nanocomposites, susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle [11,15].

L'intercalation de l'halloysite consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structuraux élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène, le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuille doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe c . Nous avons représenté, à titre d'illustration, le modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée (Figure I.8) [16].

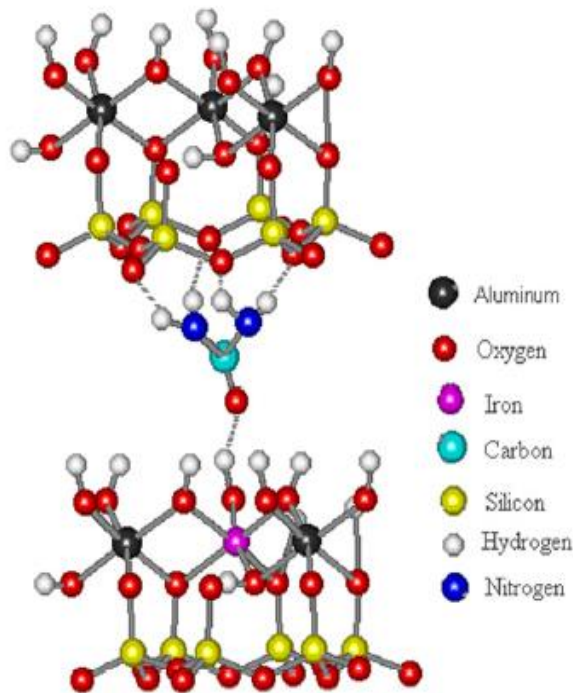


Figure I.8. Modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée.

I.3. ADSORPTION

I.3.1. Généralités

L'adsorption est un phénomène de surface défini comme l'augmentation de la concentration d'un composant particulier à la surface ou à l'interface entre deux phases. Dans tout solide ou liquide, les atomes à la surface sont soumis à des forces déséquilibrées d'attraction normale au plan de la surface. Ces forces sont de simples extensions, des forces agissant dans le corps du matériau et sont finalement responsables du phénomène d'adsorption. En discutant des principes fondamentaux de l'adsorption, il est utile de faire la distinction entre l'adsorption physique, impliquant seulement de faibles forces intermoléculaires et la chimisorption, qui implique essentiellement la formation d'une liaison chimique entre la molécule et la surface de l'adsorbant [17].

L'adsorption, en tant que processus de séparation qui consiste en une interaction fluide–solide c'est-à-dire des molécules d'un soluté en phase fluide 'adsorbat' et la phase solide poreuse 'adsorbant' [18], est largement appliquée dans l'économie manufacturière et la vie quotidienne. Les performances d'adsorption sont fortement influencées par le transfert de

masse des espèces entre la solution et la surface de l'adsorbant et la vitesse de réaction d'adsorption. Par conséquent, l'adsorption peut être considérée comme un processus de réaction d'équilibre- diffusion.

I.3.2. Types d'adsorption

On distingue les adsorptions physique et chimique qui dépendent de la nature des liaisons formées ainsi que de la quantité d'énergie dégagée. La différence entre ces deux types figure dans le tableau I.1 [19].

Tableau I.1. Différences entre les adsorptions physique et chimique.

| Propriétés | Adsorption physique | Adsorption chimique |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|
| Énergie d'adsorption | < 40 kJ/mole | > 100 kJ/mole |
| Température | Basse | Élevée |
| Nature de liaison | Physique | Chimique |
| Énergie d'activation | Non appréciable | Importante |
| Cinétique | Très rapide | Lente |
| État de surface | Formation de multicouches | Formation d'une monocouche |
| Désorption | Plus ou moins facile | Difficile |

I.3.3. Classification des isothermes d'adsorption

L'adsorption est souvent représentée par une isotherme qui traduit la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté restante en solution, à l'équilibre. Giles et al. [20] ont proposé une classification des isothermes, en phase liquide, basée sur leur forme et sur leur pente initiale (Figure I.9). Ces auteurs distinguent :

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

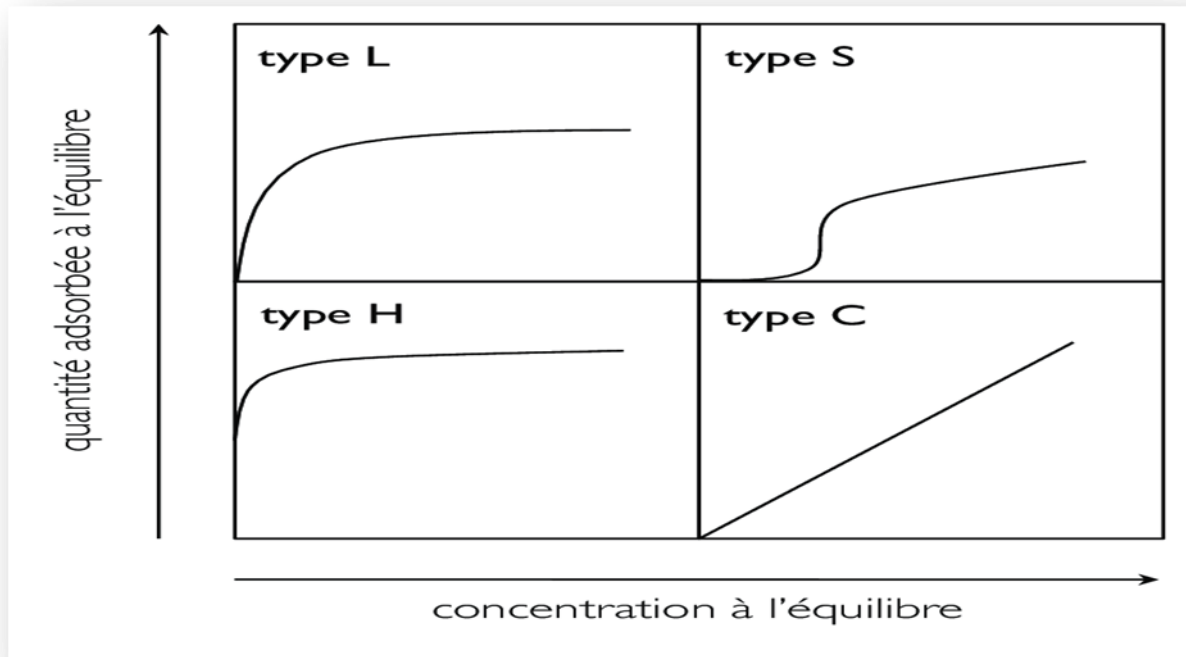


Figure I.9. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al. [20].

- Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.
- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée. C'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand la concentration tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.
- La forme « S » présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée.

- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution, K_d) est constant [21].

I.4. COLORANTS

I.4.1. Généralités

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore, en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Cela est due à la possession de groupements insaturés, appelés chromophores, tels que C=O, C=S, C=N, N=N, -N=O, -NO₂, et des groupements qui permettent sa fixation, appelés auxochromes, qui sont essentiellement -NR₂, -OH, -SH, -SO₃H et -COOH, lesquels renforcent les groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils sont utilisés dans différents domaines tels que les industries textile et pharmaceutique, des matières plastiques et bâtiment [22].

I.4.2. Colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles, grâce à leur synthèse assez facile, leur production rapide et la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

I.4.2.1. Acide Orange 7

- Définition

L'Acide Orange 7 est également connu sous le nom d'Orange II ou 2-naphtol orange, c'est un colorant synthétique dérivé de la famille des colorants azoïques. Il se distingue par sa couleur orange vif, sa remarquable tenue des couleurs et sa planéité exceptionnelle [23].

Ces propriétés le rendent populaire dans plusieurs disciplines, en raison de sa composition en sulfonates ou en carboxylates [23]. Comme la majorité des autres colorants azoïques, lorsque de grandes quantités d'AO7 sont rejetées dans les eaux usées industrielles, elles seront probablement retrouvées dans l'environnement. Il constitue une menace importante pour la

santé humaine, la cause étant probablement une irritation des yeux, de la peau et des voies respiratoires, ainsi que des maux de tête, des nausées et des maladies liées à l'eau [24].

- Structure d'acide orange 7

Le colorant azoïque Orange II (AO7) est aussi appelé Orange de β -naphtol ; sel sodique de l'acide benzène sulfonique 4-(2-Hydroxy-1-naphtylazo) ; acide Orange A ; Acide Orange 07. Sa structure est représentée sur la figure I.10 [26].

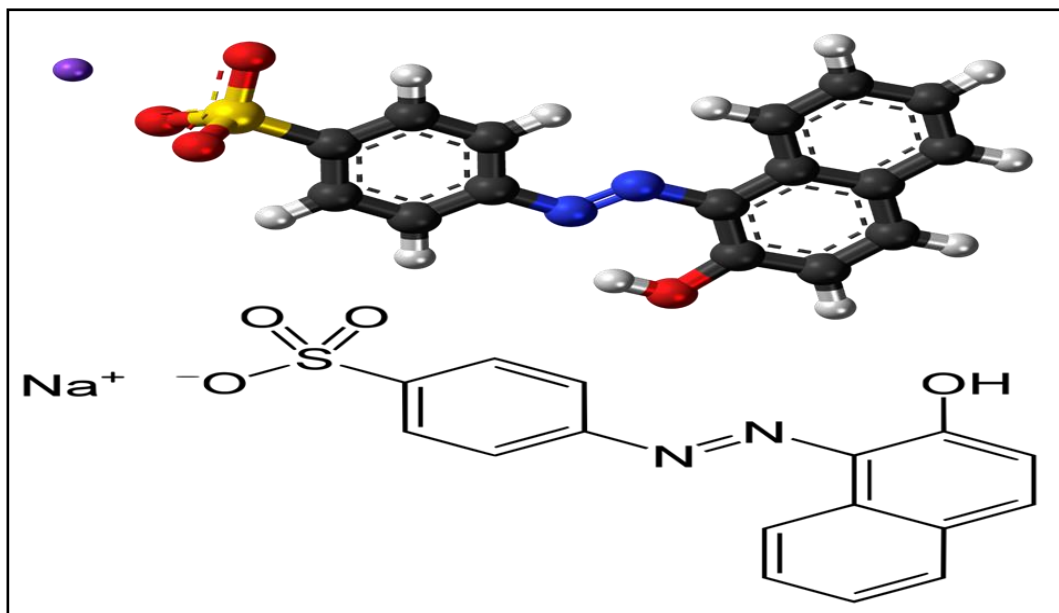


Figure I.10. Structure de formule chimique : $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ [26].

L'Orange II est une molécule modèle très utilisée pour tester les différentes techniques de traitement. La rupture de sa structure stable permet de valider une nouvelle technique de dégradation.

I.4.2.2. Propriété des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs, solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques, insolubles dans l'eau [25]. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont

déchargées dans les effluents, sans traitement préalable. Or, ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements, habituellement mis en œuvre, et sont très résistants à la biodégradation [26].

Les propriétés physicochimiques d'Acide Orange 7 sont illustrées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés physicochimiques d'Acide Orange 7.

| | |
|-----------------------|---|
| Formule Brute | $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ |
| Nom IUPAC | 4-[(E)-(2-Hydroxy-1-naphthyl)diazenyl]benzene sulfonate |
| Synonymes | C.I. Direct Res 28 |
| N° CAS | 633-96-5 |
| Masse Molaire | 350.32 g mol ⁻¹ |
| Apparence | Poudre orange |
| Température de fusion | 164 °C |
| Solubilité | 30 °C : 116 g L ⁻¹ |

- **Utilisations**

L'Acide Orange 7 est un colorant aux multiples usages :

- Dans l'industrie textile, il est utilisé pour colorer la laine, la soie, le nylon et l'acrylique, ce qui donne une couleur uniforme et brillante appréciée pour sa longévité.
- Papier, notamment destiné à l'impression et l'emballage. Il permet de créer des motifs et des dessins originaux tout en valorisant l'esthétique du papier.
- Le cuir est idéal pour sublimer les sacs à main, les chaussures et autres articles en cuir.
- Colorants alimentaires et cosmétiques, même s'ils sont parfois interdits pour raisons de sécurité [27].

- **Toxicité**

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [27].

La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [28].

I.5. CONCLUSION

La partie théorique exposée dans ce chapitre nous a permis de mettre en lumière les différents types d'argile et d'identifier leurs principales composantes minéralogiques. Nous nous sommes particulièrement intéressées aux propriétés de l'halloysite et au principe de son intercalation. Il a également été brièvement expliqué le principe de l'adsorption, ses différents types et les isothermes de la phase liquide. Au final, nous avons rapporté la structure ainsi que les propriétés physicochimiques d'acide orange 7.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Dultz, S.K. Woche, R. Mikutta, M. Schrapel, G. Guggenberger, Size and charge constraints in microaggregation: Model experiments with mineral particle size fractions, *Applied Clay Science*, 170 (2019) 29–40.
- [2] M.I. Carretero, Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, *Applied clay science*, 21 (2002) 155–163.
- [3] S. Caillère, S. Hénin, *Minéralogie des argiles*, Masson, Paris, 1963.
- [4] L. Le Pluart, *Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux*. Thèse de doctorat, Lyon, 2002.
- [5] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, in *Handbook Developments in Clay Science*, 1 (2006) 19–86.
- [6] B. Benguella, H. Benaissa, Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies, *Wat. Res.* 136 (2002) 2463–2474.
- [7] Y. Bentahar, *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse*, Thèse de doctorat, Université de Nice, 2016.
- [8] S.B. Neji, M. Trabelsi, M.H. Frikha, 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 (2009) 191–203.
- [9] N. Jozja, *Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne*, thèse de doctorat, Orléans, 2003.
- [10] L. Amirouche, *Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes*, Magistère, Tizi-ouzou, 2011.
- [11] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75.
- [12] A. Sachan, D. Penumadu, Identification of microfabric of kaolinite clay mineral using X-ray diffraction technique, *Geotechnical and Geological Engineering*, Springer, 25 (2007) 603-616.
- [13] K. Wada, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Mineral.* 46 (1961) 78–91.
- [14] A. Weiss, Organische derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. *Angew. Chem.* 2 (1963) 113–122.
- [15] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Composite

Interfaces, 22 (2015) 403.

- [16] C.R. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, J. Colloid Interface Sci. 313 (2007) 537.
- [17] Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York (1984).
- [18] L. Robert, Adsorption ; Technique de l'ingénieur, opération unitaires J2730I, (1989).
- [19] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Magistère, Skikda, 2007.
- [20] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, J. Colloid Interface Sci. 3 (1960) 3973–3993.
- [21] B. Meroufel-Zenasni, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Thèse de doctorat, Lorraine, 2015.
- [22] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, hôpital Cochin, 2004.
- [23] Y. Xia, G. Wang, L. Guo, Q. Dai, X. Ma, Electrochemical oxidation of Acid Orange 7 azo dye using a PbO₂ electrode: Parameter optimization, reaction mechanism and toxicity evaluation, Chemosphere. 241 (2020) 125010.
- [24] S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, B. Gourich, Removal of Acid Orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin Amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherms, and thermodynamics study, J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 2993–3012.
- [25] H. Gao, K. Tastaskan, Removal of anionic Azo-dyes from aqueous solution, J. Hazard Mater, 261 (2010) 83-90.
- [26] S. Qiao, Q. Hu, F. Haghseresht, X. Hu, G.Q. Lu, An investigation on the adsorption of acid dyes on bentonite based composite adsorbent, Separation and Purification Technology 67 (2009) 218-225.
- [27] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, 1996.
- [28] J.F. Gaunt, P.L. Mason, P. Grasso, long term of toxicity of sunset yellow, J. Food and cosmetics toxicology, 12 (1974) 1-9.

CHAPITRE II. ADSORPTION D'UN COLORANT AZOÏQUE PAR UNE HALLOYSITE INTERCALEE

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser l'halloysite intercalée par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA) dans l'adsorption d'un colorant azoïque. Après intercalation, le matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X et utilisé dans l'adsorption de l'acide orange 7, AO7, à partir de la phase liquide. Différents paramètres ont été considérés tels que le pH, la concentration de la solution et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, l'établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation, une étude thermodynamique ainsi que la régénération de l'halloysite intercalée.

II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION

Un échantillon de DD3 brut, constitué essentiellement d'halloysite, nommé dans la suite du texte H, a été modifié par le bromure d'hexadecyltriméthylammonium (HDTMA, formule chimique : $C_{19}H_{42}BrN$, masse molaire : 364,45 g/mol). HDTMA est un agent tensioactif cationique. Les conditions d'intercalation sont présentées dans le tableau II.1. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide, le solide obtenu lavé plusieurs fois et séché à l'étuve, à 70 °C, durant une nuit. L'halloysite intercalée par HDTMA est nommée HH6.

Tableau II.1. Conditions opératoires considérées lors de l'intercalation.

| Echantillon | Masse Halloysite (g) | Agent intercalant | Volume de la solution (mL) | Temps de contact (jours) |
|-------------|----------------------|-------------------|----------------------------|--------------------------|
| HH6 | 10 | HDTMA | 100 | 14 |

II.3. CARACTERISATION PAR DRX

Nous avons caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le diffractomètre Bruker D8 Advance qui opère sous 40 kV et 30 mA avec une radiation $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,1541$ nm). Les résultats ont été collectés dans l'intervalle 2θ de $3\text{--}60^\circ$. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure II.1.

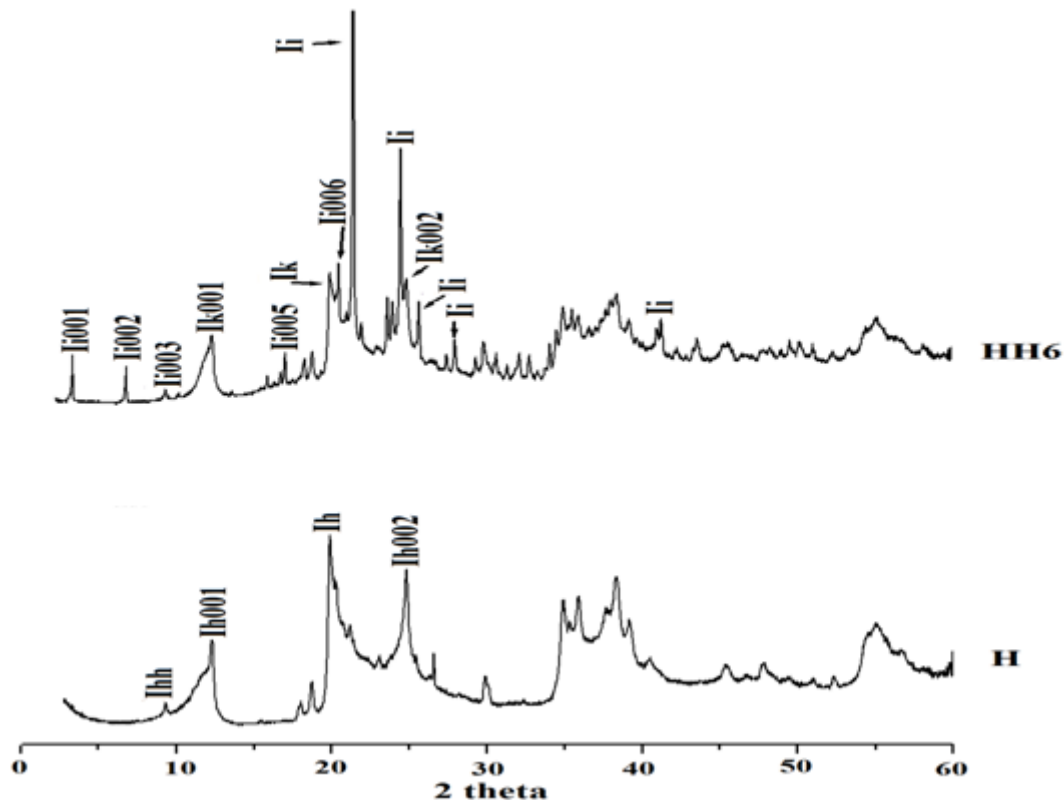


Figure II.1. Diffractogrammes des halloysites avant et après intercalation.

Le diffractogramme du matériau de départ, H, met en évidence une réflexion basale d'ordre 1 à $12,1^\circ$ ($d = 7,3$ Å) associée au plan réticulaire (001) et identifiée comme I_{h001} . La réflexion peu intense à $8,8^\circ$ ($d = 10,0$ Å; I_{hh}) révèle une halloysite partiellement hydratée, tandis que celle, très intense, à $20,2^\circ$ ($d = 4,4$ Å; I_h) correspond à la réflexion non basale du plan (020/110).

Après intercalation avec HDTMA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de $26,0$ Å, pour la réflexion basale de premier ordre de la phase intercalée (I_{i001}) de HH6. Des réflexions basales d'ordre supérieur, correspondant à I_{i002} , I_{i003} , I_{i005} , et I_{i006} , ont aussi été identifiées. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. Le diffractogramme de HH6 met

également en évidence les pics I_{k001} et I_{k002} , appelés réflexions basales résiduelles, dues à la fraction non intercalée qui coexiste avec la fraction intercalée.

Le taux d'intercalation (IR) a été calculé d'après la formule de Wiewióra et Brindley [1] en utilisant la formule ci-dessous :

$$IR = I_{i001} / (I_{i001} + I_{k001}) \quad (II.1)$$

Avec : I_{i001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase intercalée

I_{k001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase non intercalée.

A partir de l'intensité des phases I_{i001} et I_{k001} , nous avons trouvé un taux d'intercalation de 42%. Nous remarquons que l'intercalation directe de HDTMA permet d'atteindre, au maximum, un taux de 42%. Ce qui signifie que plus de 50% de feuillets n'ont pas été intercalés.

II.4. ADSORPTION D'ACIDE ORANGE 7

II.4.1. Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution d'acide orange 7 (AO7), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, la suspension a été centrifugée. La quantité d'AO7 adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

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

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (II.2)$$

Où :

C_i : Concentration initiale d'AO7 (mg/L)

C_e : Concentration d'AO7 à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

M : Quantité d'adsorbant (g)

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

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

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

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.2. Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de AO7.

| 1 / pH | | | | |
|---|---|------------------------------------|-----------------------------|------------------|
| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg/L) | Concentration de l'adsorbant (g/L) | pH de la solution | Température (°C) |
| 240 | 150 | 1 | 2 4 6 8 9 11 | 25 |
| 2 / Cinétique | | | | |
| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg/L) | Concentration de l'adsorbant (g/L) | pH de la solution | Température (°C) |
| 3 | 150 | 1 | 2 | 25 40 55 |
| 5 | | | | |
| 10 | | | | |
| 20 | | | | |
| 40 | | | | |
| 60 | | | | |
| 120 | | | | |
| 240 | | | | |
| 3 / Isothermes | | | | |
| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg/L) | Concentration de l'adsorbant (g/L) | pH de la solution | Température (°C) |
| 240 | 40 60 80 100 150 200 300 400 | 1 | 2 | 25 40 55 |
| Les adsorbants considérés sont : halloysite brute et HH6. | | | | |

II.4.2. Balayage

Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 300 et 700 nm (Fig. II.2.), en utilisant le spectrophotomètre Analytik Jena: Specord 120 Plus. L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande maximale centrée autour de 487 nm. Elle est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 487 nm, après adsorption d'acide orange 7.

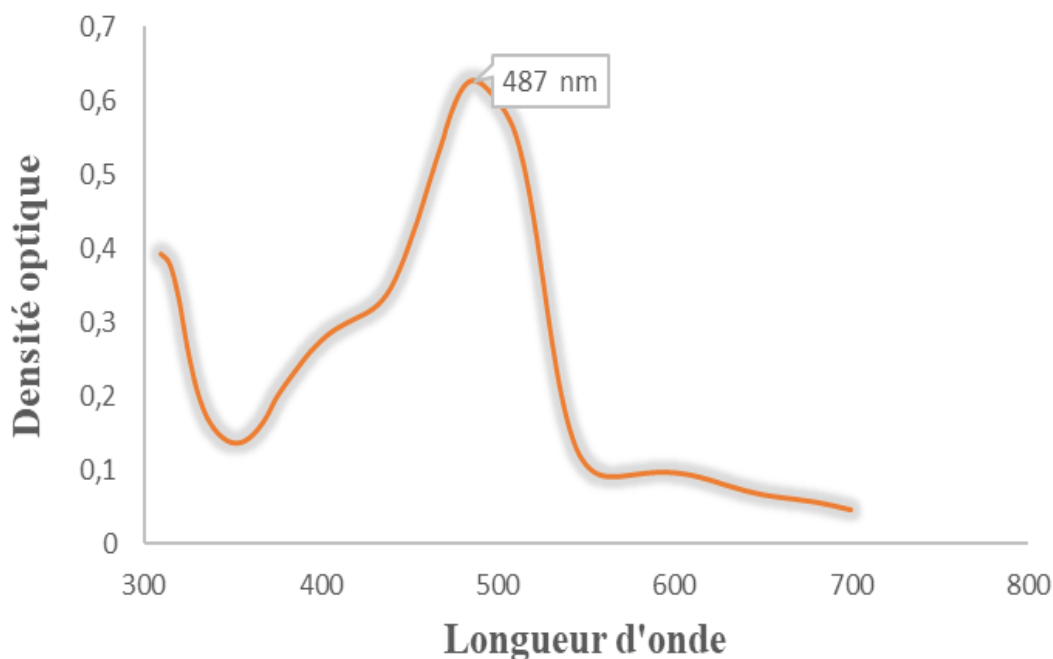


Figure II.2. Evolution de densité optique en fonction de longueur d'onde entre 300 et 700 nm

II.4.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. L'acide orange 7 a été dosé à 487 nm. Pour établir cette courbe, nous avons fait varier la concentration de 3 à 15 mg/L, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Fig. II.3.), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9983.

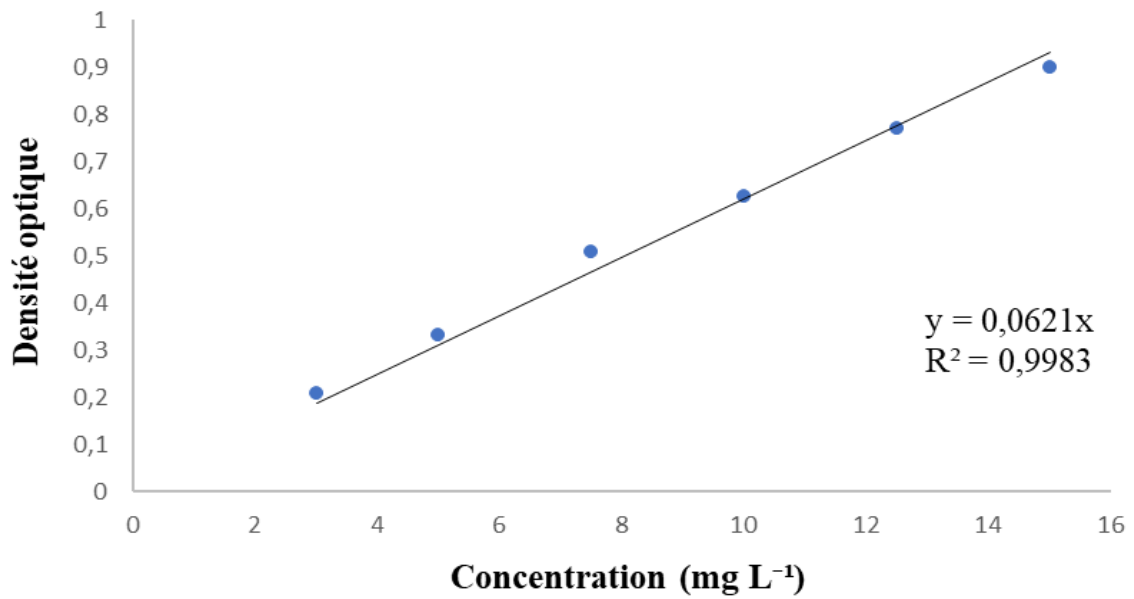


Figure II.3. Courbe d'étalonnage d'AO7 établie à 487 nm.

II.4.4. Effet du pH

La figure II.4 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre, par chaque matériau, en fonction du pH de la solution.

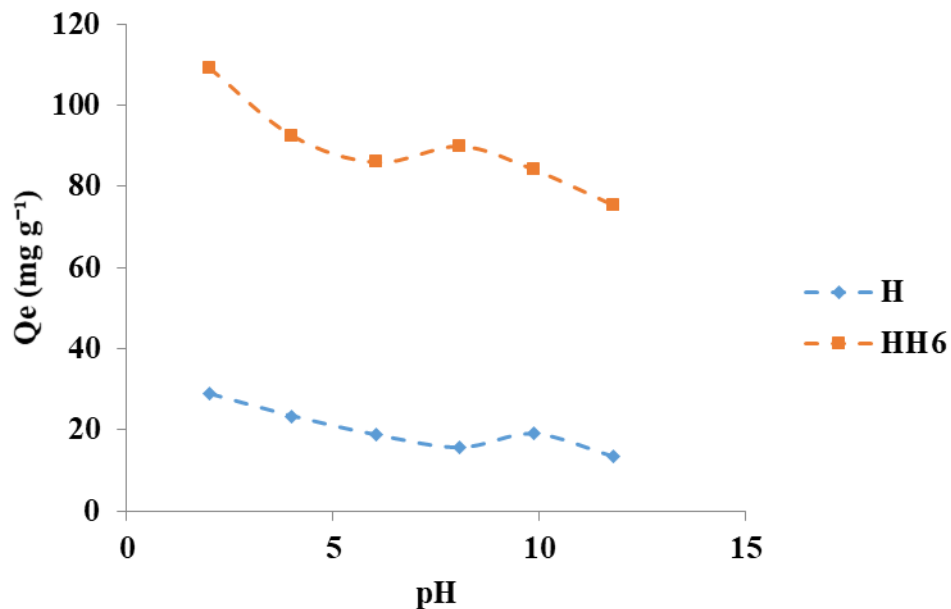


Figure II.4. Effet du pH sur la quantité d'AO7 adsorbée.

On remarque que la quantité adsorbée par le matériau de départ, H, diminue plus ou moins régulièrement jusqu'à un pH de 11. La même évolution a aussi été obtenue pour HH6, toutefois, la diminution de la quantité adsorbée est beaucoup plus nette. A titre d'exemple, HH6 adsorbe aux pH 2 et 11 respectivement 109,2 et 75,4 mg g⁻¹, contre 28,9 et 13,5 mg g⁻¹, pour H. Ainsi, la quantité adsorbée en fonction du pH est influencée par la nature de l'agent intercalant. Pour la suite de l'expérimentation, le choix s'est porté sur un pH de 2, car on obtient une adsorption optimale.

II.4.5. Cinétique

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [2]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [3]. La cinétique est représentée sur les figures II.5,6.

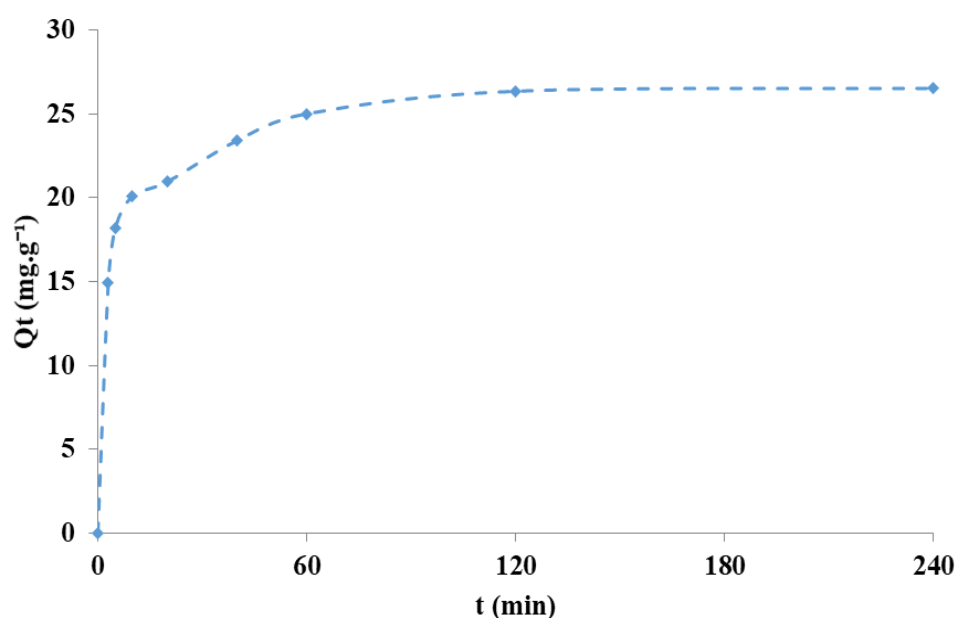


Figure II.5. Evolution de la quantité d'AO7 adsorbée par H en fonction du temps, à 25 °C.

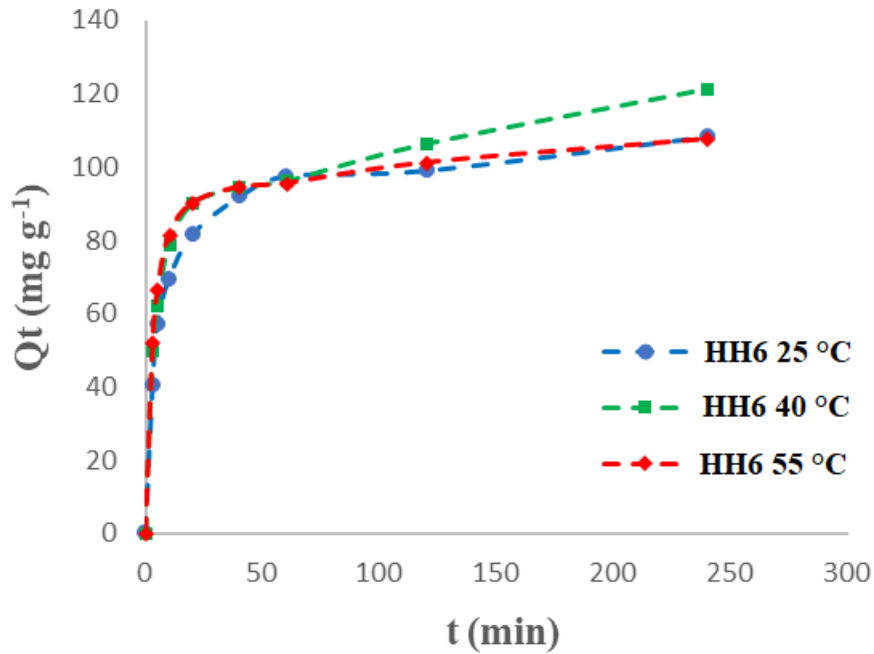


Figure II.6. Evolution de la quantité d’AO7 adsorbée par HH6 en fonction du temps et de température.

L’adsorption d’AO7 est très rapide au cours des 20 premières minutes, pour l’ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L’équilibre est atteint à l’issue de 240 minutes de contact.

II.4.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L’équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [4] est basée sur la supposition que le taux de rétention d’un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l’équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit :

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

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

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

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

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

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

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1$. Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.3.

Tableau II.3. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption d'AO7.

| Adsorbant | Température (°C) | Modèle de pseudo-premier ordre | | | | |
|------------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------|-------|---------------------|
| | | $Q_{e_{exp}}$ (mg g ⁻¹) | $Q_{e_{cal}}$ (mg g ⁻¹) | k_1 (min ⁻¹) | R^2 | Erreur relative (%) |
| H | 25 | 26,53 | 10,90 | 0,033 | 0,992 | 58,9 |
| HH6 | 25 | 108,2 | 45,34 | 0,016 | 0,787 | 58,1 |
| | 40 | 121,3 | 52,79 | 0,011 | 0,824 | 56,4 |
| | 55 | 107,6 | 35,12 | 0,015 | 0,804 | 67,3 |

Le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas à nos données cinétiques, car les valeurs de R^2 sont relativement faibles, du moins pour HH6. En plus, un grand écart existe entre les quantités adsorbées expérimentales et calculées.

II.4.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [5] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

En intégrant l'équation II.5 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.6})$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

$$\text{La vitesse initiale d'adsorption, } h, \text{ à } t \rightarrow 0, \text{ est définie par: } h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.7})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Q_t en fonction de t (Fig. II.7.). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption d'AO7.

| Adsorbant | T (°C) | Modèle pseudo-second ordre | | | | | R ² | Erreur relative (%) |
|------------|-----------|--|--|--|---|-------|----------------|---------------------|
| | | Q _e _{exp} (mg g ⁻¹) | Q _e _{cal} (mg g ⁻¹) | h (mg g ⁻¹ min ⁻¹) | k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹) | | | |
| H | 25 | 26,53 | 26,95 | 6,88 | 0,0094 | 0,999 | 1,5 | |
| HH6 | 25 | 108,2 | 109,8 | 16,18 | 0,0013 | 0,998 | 1,4 | |
| | 40 | 121,3 | 121,9 | 13,89 | 0,0009 | 0,994 | 0,5 | |
| | 55 | 107,6 | 108,6 | 22,42 | 0,0018 | 0,999 | 0,9 | |

Les résultats montrent que l'adsorption d'AO7 suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,990$ et les quantités adsorbées expérimentalement et théoriquement sont cohérentes, tandis que les erreurs relatives moyennes sont faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbant-adsorbant.

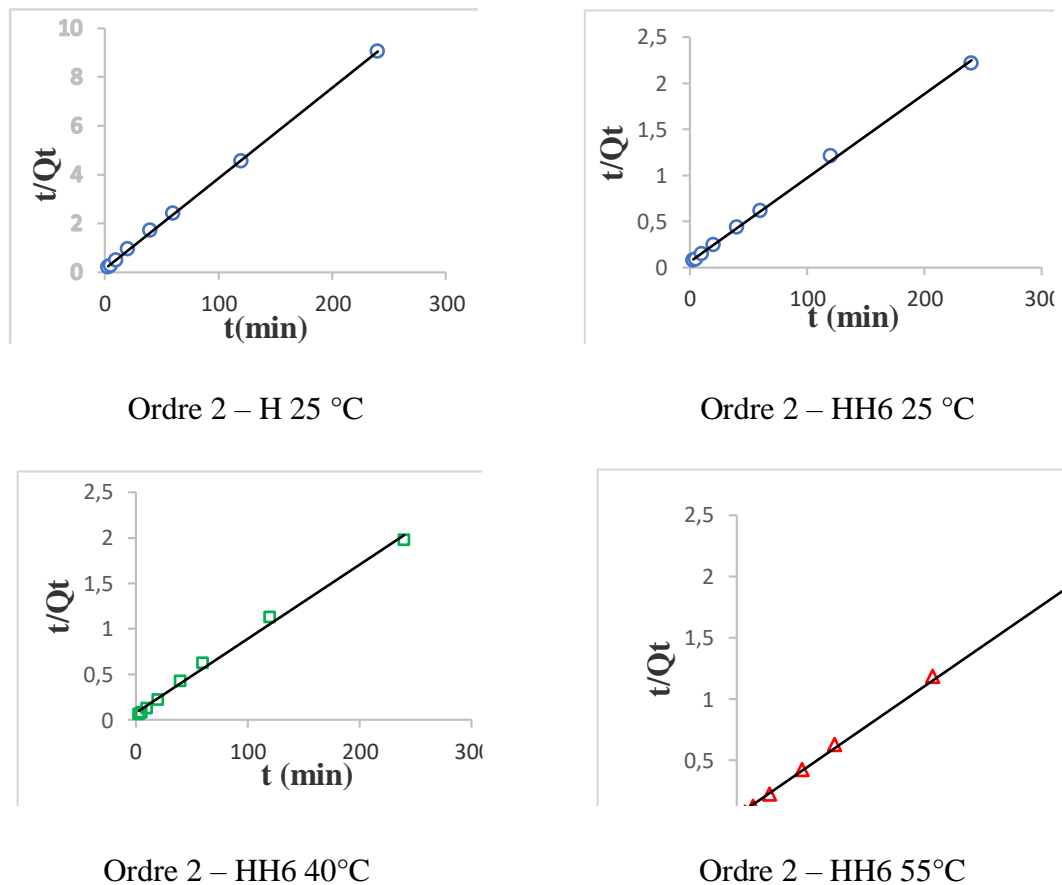


Figure II.7. Evolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température, pour H et HH6.

II.4.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [6] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

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

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite : une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption d'AO7.

| Adsorbant | Température (°C) | Diffusion intra-particulaire | | | |
|------------|------------------|--|-------------------------|---|----------------|
| | | Q _{exp} (mg g ⁻¹) | l (mg g ⁻¹) | k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2}) | R ² |
| H | 25 | 26,53 | 16,37 | 1,105 | 0,987 |
| HH6 | 25 | 108,2 | 52,38 | 6,029 | 0,970 |
| | 40 | 121,3 | 70,43 | 3,577 | 0,850 |
| | 55 | 107,6 | 74,50 | 2,939 | 0,863 |

Le tableau II.5 montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas du tout applicable pour HH6, car les valeurs de R² sont faibles.

II.4.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une adsorption activée. Elle s'exprime comme suit:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [7] supposent $\alpha\beta t \gg 1$.

En appliquant les conditions: $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.9) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$$

(II.10)

Où :

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

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$. Les paramètres de linéarisation du modèle d'Elovich figure dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption d'AO7.

| Adsorbant | Température (°C) | Modèle d'Elovich | | | |
|-----------|------------------|-------------------------------------|-------------------------------|---|-------|
| | | $Q_{e_{exp}}$ (mg g ⁻¹) | β (g mg ⁻¹) | α (mg g ⁻¹ min ^{1/2}) | R^2 |
| H | 25 | 26,53 | 0,3802 | 426,13 | 0,956 |
| HH6 | 25 | 108,2 | 0,0675 | 132,90 | 0,950 |
| | 40 | 121,3 | 0,0673 | 205,88 | 0,964 |
| | 55 | 107,6 | 0,0861 | 744,12 | 0,913 |

Nous remarquons que le modèle d'Elovich convient globalement, car les valeurs de R^2 sont appropriées. Cela signifie que l'adsorption d'AO7 est un processus activé, c'est à dire que l'augmentation de température favorise la fixation des molécules d'adsorbat.

II.4.6. Isothermes

Les isothermes d'adsorption d'AO7 à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures II.8,9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité d'AO7 restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 240 minutes a été considéré.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [8] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associée à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence un comportement similaire pour H et HH6. Pour les deux matériaux, l'adsorption augmente avec la température au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente. Autrement dit, la température favorise la fixation des molécules d'AO7. La fixation d'AO7 est ainsi un processus activé, lors de l'étude des équilibres d'adsorption. La même observation a été faite à l'issue de l'étude cinétique via le modèle d'Elovich.

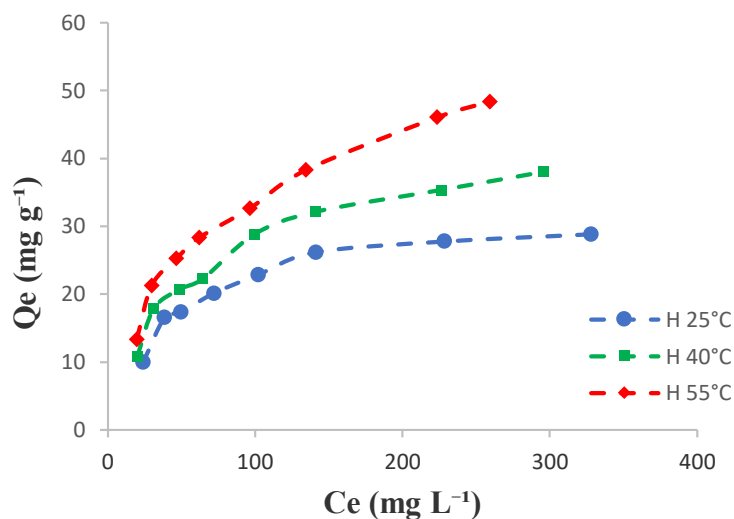


Figure II.8. Isothermes d'adsorption d'AO7 par H.

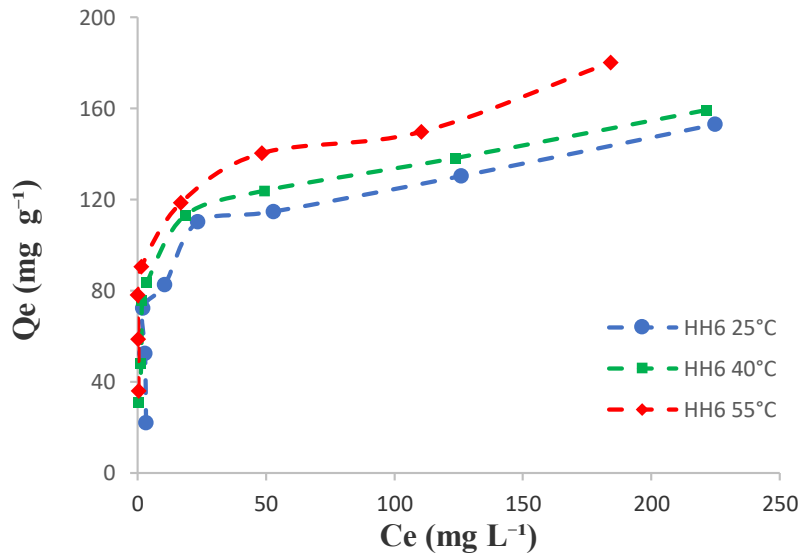


Figure II.9. Isothermes d'adsorption d'AO7 par HH6.

II.4.7. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité d'AO7 adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos deux matériaux, mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure II.10.

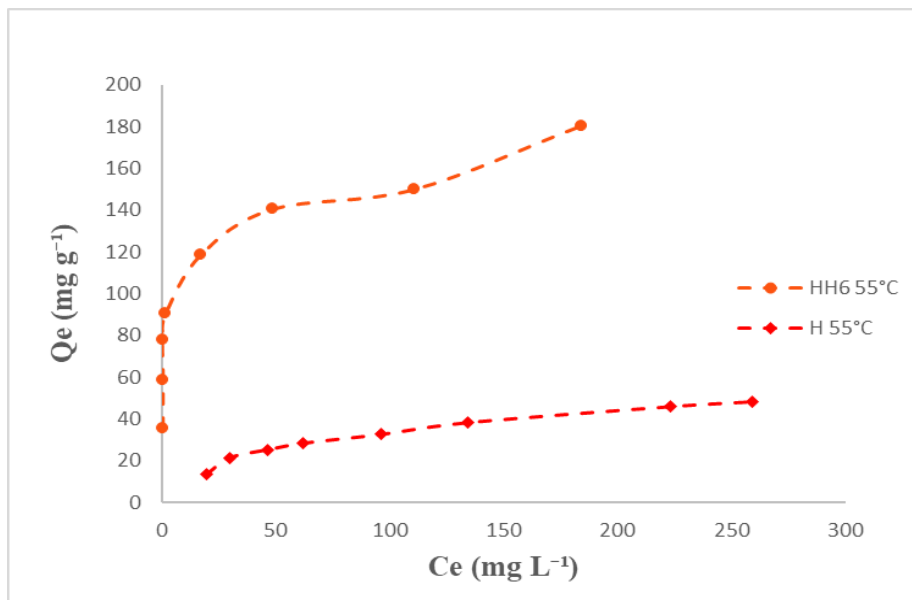


Figure II.10. Affinité de H et HH6 vis à vis d'AO7, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de HH6 pour l'acide orange 7 est nettement plus grande par rapport à celle de H. La quantité adsorbée par H atteint progressivement un maximum de 48,4 mg g⁻¹. Au contraire, la quantité adsorbée par HH6 augmente significativement avec la concentration à l'équilibre et atteint un maximum de 180,3 mg g⁻¹, ce qui est équivalent à 3,7 fois la quantité de H. En d'autres termes, l'introduction de HDTMA, un tensioactif cationique, dans l'espace interfoliaire, a amélioré la capacité d'adsorption vis à vis d'AO7. Cette amélioration s'expliquerait en partie par l'interaction électrostatique entre le cation HDTMA⁺, porteur de charge positive, et la charge négative portée par la molécule d'acide orange 7, à pH 2.

II.4.8. Description des isothermes

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

II.4.8.1. Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [9] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.11})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L^{-1})

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}).

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

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.12})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

| Echantillon | T (°C) | Q_m (mg g^{-1}) | K_L (L mg^{-1}) | R^2 | Erm (%) |
|-------------|-----------|---------------------------------|---------------------------------|-------|------------|
| H | 25 | 33,11 | 0,022 | 0,997 | 3,7 |
| | 40 | 45,24 | 0,017 | 0,996 | 3,7 |
| | 55 | 59,52 | 0,015 | 0,991 | 4,1 |
| HH6 | 25 | 156,2 | 0,084 | 0,989 | 8,0 |
| | 40 | 156,2 | 0,182 | 0,993 | 12 |
| | 55 | 175,4 | 0,229 | 0,987 | 20 |

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

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

$$\text{Erm (\%)} = \frac{100}{N_{\text{exp}}} \sum_0^{N_{\text{exp}}} \frac{|Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}}|}{Q_{\text{exp}}} \quad (\text{II.13})$$

avec

Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale;

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée;

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Nous remarquons que les valeurs de R^2 du modèle de Langmuir sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales, car elles sont $\geq 0,99$, et celles de Erm sont globalement $\leq 12\%$. Un bon accord entre les isothermes expérimentales et celles de Langmuir a été trouvé (Figure II.11a,b).

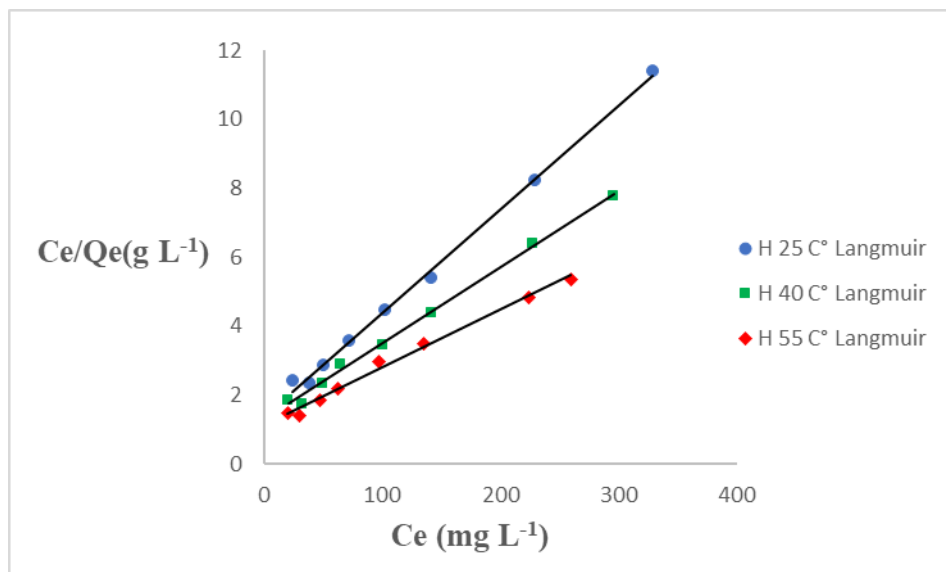


Figure II.11a. Isothermes linéarisées de H selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

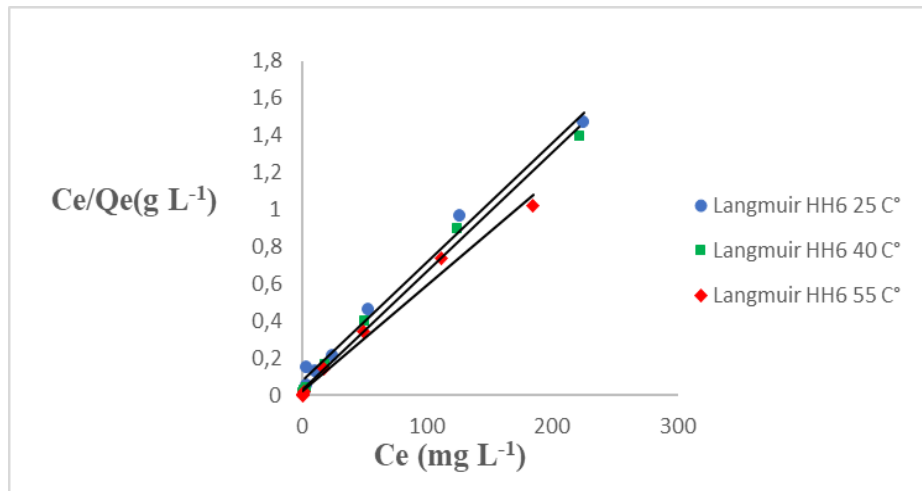


Figure II.11b. Isothermes linéarisées de HH6 selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

II.4.8.2. Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption, d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [10] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.14})$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg L⁻¹)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g⁻¹)

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

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption [11].

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

| Echantillon | T (°C) | K_F | n | R^2 | Erm (%) |
|-------------|--------|-------|------|-------|---------|
| H | 25 | 3,84 | 2,70 | 0,883 | 10 |
| | 40 | 3,65 | 2,33 | 0,993 | 8,8 |
| | 55 | 4,15 | 2,21 | 0,958 | 6,4 |
| HH6 | 25 | 36,2 | 3,58 | 0,627 | 28 |
| | 40 | 51,7 | 4,44 | 0,896 | 14 |
| | 55 | 80,4 | 7,76 | 0,641 | 22 |

Nous remarquons que le modèle de Freundlich ne décrit pas nos isothermes expérimentales, car les valeurs du coefficient de détermination sont faibles, généralement inférieures à 0,9. En plus, les isothermes expérimentales et théoriques ne s'accordent pas.

II.4.9. Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG° , de l'enthalpie, ΔH° , et de l'entropie, ΔS° , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [12] qui peut être soit exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) ou endothermique ($\Delta H^\circ > 0$). La mesure de la chaleur ΔH° est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R.T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (\text{II.15})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie (Joule mole⁻¹)

ΔS° : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = 1000 * (Q_e / C_e) \quad (\text{II.16})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH° , et l'entropie standard, ΔS° , sont déduites respectivement de la pente et de l'ordonnée à l'origine. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.17})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.12.

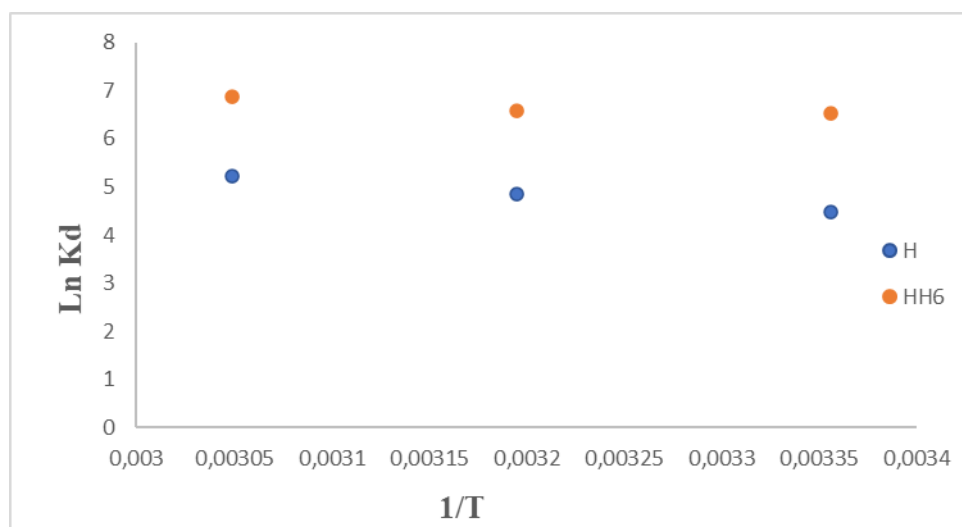


Figure II.12. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$.

A partir des tracés de la figure II.12, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption d'AO7 par H et HH6.

| Grandeurs thermodynamique $C_0 = 400 \text{ mg L}^{-1}$ | | | | | |
|---|---|---|---|--------|--------|
| Echantillon | ΔH° (kJ mol ⁻¹) | ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG° (kJ mol ⁻¹) | | |
| | | | 25 °C | 40 °C | 55 °C |
| H | 20,41 | 0,105 | -11,07 | -12,66 | -14,24 |
| HH6 | 9,744 | 0,086 | -16,05 | -17,35 | -18,64 |

L'adsorption d'acide orange 7 par H et HH6 est régie par un processus endothermique, car $\Delta H^\circ > 0$. Le système a ainsi besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption. Il s'agit, toutefois, d'une physisorption car les valeurs de ΔH° sont inférieures à 84 kJ mol^{-1} [13].

Les valeurs négatives de ΔG° montrent que le processus est spontané. Elles diminuent avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui prouve que l'énergie thermique rend l'adsorption d'acide orange 7 de plus en plus aisée.

Les valeurs de $\Delta S^\circ > 0$ suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. La combinaison $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$ et $\Delta G^\circ < 0$ indique que l'adsorption d'acide orange 7 par H et HH6 est spontanée à haute température.

II.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.10 compare la quantité maximale adsorbée par HH6 avec d'autres adsorbants.

Tableau II.10. Capacités de fixation de AO7 par différents adsorbants selon bibliographie.

| Adsorbants | Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹) | Référence |
|--------------------------------------|---|-------------|
| HDTMA-zéolite | 3,4 | [14] |
| Charbon actif de bois de casuarina | 7,80 | [15] |
| Tiges de canola | 25,6 | [16] |
| Charbon actif commercial en granulés | 40,0 | [15] |
| HDTMA-montmorillonite | 58,2 | [14] |
| Cendres volantes de lignite | 82,0 | [15] |
| ODTMA-palygorskite | 99,0 | [14] |
| Chitosan | 114,0 | [14] |
| H | 48,4 | Cette étude |
| HH6 | 180,3 | Cette étude |

Les résultats montrent que HH6 présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à d'autres adsorbants, tels que le charbon actif, zéolite modifiée, argile 2:1 intercalée et chitosan.

II.6. DESORPTION ET REGENERATION

Pour les expériences de désorption et régénération, nous avons considéré respectivement cinq éluants et cinq cycles d'adsorption/désorption. Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau II.11.

Tableau II.11. Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

| Désorption (Acide Orange 7) | | | | |
|------------------------------------|---|--|-----------------------|------------------|
| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹) | Solvants | pH de la solution | Température (°C) |
| 240 | 400 | Méthanol Ethanol Butanol NaOH H ₂ O | 2 | 55 |
| Régénération (HH6) | | | | |
| Temps de contact (min) | Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹) | Solvant | Nombre de cycles | Température (°C) |
| 240 | 400 | Méthanol | 1 2 3 4 5 | 55 |
| Adsorbant HH6 | | | | |

II.6.1. Désorption d'acide orange 7 par différents solvants

Pour la désorption, cinq éluants ont été utilisés pour éliminer l'acide orange 7. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain thermostaté à 55 °C, 20 mg de HH6 ont été mélangés avec 20 ml de solution d'acide orange 7, à pH= 2, et à la concentration de 400

mg L⁻¹. Après agitation, séparation et séchage, le matériau contenant l'acide orange 7 est mis en contact avec chacun des éluants. Après agitation, on dose la quantité d'AO7 libérée dans la solution, par spectrophotométrie visible. Les résultats sont représentés sur la figure II.13.

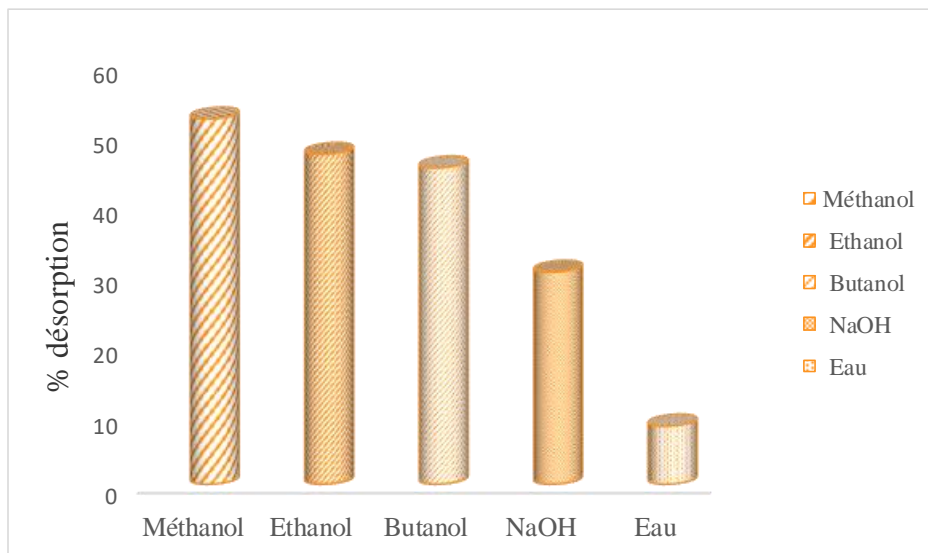


Figure II.13. Désorption d'acide orange 7 à partir de HH6 via différents éluants.

L'eau est l'éluant le moins efficace pour la récupération d'AO7, tandis que le méthanol est le plus efficace. La capacité de désorption décroît, en effet, comme suit:

méthanol > éthanol > butanol ...

Le méthanol est une molécule polaire et soluble dans les milieux aqueux et organique. Le taux de désorption des alcools ci-dessus évolue conformément à la polarité, masse molaire et encombrement. La réduction de la masse molaire améliore la performance de désorption [17].

II.6.2. Régénération par le méthanol

L'étude de la régénération a été effectuée à travers différents cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le meilleur éluant qui est le méthanol. Les résultats sont représentés sur la figure II.14.

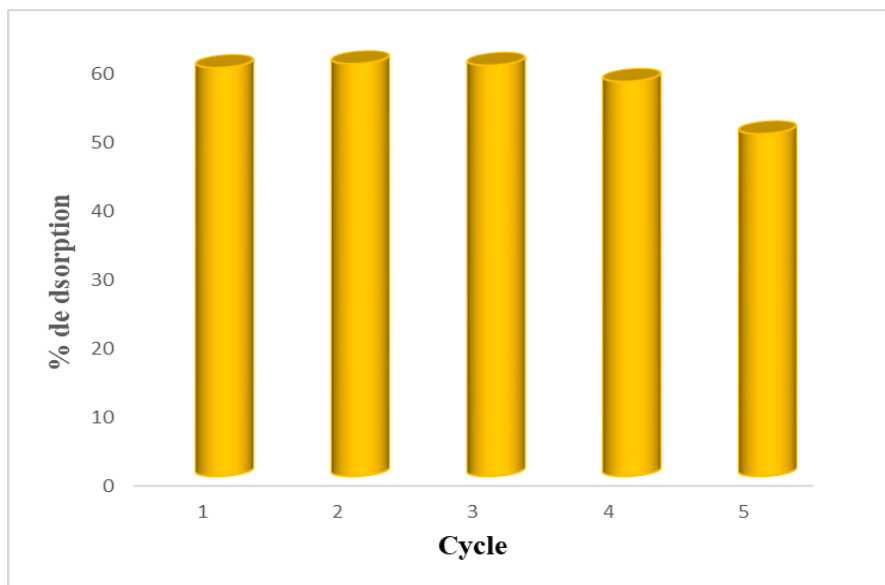


Figure II.14. Régénération de HH6 vis-à-vis d'AO7 par le méthanol, à 55 °C.

L'étude a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption–désorption. La capacité de désorption est restée constante durant les quatre premiers cycles et a légèrement diminué au cours du cinquième. Du premier au quatrième cycle, elle était d'environ 60%, tandis que pour le cinquième, elle était de 50%. L'organohalloysite HH6 maintiendrait ainsi sa capacité d'adsorption durant quatre cycles, ce qui en ferait un adsorbant prometteur.

II.7. CONCLUSION

L'halloysite a été intercalée par HDTMA, caractérisée par DRX et utilisée dans l'adsorption d'acide orange 7. L'étude cinétique a montré qu'un temps de 240 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre. Pour déterminer les paramètres et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été mis à contribution : les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intraparticulaire et Elovich. Les résultats montrent que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre avec contribution du modèle d'Elovich. Les isothermes expérimentales sont de type L et décrites par le modèle de Langmuir, pour H et HH6. L'adsorption d'AO7 par H et HH6 obéit à un processus endothermique et spontané, pour un système adsorbant-adsorbant désordonné.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Wiewióra, G.W. Brindley, Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. In: Heller, L (ed), Proceedings of the International Clay Conference Tokyo. 1969, 723–733.
- [2] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium(II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [3] B.H. Hameed, M.I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: Equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 237–244.
- [4] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [5] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [6] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [7] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.
- [8] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Chem. Soc.* 60 (1960) 3973–3993.
- [9] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [10] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [11] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [12] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [13] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V. K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite, *J. Mol. Liq.*, 202 (2015) 189–198.

- [14] B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, R. Naidu, Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide — An isothermal and kinetic study, *Applied Clay Science* 51 (2011) 370–374.
- [15] M.A. El-Nemr, A. El Nem, M.A. Hassaan, S. Ragab, L. Tedone, G. De Mastro, A. Pantaleo, Microporous activated carbon from pisum sativum pods using various activation methods and tested for adsorption of acid orange 7 dye from water, *Molecules* 27 (2022) 4840.
- [16] E.R. García, R.L. Medina, M.M. Lozano, I.H. Pérez, M.J. Valero, A.M. Maubert Franco, Adsorption of azo-dye orange II from aqueous solutions using a metal-organic framework material: iron- benzenetricarboxylate, *Materials*, 7 (2014) 8037–8057.
- [17] M. A. Fard, B. Barkdoll, Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.*, 249 (2018) 193–202.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier l'halloysite de Djebel Debbagh par un tensioactif cationique, HDTMA, et de l'utiliser dans l'adsorption d'un colorant azoïque, acide orange 7 (AO7), également connu sous le nom d'Orange II. Après intercalation avec HDTMA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de 26 Å, pour un taux d'intercalation de 42%. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'intercalation de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire.

L'adsorption d'AO7 est très rapide au cours des vingt premières minutes, pour l'ensemble des échantillons. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de quatre heures de contact. Le modèle de pseudo-second ordre décrit convenablement nos données cinétiques. Le modèle d'Elovich convient globalement, indiquant que l'adsorption d'AO7 est un processus activé. Les isothermes sont de type L d'après la classification de Giles et al. Elles mettent en évidence un comportement similaire pour H et HH6. Pour les deux matériaux, l'adsorption augmente avec la température au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente. La quantité adsorbée par H atteint un maximum de 48,4 mg g⁻¹ contre 180,3 mg g⁻¹ pour HH6, soit un ratio de 3,7. En d'autres termes, l'introduction d'un tensioactif cationique dans l'espace interfoliaire améliore la capacité d'adsorption vis à vis d'AO7. Cette amélioration s'expliquerait en partie par l'interaction électrostatique entre le cation HDTMA⁺, porteur de charge positive, et la charge négative portée par la molécule d'acide orange 7.

Nos isothermes expérimentales sont convenablement décrites par le modèle de Langmuir avec des valeurs de $R^2 \geq 0,99$ et des erreurs relatives globalement $\leq 12\%$. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques a révélé que l'adsorption est un processus endothermique et spontané, avec un système adsorbat-adsorbant désordonné. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption d'AO7. L'étude de la régénération a montré que l'organohalloysite HH6 maintiendrait sa capacité d'adsorption durant quatre cycles, ce qui en ferait un adsorbant prometteur.