



Department of Process Engineering

قسم هندسة

الطرائق

Ref :...../U.M/F.S.T/2025

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : GENIE DES PROCEDES

Option: GENIE CHIMIQUE

Thème

Adsorption de Reactive Back 5 par une Organohalloysite

Présenté par

RAHMANI Kenza

Soutenu le 17 / 06 / 2025 devant le jury composé de :

Présidente :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur :	SAIDJ Merzouk	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Encadrante :	BELKACEM Fatima Z.	Doctorante	Université de Mostaganem
Membre invité :	KHELIFA Mounir	Maître-assistant	Université de Relizane

Année Universitaire 2024/2025

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à ma chère famille, qui a toujours été mon pilier et ma source d'inspiration.

À ma mère, pour son amour inconditionnel, sa patience et ses encouragements constants qui m'ont donné la force d'avancer chaque jour.

À mon père, pour son soutien indéfectible, sa sagesse et ses conseils précieux qui m'ont guidé tout au long de ce parcours.

À mon frère Moussa, pour sa complicité, sa présence rassurante et son appui sans faille.

À ma petite sœur Samira, pour sa joie de vivre et son sourire qui illuminent mes journées.

Et à ma grand-mère Haja Sabria, pour sa tendresse, ses prières et son exemple de courage et de générosité.

Merci à vous tous d'avoir cru en moi et de m'avoir accompagné jusqu'ici. Ce travail est autant le vôtre que le mien.

Kenza

REMERCIEMENTS

Je remercie tout d'abord Allah, le tout puissant et le miséricordieux qui m'a dotée d'intelligence, de volonté, de patience et de capacité, qui m'a gratifiée de bonne santé pour bien mener mes années d'études et accomplir ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M.) sous la direction de Monsieur **M. BELHAKEM**, Professeur à l'université de Mostaganem. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur **A. KHELIFA**, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger mon mémoire et de m'avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option génie chimique. Mes sincères remerciements pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise, son analyse et le temps qu'il a consacré à m'informer, m'enseigner et corriger ce modeste travail. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.

J'ai eu l'honneur d'apprendre que Madame **K. MAROUF-KHELIFA**, Professeure à l'université de Mostaganem, allait présider le jury de soutenance. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Mes chaleureuses remerciements vont à Monsieur **M. SAIDJ**, Maître de conférences A à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il me fait d'examiner ce mémoire.

Mes remerciements vont également à ma co-encadrante, Madame **F.Z. BELKACEM**, doctorante à l'université de Mostaganem, pour m'avoir dirigée et orientée durant mon séjour au laboratoire, pour son suivi constant et ses encouragements incessants.

Je remercie vivement Monsieur **M. KHELIFA**, Maître-assistant à l'université de Relizane, pour avoir dirigé la partie planification des expériences.

Je tiens aussi à remercier les membres du laboratoire pour leur esprit d'équipe, convivialité, bonne humeur et esprit de famille.

Je remercie, enfin, tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce modeste mémoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. ARGILE.....	3
I.1.1. Structure des argiles	3
I.1.2. Classification des minéraux argileux	5
I.1.3. Halloysite	8
I.2. INTERCALATION DES ARGILES DE TYPE 1:1.....	9
I.3. ADSORPTION	10
I.3.1. Généralités	10
I.3.2. Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	11
I.4. COLORANTS	12
I.4.1. Généralités	12
I.4.2. Colorants azoïques	13
I.4.3. Classification des colorants azoïques	13
I.4.4. Applications des colorants azoïques.....	16
I.4.5. Impact des colorants azoïques	16
I.4.6. Reactive Black 5 (RB5)	17
I.5. CONCLUSION.....	19
BIBLIOGRAPHIE	19
CHAPITRE II. ADSORPTION DE REACTIVE BLACK 5 PAR UNE ORGANOHALLOYSITE	22
II.1. INTRODUCTION	22
II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION.....	22

II.3. CARACTERISATION PAR DRX.....	23
II.4. ADSORPTION DE REACTIVE BLACK 5.....	24
II.4.1. Mode opératoire.....	24
II.4.2. Balayage	26
II.4.3. Obtention de la courbe d'étalonnage	26
II.4.4. Effet du pH	27
II.4.5. Cinétique.....	28
II.4.6. Isothermes à l'équilibre	34
II.4.7. Affinité d'adsorption.....	36
II.4.8. Description des isothermes	36
II.4.9. Grandeurs thermodynamiques	42
II.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	45
II.6. DESORPTION ET REGENERATION.....	45
II.6.1. Désorption par différents solvants	45
II.6.2. Régénération par l'éthanol.....	46
II.7. CONCLUSION	47
BIBLIOGRAPHIE	48
CONCLUSION GENERALE.....	50

INTRODUCTION GENERALE

Le rejet des effluents colorés dans l'environnement constitue non seulement une nuisance visuelle, mais perturbe également les cycles biologiques naturels. En raison de leur stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité, ces effluents représentent un risque significatif pour la santé humaine et les écosystèmes. Leur traitement est donc devenu une priorité, d'autant plus que certains colorants, lors de leur dégradation, peuvent générer des sous-produits cancérigènes et hautement toxiques. L'élimination de la couleur est désormais considérée aussi cruciale que l'élimination des contaminants chimiques incolores. Plusieurs techniques ont été explorées pour réduire l'impact de ces rejets, notamment les procédés biologiques, qui se sont souvent avérés inefficaces en raison de la nature récalcitrante des composés concernés. D'autres approches, telles que la coagulation-floculation ou l'adsorption sur charbon actif, ont montré une meilleure efficacité, mais restent généralement coûteuses. Face à ces limitations, les recherches se sont récemment orientées vers des alternatives plus économiques et durables, telles que l'utilisation de matériaux naturels comme les argiles pour le traitement des effluents colorés [1].

Les argiles sont des nanoparticules remarquables par leur présence universelle et leur forte réactivité chimique. En Algérie, plusieurs gisements d'argiles sont exploités, notamment la bentonite de Maghnia, une argile de type 2:1, et l'halloysite de Djebel Debbagh (Guelma), connue sous la dénomination de DD3. Contrairement aux argiles de type 2 :1, les argiles de type 1:1 ont été peu utilisées, à cause de leurs propriétés médiocres à l'état brut. Parmi les différentes méthodes disponibles pour améliorer leurs propriétés physicochimiques, l'intercalation de composés organiques est une méthode de choix. Elle consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structuraux élémentaires et permet d'obtenir des nanohybrides halloysitiques alliant les propriétés de la phase minérale phylliteuse et de la phase organique susceptible de réagir avec les polluants organiques.

Le travail présenté dans ce mémoire de master s'inscrit dans le cadre des activités de recherche menées au sein du laboratoire Structure, Élaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M). Il porte sur l'intercalation de l'halloysite par le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB), un tensioactif cationique. Les nanomatériaux hybrides obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X et utilisés dans l'adsorption d'un colorant azoïque, le reactive black 5 (RB5) 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 consiste en une étude cinétique, l'établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation ainsi qu'une étude thermodynamique. Six éluants ont été employés pour extraire le reactive black 5 à partir de la phase solide. L'étude de la régénération a consisté à évaluer quatre cycles d'adsorption-désorption.

Ce mémoire est structuré en deux chapitres complémentaires :

- Le Chapitre I présente une revue de la littérature portant sur les minéraux argileux, avec un accent particulier sur l'halloysite ainsi que sa modification par intercalation. Il aborde également les principes fondamentaux de l'adsorption, les principaux modèles d'isothermes, ainsi que les propriétés physicochimiques des colorants organiques, en particulier celles de reactive black 5.
- Le Chapitre II est consacré à l'étude expérimentale de l'adsorption du colorant sur le matériau halloysitique. Cette partie intègre l'analyse des paramètres influençant le processus, tels que le pH, la concentration initiale ou le temps de contact. En amont des essais d'adsorption, une caractérisation du matériau intercalé a été réalisée par diffraction des rayons X, afin de confirmer la formation effective du nanohybride destiné aux applications en dépollution aqueuse.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 ARGILES

L'argile est un matériau naturel et une roche sédimentaire composée d'une variété de minéraux spécifiques, généralement plus de silicate d'aluminium ou hydraté, avec une structure multicouche ou fibreuse qui explique leur absorption et plasticité [1]. Les géologues ont prouvé que l'argile contient de très petits minéraux dont la taille est inférieure à 2 μm [2].

Les minéralogistes affirment que l'argile est un minéral de la famille des silicates d'aluminium, ce qui signifie que ses cristaux sont constitués de couches empilées de silice, d'aluminium et d'oxygène, parfois additionnées de métaux alcalins ou alcalino-terreux.

I.1.1. Structure des argiles

L'argile est un mélange de minéraux et d'impuretés qui cristallisent sous la forme de débris rocheux, constitués de feuillets composés de couches tétraédriques, SiO_4 , et octaédriques, $\text{Al}(\text{OH})_6$, reliées par les atomes O et OH. La distance interréticulaire sépare 2 feuillets successifs [3].

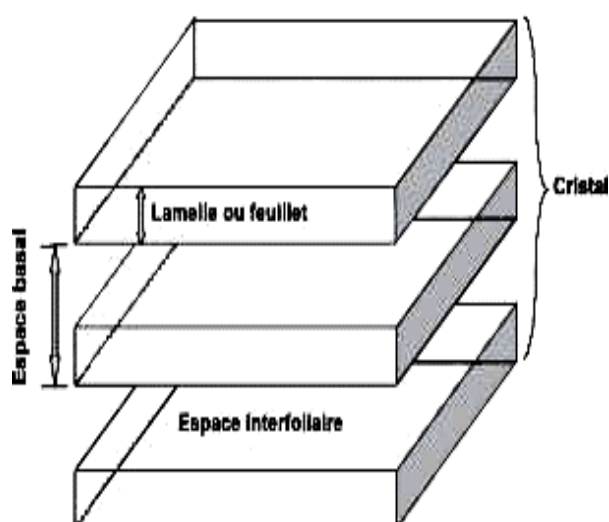


Figure I.1. Structure générale des phyllosilicates.

- Couche tétraédrique

La couche tétraédrique formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions oxygène (O^{2-}) enserrent un ion silicium (Si^{4+}), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène et d'une sphère de la couche contiguë d'oxygène. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å [4]

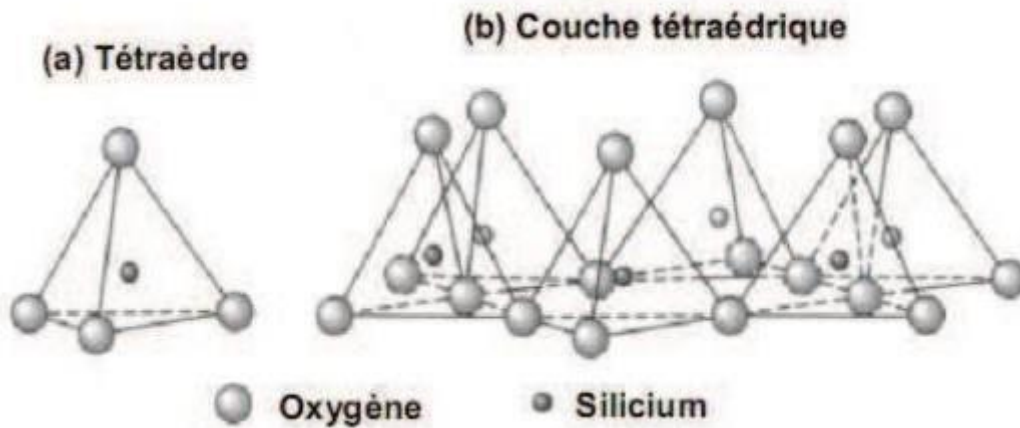


Figure I.2. Représentation de la couche tétraédrique.

- Couche octaédrique

La couche octaédrique formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. 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. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å. [4].

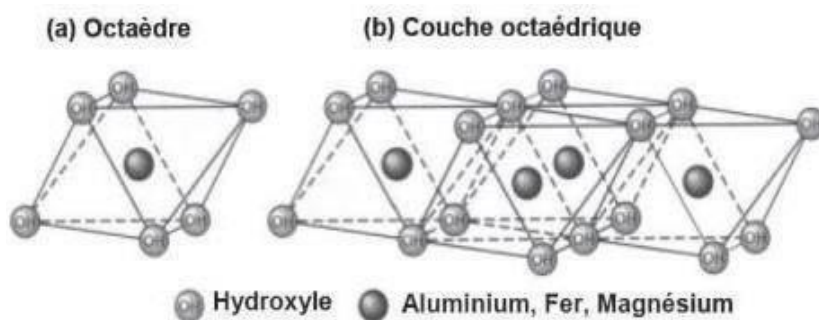


Figure I.3. Représentation de la couche octaédrique.

I.1.2. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'Association Internationale pour l'Étude de l'Argile (A.I.P.E.A.) ont conduit à l'élaboration d'une classification des minéraux argileux (Tableau I.1), fondée sur deux critères principaux : l'épaisseur des feuillets et leur structure cristalline.

Tableau I.1. Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérales	Structure T=couche de tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T ↓ H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorites	Minéraux à 4 couches T-O-T-O

Cette classification distingue quatre grands groupes de minéraux, dont :

- Minéraux de type 1:1 (ou T:O)

Les feuillets de ce type sont composés d'une seule couche tétraédrique (T) liée à une couche octaédrique (O), formant une unité structurale dite 1:1 (ou T:O), illustrée à la Figure I.4. L'épaisseur d'un feuillet de ce type est d'environ 7 Å. Les minéraux représentatifs de ce groupe incluent la kaolinite et l'halloysite.

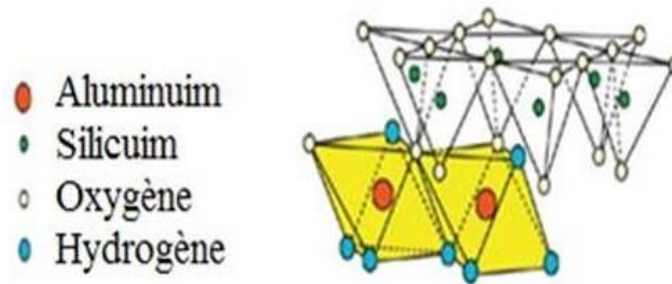


Figure I.4. Minéraux argileux de type 1 :1.

- Minéraux de type 2:1 (ou T:O:T)

Les feuillets de ce groupe sont constitués d'une couche octaédrique intercalée entre deux couches tétraédriques, la seconde étant orientée de manière inversée par rapport à la première. L'ensemble forme une structure à trois plans dite 2:1 ou TOT (Figure I.5). Ces trois couches sont liées par des atomes d'oxygène. L'épaisseur caractéristique d'un feuillet varie généralement entre 9,4 et 15 Å, en fonction de la nature des espèces présentes dans l'espace interfoliaire.

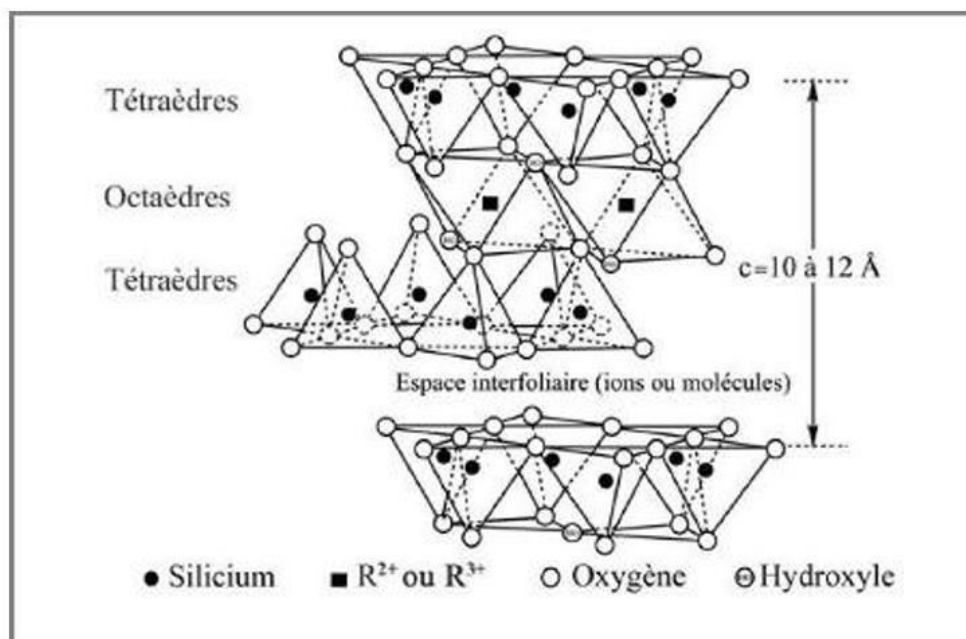


Figure I.5. Minéral argileux de type 2 :1.

- Minéraux de type 2:1:1 (ou T:O:T:O)

Les minéraux de ce groupe présentent une structure composée de deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques, formant ainsi une organisation T:O:T:O (Figure I.6). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire supplémentaire d'octaèdres, contenant généralement des ions aluminium et/ou magnésium. Cette configuration confère une équidistance caractéristique d'environ 14 Å. Le groupe des chlorites constitue l'exemple typique de cette famille structurale.

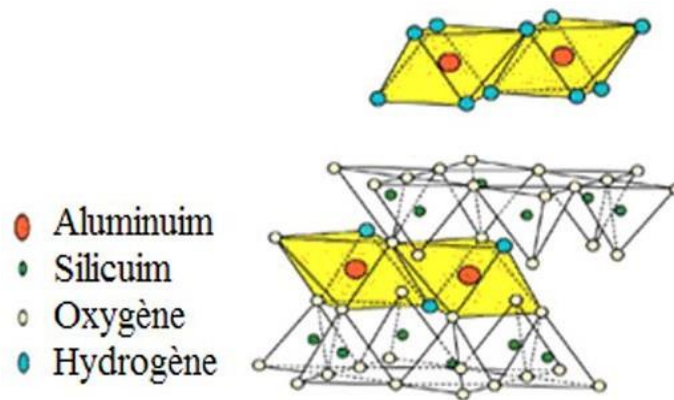


Figure I.6. Minéraux argileux de type 2 : 1 : 1.

- Minéraux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés résultent de l'empilement de deux types distincts de feuillets, selon une organisation régulière ou irrégulière. Dans le cas d'un minéral interstratifié régulier, les feuillets constitutifs, appartenant à différentes familles minérales argileuses, s'alternent de manière périodique, formant une séquence structurée et répétitive. En revanche, lorsque l'agencement des feuillets suit un ordre aléatoire, les minéraux interstratifiés sont qualifiés d'irréguliers (Figure I.7).

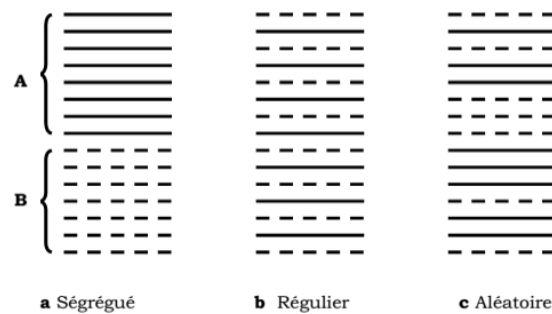


Figure I.7. Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée.

I.1.3. Halloysite

Le nom d'halloysite a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$. La structure de ce minéral est semblable à celle de la kaolinite à l'exception que les feuillets d'halloysite sont séparés par une couche de molécules d'eau. 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 1.8 [5].

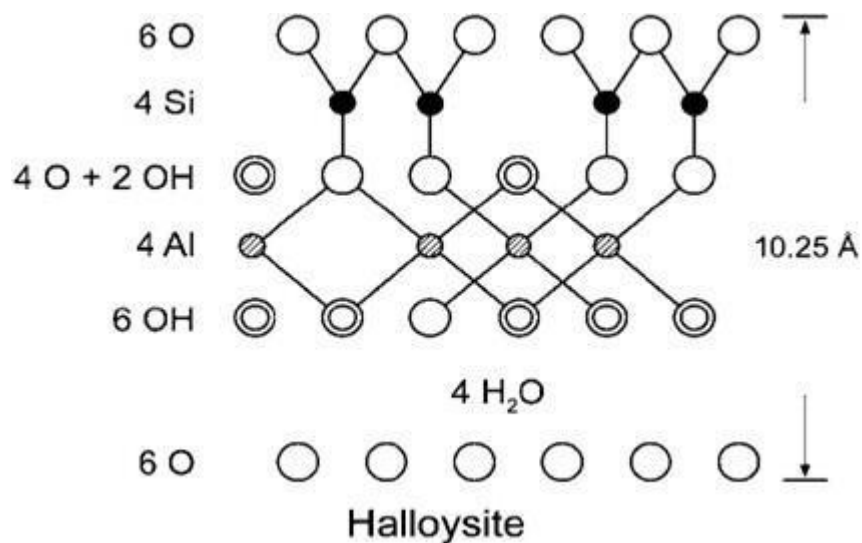


Figure I.8. Structure de l'halloysite hydratée.

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

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

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.9). Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$.

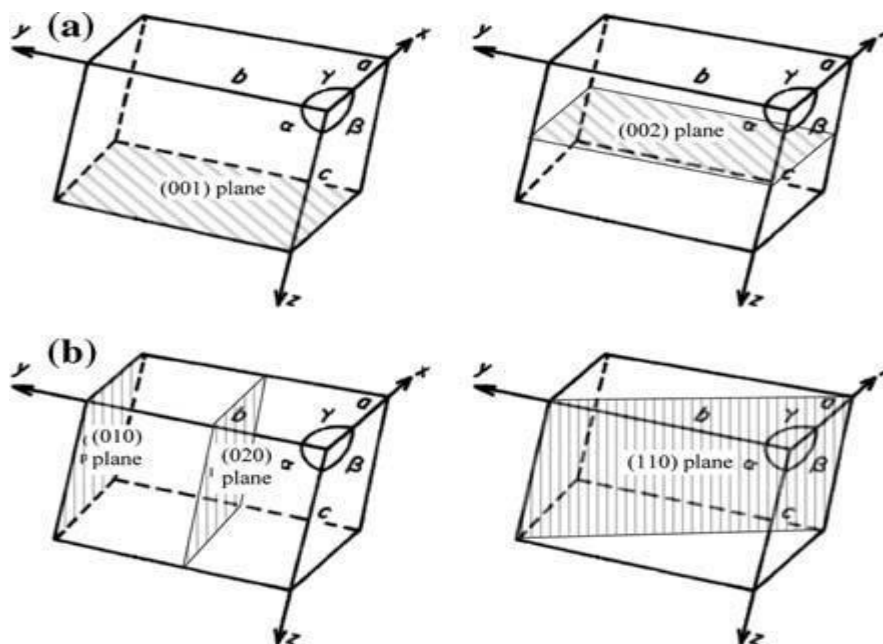


Figure I.9. Plans réticulaires d'une maille élémentaire d'halloysite [6].

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

Parmi les différentes approches de modification des argiles, l'intercalation constitue une méthode particulièrement étudiée. La capacité de certains composés, organiques ou inorganiques, à s'intercaler dans des structures de kaolinite ou d'halloysite a été mise en évidence pour la première fois en 1962 par Wada et Weiss [7,8]. Ces travaux ont ouvert la voie à des recherches fondamentales visant à accroître l'espacement interfoliaire entre deux feuillets élémentaires consécutifs, bien qu'aucune application concrète n'ait été envisagée à l'époque.

Plus récemment, les argiles de type 1:1 intercalées suscitent un intérêt renouvelé, en raison de leur potentiel dans la fabrication de matériaux nanocomposites. Ces derniers présentent des propriétés physico-chimiques améliorées, rendant possible leur exploitation à l'échelle industrielle [9,10].

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 de l'halloysite intercalée par l'acide phénylphosphonique (Figure I.10) [11].

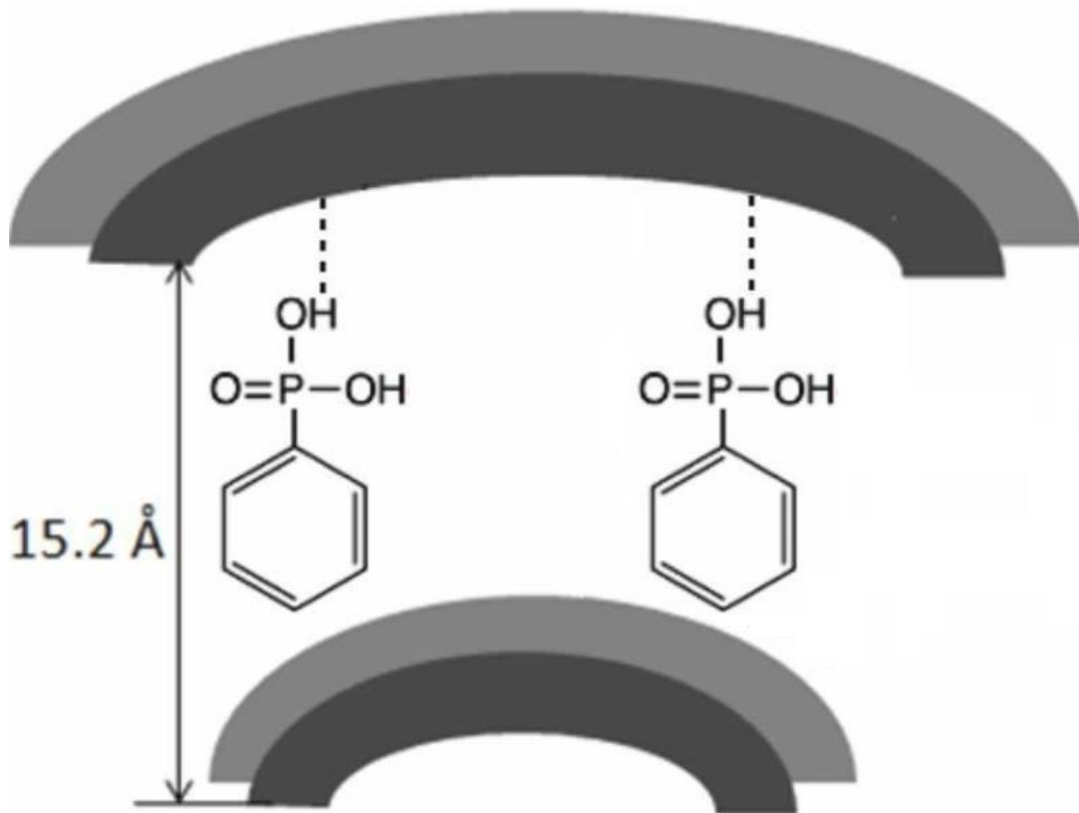


Figure I.10. Modèle proposé de la structure d'halloysite intercalée par l'acide phénylphosphonique.

I.3. ADSORPTION

I.3.1. Généralités

L'adsorption constitue une opération unitaire de premier plan en génie chimique, largement exploitée dans divers secteurs industriels en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son faible coût. Elle est notamment utilisée pour l'élimination efficace d'un large éventail de polluants [12–14].

Ce procédé repose sur l'interaction entre les molécules à éliminer (adsorbats) et la surface d'un solide (adsorbant), entraînant la formation de liaisons dont la nature et l'intensité dépendent à la fois des propriétés physico-chimiques du contaminant et de l'adsorbant.

On distingue les adsorptions physique et chimique dont les principales caractéristiques figurent dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Principales différences entre les adsorptions physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température	Favorisée par une diminution de temps	Favorisée par un accroissement de temps
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 40 kJ/mole	≥ 100 kJ/mole
Cinétique	Rapide, réversible	Lente, irréversible
Spécificité	Non spécifique	Spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Couches formées	Mono ou multicouches	Uniquement monocouches

I.3.2. Isothermes d'adsorption en phase liquide

L'adsorption est généralement représentée par une isotherme, décrivant la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle du soluté en solution, à l'état d'équilibre.

Giles et al. [15] ont proposé une classification des isothermes d'adsorption en phase liquide, fondée sur la forme de la courbe et sur la pente initiale (Figure I.11). Cette classification distingue plusieurs types d'isothermes, correspondant à des mécanismes et des interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, à savoir :

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

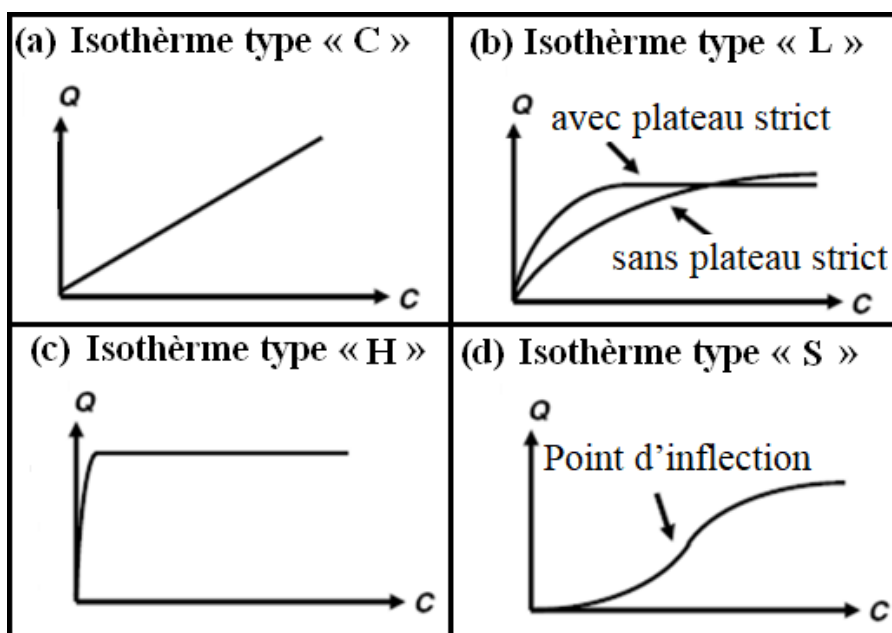


Figure I.11. Classes des isothermes d'après Giles et al. [16].

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, argiles ou autres matériaux minéraux. La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », observable lorsque le soluté exhibe une forte affinité pour le solide. 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 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.

I.4. COLORANTS

I.4.1. Généralités

Un colorant est une substance chimique colorée, capable de transmettre sa teinte à d'autres matériaux. Sur le plan structural, il s'agit généralement d'un composé organique insaturé, possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, ce qui lui confère ses propriétés chromophores. Historiquement, les premières matières colorantes étaient d'origine naturelle, principalement végétale, telles que la garance, l'indigo ou la gaude, mais également animale, comme le carmin extrait de la cochenille [17].

I.4.2. Colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille de colorants la plus largement utilisée, représentant plus de 60 % des colorants commercialisés [18, 19] et environ 70 % de ceux employés dans les procédés industriels [20, 21]. Leur structure moléculaire est caractérisée par la présence d'un groupe azoïque (-N=N-), qui relie deux groupements alkyles ou aryles, identiques ou différents, de manière symétrique ou asymétrique [22].

De manière générale, l'architecture chimique d'un colorant azoïque comprend un squelette de base, des groupes chromophores responsables de la couleur, des groupes auxochromes modulant l'intensité et la teinte, ainsi que des groupes solubilisants facilitant la dispersion ou la solubilité du colorant dans un milieu donné, comme illustré à la figure I.12 [23–25].

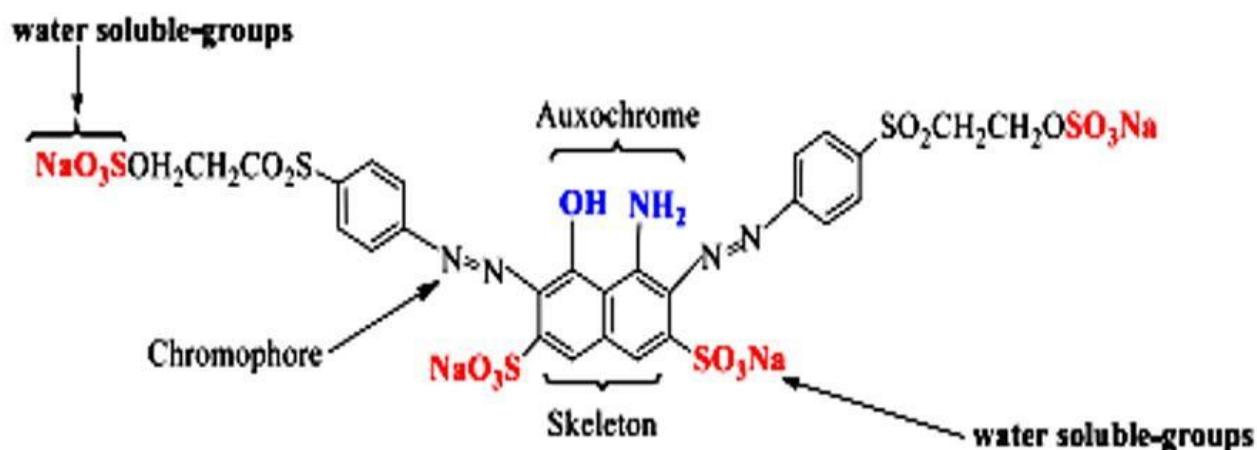


Figure I.12. Structure du colorant réactif azoïque.

I.4.3. Classification des colorants azoïques

La classification des colorants azoïques repose essentiellement sur deux critères fondamentaux : le nombre de groupements azo (-N=N-) présents dans la molécule, ainsi que la nature des groupements fonctionnels réactifs qu'elle contient. Cette double approche permet de mieux appréhender la diversité structurale des colorants azoïques, tout en facilitant la prédiction de leurs propriétés tinctoriales et de leurs domaines d'application.

Le nombre de groupements azo influe directement sur la teinte et l'intensité des couleurs produites, tandis que la nature des groupements fonctionnels réactifs conditionne la réactivité du colorant, sa capacité de fixation sur les fibres textiles, ainsi que sa solidité face aux agents physico-chimiques.

Les Tableaux I.3 et I.4 présentent de manière synthétique ces deux systèmes de classification.

Tableau I.3. Classification des colorants azoïques selon le nombre de groupements azoïques [26].

Classe de colorant azoïque	Numéro Couleur Index (CI)	Caractéristiques principales
Monoazo	11000–19999	Un seul groupement azo par molécule
Disazo	20000–29999	Deux groupements azo dans la structure
Trisazo	30000–34999	Trois groupements azo
Polyazo	35000–36999	Quatre ou plus de groupements azo
Azoïque	37000–39999	Colorants formés directement sur la fibre (procédé azoïque)

Tableau I.4. Classification des colorants azoïques selon les groupements fonctionnels réactifs

Type de groupement réactif	Structure principale	Réactivité	Température de fixation	Particularités / Exemples
Mono- et dichlorotriazines	Cycle triazine avec 1 ou 2 atomes de Cl	Moyenne à élevée	20–30 °C	Bonne fixation sur cellulose
Mono-amino-chlorotriazines	Triazine avec NH ₂ et Cl	Moins élevée	Similaire	Influence la solubilité et les propriétés de teinture
Pyrimidines (di-, tri-chloro)	Cycle pyrimidine avec Cl et/ou F	Variable	40–50 °C	Bonne résistance à l'hydrolyse ; fixation à haute température
Dichloroquinoxalines	Cycle quinoxaline avec 2 atomes de chlore	Très élevée	50 °C	Fixation rapide, moins stable à la lumière
Vinylsulfones	β - sulfatoéthylsulfone	Intermédiaire	40–60 °C	Bonne solidité, activation en milieu alcalin
Bis-mono chlorotriazines	Deux groupes mono-chlorotriazine	Élevée	80 °C	Bifonctionnel, fixation améliorée
Bis-amino nicotinotriazines	Triazine + acide carboxy-pyridine	Variable	80 °C	Fixation spécifique, température supérieure à l'ébullition

I.4.4. Applications des colorants azoïques

Les colorants azoïques, caractérisés par la présence d'un groupement azo ($-N=N-$), représentent la catégorie la plus diversifiée parmi les colorants synthétiques. Leur large spectre d'applications s'étend à de nombreux domaines, notamment la pharmacie, la biologie, la médecine, l'oncologie, ainsi que l'industrie des plastiques et des matériaux polymères. Ils sont également exploités dans des technologies de pointe telles que les lasers, les dispositifs optiques non linéaires, les imprimantes à transfert thermique et les piles à combustible. Dans le secteur des colorants, ils sont couramment utilisés pour la teinture de divers substrats : textiles, cuir, papier, ainsi que dans les industries agroalimentaire, cosmétique et pharmaceutique. Leur champ d'application s'élargit également à des domaines innovants tels que les cellules photovoltaïques, la thérapie photodynamique, ou encore les indicateurs métallochromiques. Par ailleurs, certains colorants azoïques interviennent dans des processus biologiques spécifiques, tels que l'inhibition de l'ADN, de l'ARN ou des protéines, ou encore dans la fixation biologique de l'azote. Leur stabilité chimique, associée à des propriétés optiques remarquables, en fait des candidats de choix pour des applications avancées, notamment dans les cristaux liquides ou les matériaux nanostructurés comme les nanotubes de carbone. Les dérivés azoïques incorporant des noyaux hétérocycliques aromatiques suscitent un intérêt particulier, en raison de leur large gamme chromatique, de leur brillance, de leur relative simplicité de synthèse, ainsi que de leurs excellentes performances tinctoriales [26].

I.4.5. Impact des colorants azoïques

I.4.5.1. Impact sur l'environnement

- Dégradation de la qualité des milieux aquatiques

Le rejet non traité de colorants azoïques dans les eaux usées entraîne une coloration intense des milieux aquatiques, limitant considérablement la pénétration de la lumière solaire. Cette réduction de la lumière perturbe la photosynthèse des organismes aquatiques, diminue la concentration en oxygène dissous et compromet l'équilibre écologique de ces milieux. Par ailleurs, l'augmentation de la demande biochimique en oxygène (DBO) et de la demande chimique en oxygène (DCO) induit un appauvrissement en oxygène, affectant la survie de la faune et de la flore aquatiques [27].

- Effets sur la croissance végétale et les cultures

L'irrigation avec des eaux contaminées par des colorants azoïques peut avoir des effets phytotoxiques notables. Elle inhibe la germination des semences, ralentit la croissance des racines et des pousses, et réduit significativement le rendement des cultures. Certains colorants favorisent également l'accumulation de métaux lourds dans les tissus végétaux, augmentant ainsi le risque de transfert de contaminants tout au long de la chaîne alimentaire [27].

I.4.5.2. Impact sur la santé

- Libération d'amines aromatiques cancérigènes

Les colorants azoïques, notamment ceux contenant des groupes acides, peuvent se dégrader sous certaines conditions physiologiques, telles que des environnements réducteurs ou anaérobies (comme dans le tractus intestinal), pour libérer des acides aminés aromatiques. Plusieurs de ces acides aminés, telles que la benzidine, le 4-aminobiphényle et la 2-naphtylamine, sont classées comme cancérigènes par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) [28].

- Réactions allergiques et autres effets pathologiques

Certains constituants des colorants azoïques, à l'instar de la *p*-phénylènediamine, sont des allergènes de contact bien connus. L'exposition à ces substances, ainsi qu'à leurs produits de dégradation, peut entraîner des réactions d'hypersensibilité, des allergies cutanées, et d'autres effets indésirables sur la santé humaine, incluant des troubles hématopoïétiques. Des syndromes cliniques sévères, tels que le syndrome de Stevens-Johnson et la nécrolyse épidermique toxique, peuvent également survenir, en particulier chez les individus immunodéprimés [28].

I.4.6. Reactive Black 5 (RB5)

I.4.6.1. Définition

Le Reactive Black 5 est un colorant azoïque de synthèse appartenant à la famille des colorants réactifs de type vinylsulphone. Sa structure moléculaire se caractérise par la présence de deux groupements azoïques (-N=N-) ainsi que de plusieurs groupements sulfonates ($-\text{SO}_3^-$), comme illustré à la figure I.13. Il s'agit d'un colorant de nature anionique, largement utilisé en raison de sa stabilité chimique, de sa solubilité dans l'eau et de sa forte affinité pour les fibres cellulosiques, notamment le coton.

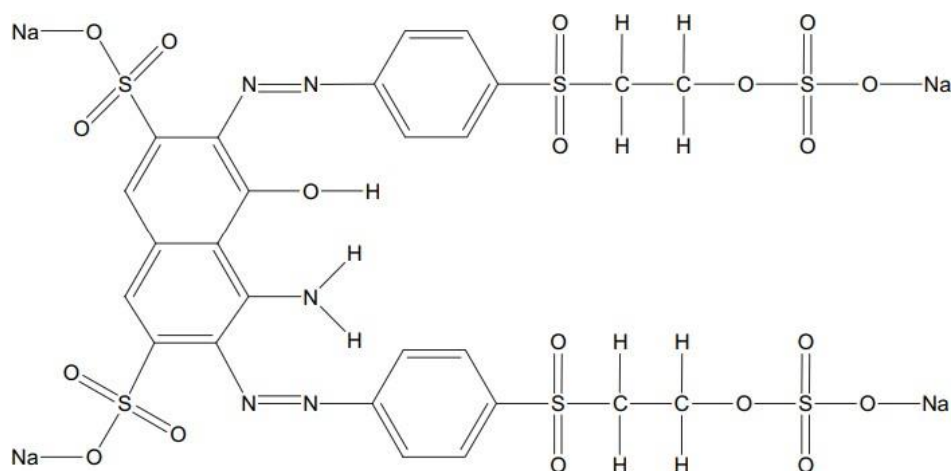


Figure I.13. Structure chimique de Reactive black 5.

I.4.6.2. Propriétés physicochimiques de Reactive Black 5

Les propriétés physicochimiques de Reactive black 5 sont illustrées dans le tableau I.5.

Tableau I.5. Propriétés physicochimiques de Reactive black 5.

Formule Brute	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Nom IUPAC	Tetrasodium (4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[(4-sulfonatophenyl)azo]naphthalene-2,7-disulfonate)
Synonyme	C.I. Reactive Black 5
N° CAS	17095-24-8
Masse Molaire	$991.82 \text{ g mol}^{-1}$
Apparence	Noir intense
Température de fusion	$> 200 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité	$25 \text{ }^\circ\text{C} : 250 \text{ g L}^{-1}$

I.5. CONCLUSION

La partie théorique développée dans ce chapitre a permis de mettre en évidence la diversité des types d'argiles ainsi que la nature de leurs principales composantes minéralogiques. Une attention particulière a été portée à l'halloysite, tant sur le plan de sa structure cristallographique que du mécanisme d'intercalation qu'elle peut subir. Le principe de l'adsorption a également été abordé, en distinguant ses différentes formes (physique et chimique) ainsi que les principaux modèles isothermes décrivant l'adsorption en phase liquide. Enfin, les colorants azoïques, de façon générale, et le Reactive Black 5 en particulier, ont été présentés, notamment la structure moléculaire et les propriétés physico-chimiques de RB5, en vue de mieux comprendre son comportement dans les systèmes d'adsorption étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H. Gassas, N. Mekkas, S. Hafsi, Elimination des IONS Cu^{2+} des solutions aqueuses par adsorption sur une argile locale. (2019).
- [2] N. Mbouga, M. Goletti. Formulation d'insecticides en poudre par adsorption des huiles essentielles de *Xylopiya aethiopica* et de *Ocimum gratissimum* sur des argiles camerounaises modifiées. (2012).
- [3] Y. Bentahar. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse (2016).
- [4] H. Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique, mémoire de magister, faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, département de génie des procédés, université kasdi merbah, Ouargla (2007).
- [5] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, et al., Halloysite clay minerals—a review. *Clay minerals*, 40 (2005) 383-426.
- [6] 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.
- [7] K. Wada, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. *Am. Mineral.* 46 (1961) 78–91.
- [8] A. Weiss, Organische derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. *Angew.*

Chem. 2 (1963) 113–122.

- [9] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, *Appl. Clay Sci.* 112–113 (2015) 75.
- [10] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, *Composite Interfaces*, 22 (2015) 403.
- [11] A. Amar, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, G.L. 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>
- [12] A. Khelifa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach, Adsorption de CO₂ par des zeolithes X echangees par des cations bivalents, *Ann. Chim. Sci. Mater.* 26 (2001) 55–66, [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(01\)80046-5](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(01)80046-5).
- [13] 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>.
- [14] 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, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 695–708, <https://doi.org/10.1080/09276440.2015.1036581>.
- [15] 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.
- [16] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles, étude de l'adsorption de colorants anioniques, mémoire de doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [17] R. Perrin, J. Pscharff, *Chimie industrielle*, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999), p 661-679.
- [18] A. Gürses, M. Açıkyıldız, K. Günes, M.S. Gürses, Classification of dye and pigments, in: *Dyes and Pigments*, Springer, 2016, pp. 31–45.
- [19] M. Shah, Effective treatment systems for azo dye degradation: a joint venture between physico-chemical & microbiological process, *J. Environ. Biorem. Biodegrad.* 2 (2014) 231–242.
- [20] O.I. Lipskikh, E.I. Korotkova, Ye.P. Khristunova, J. Barek, B. Kratochvil,

- Sensors for voltammetric determination of food azo dyes- a critical review, *Electrochim. Acta* 260 (2018) 974–985.
- [21] M.Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, A. El Harfi, Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs, *Heliyon* 5 (2019), e02711.
- [22] K. McLaren, *The Colour Science of Dyes and Pigments*, Adam Hilger Ltd., 1983.
- [23] S.W. Collier, J. Storm, R.L. Bronaugh, Reduction of azo dyes during in vitro percutaneous absorption, *Toxicol. Appl. Pharmacol.* 118 (1993) 73–79.
- [24] S. Benkhaya, O. Cherkaoui, M. Assouag, S. Mrabet, M. Rafik, A. EL Harfi, Synthesis of a New Asymmetric Composite Membrane with Bi-Component Collodion: Application in the Ultra filtration of Baths of Reagent Dyes of Fabric Rinsing/ Padding, *J. Mater. Environ. Sci.* 7 (12) (2016) 4556–4569.
- [25] L. Al-Rubaie, R.J. Mhessn, Synthesis and characterization of azo dye para red and new derivatives, *J. Chem.* 9 (2012) 465–470.
- [26] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi. (2020). Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6 (2020).
- [27] H. Alzain, V. Kalimugogo, K. Hussein, K.Mona . A review of environmental impact of azo dyes. *International Journal of Research and Review.* 6 (2023). 673-686.
- [28] K.T. Chung, *Azo Dyes and Human Health: A Review*. Department of Biological Sciences, The University of Memphis, Memphis, Tennessee.

CHAPITRE II. ADSORPTION DE REACTIVE BLACK 5 PAR UNE ORGANOHALLOYSITE

II.1. INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser l'halloysite intercalée par le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) 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 Reactive Black 5 (RB5) 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 de cétyltriméthylammonium (CTAB, formule chimique : $C_{19}H_{42}BrN$, masse molaire : 364,45 g/mol), 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 CTAB est nommée HC6.

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)
HC6	10	CTAB	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 $CuK\alpha$ (λ

= 0,1541 nm). Les résultats ont été collectés dans l'intervalle 2θ de 3–60°. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure II.1.

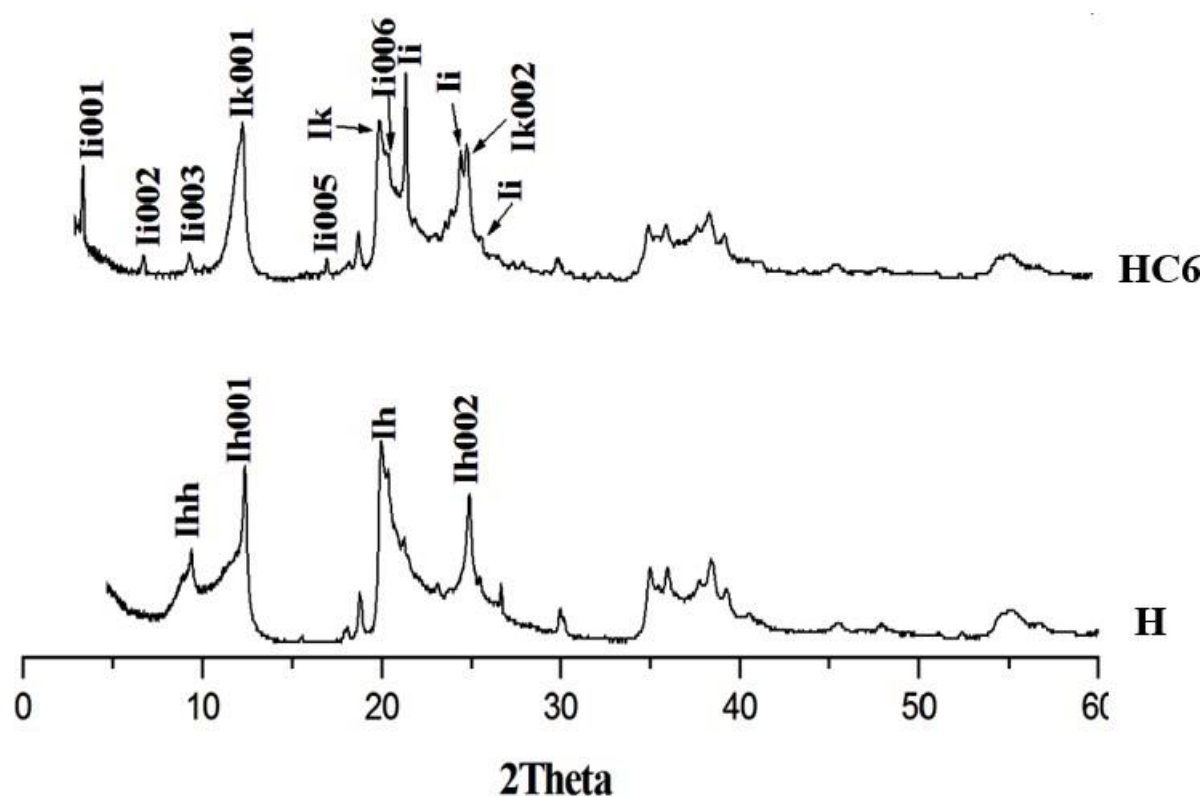


Figure II.1. Diffractogrammes des halloysites avant et après intercalation.

Le diffractogramme du matériau de départ, H, met en évidence une réflexion basale d'ordre 1 à $12,1^\circ$ ($d = 7,3 \text{ \AA}$) associée au plan réticulaire (001) et identifiée comme lh001. La réflexion peu intense à $8,8^\circ$ ($d = 10,0 \text{ \AA}$; lhh) révèle une halloysite partiellement hydratée, tandis que celle, très intense, à $20,2^\circ$ ($d = 4,4 \text{ \AA}$; lh) correspond à la réflexion non basale du plan (020/110).

Après intercalation avec CTAB, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de $26,0 \text{ \AA}$, pour la réflexion basale de premier ordre de la phase intercalée (li001) de HC6. Des réflexions basales d'ordre supérieur, correspondant à li002, li003, li005 et li006, 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 HC6 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 pics I_{i001} et I_{k001} , nous avons trouvé un taux d'intercalation de 42%. Nous remarquons que l'intercalation directe de CTAB 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 DE REACTIVE BLACK 5

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 de RB5, 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 de RB5 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 de RB5 (mg/L)

C_e : Concentration de RB5 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 RB5.

1 / pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	150	1	2,13 4 6,06 8 9,86 11,8	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	6	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)
120	40 60 80 100 150 200 250 300 400	1	6	25 40 55
Les adsorbants considérés sont : halloysite brute, H, et HC6.				

II.4.2. Balayage

Le choix de la longueur d'onde a été effectué, suite à un balayage entre 400 et 800 nm (Figure 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 600 nm. Elle est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 600 nm, après adsorption de reactive black 5.

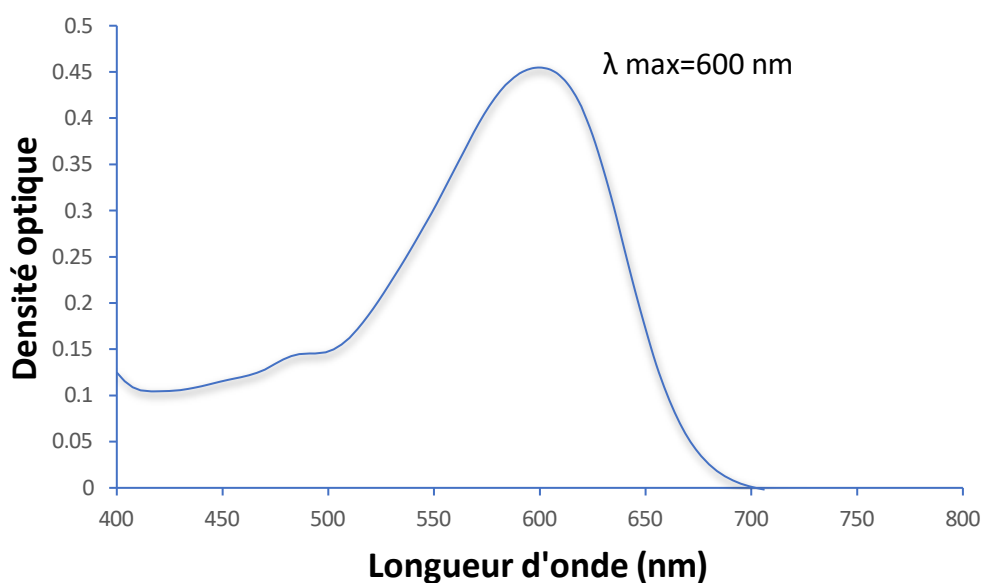


Figure II.2. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

II.4.3. Obtention de la courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. Le reactive black 5 a été dosé à 600 nm. Pour établir cette courbe, nous avons fait varier la concentration de 10 à 35 mg/L, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Figure II.3), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,998.

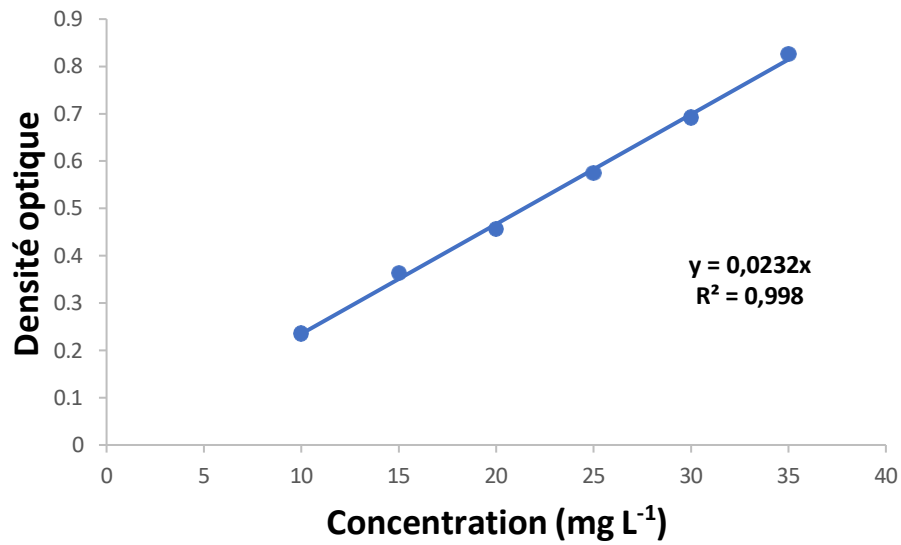


Figure II.3. Courbe d'étalonnage de RB5 établie à 600 nm.

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.

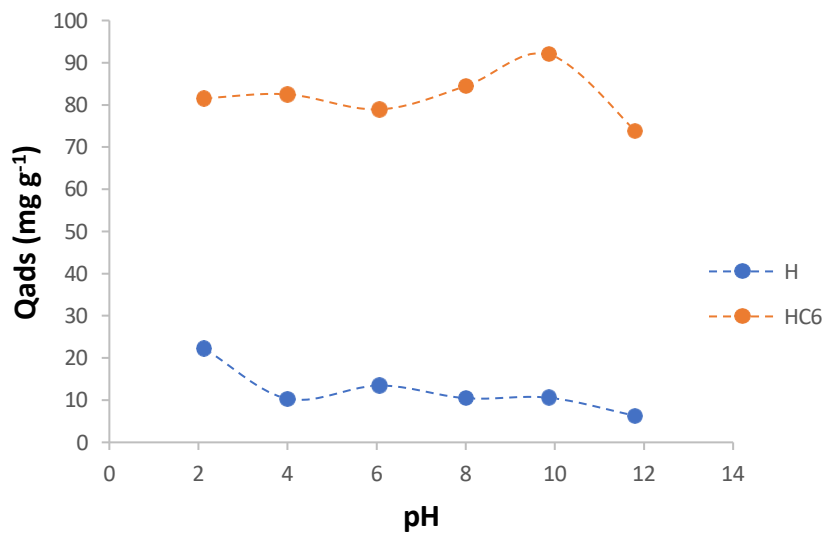


Figure II.4. Effet du pH sur la quantité de RB5 adsorbée.

Nous remarquons que le pH n'influence pas trop la quantité adsorbée, car elle reste relativement constante. A cet effet, un pH de 6 a été choisi pour le reste des expériences.

II.4.5. Cinétique

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de capacité 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.

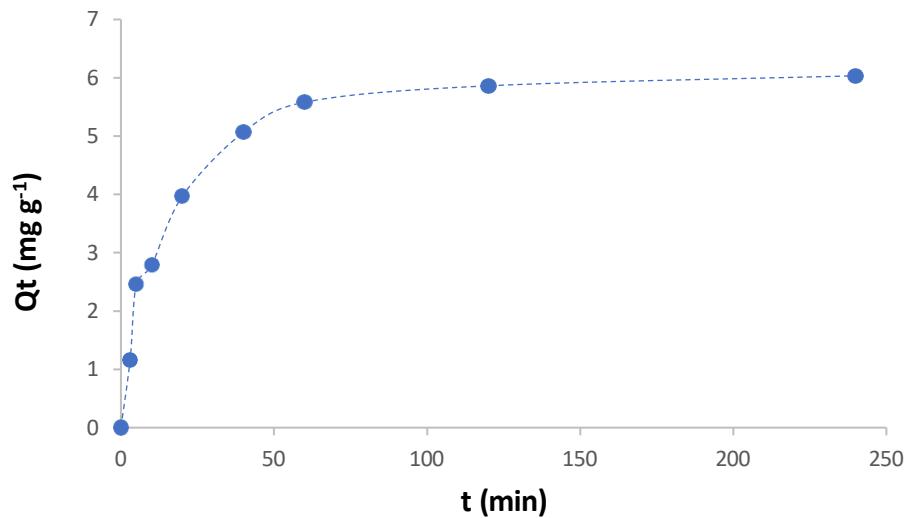


Figure II.5. Evolution de la quantité de RB5 adsorbée par H en fonction du temps, à 25 °C.

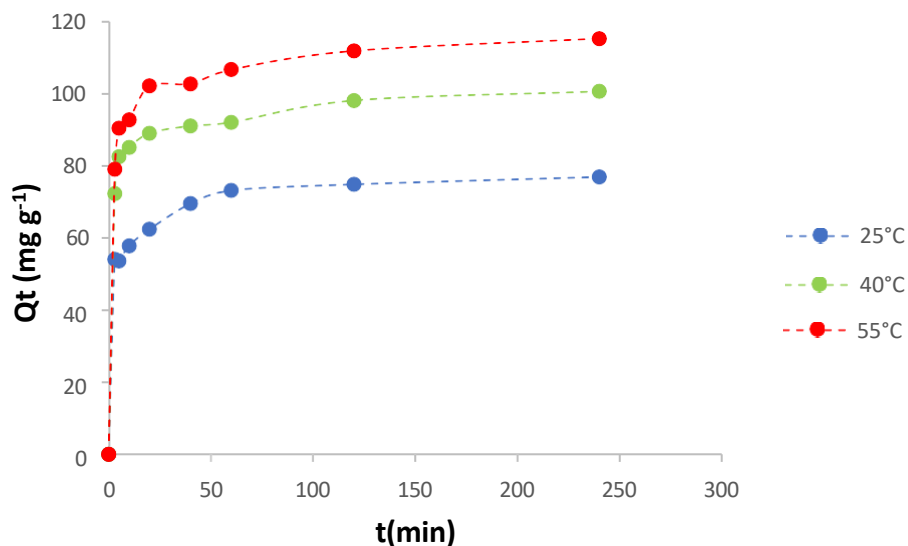


Figure II.6. Evolution de la quantité de RB5 adsorbée par HC6 en fonction du temps et température.

L'adsorption de RB5 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 120 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 de RB5.

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	5,86	4,89	0,047	0,994	16,43
HC6	25	74,74	26,62	0,044	0,987	64,38
	40	97,97	18,33	0,021	0,793	81,29
	55	111,71	8,79*10 ²⁴	0,873	0,702	7,87*10 ²⁴

Le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas à nos données cinétiques, car les valeurs de R² sont relativement faibles, notamment pour HC6. 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 k₂ est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg⁻¹min⁻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 (Figure 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 de RB5.

Adsorbant	T (°C)	Modèle pseudo-second ordre					Erreur relative (%)
		Q_{eexp} ($mg\ g^{-1}$)	Q_{ecal} ($mg\ g^{-1}$)	h ($mg\ g^{-1}\ min^{-1}$)	k_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{-1}$)	R^2	
H	25	5,86	6,33	0,59	0,0147	0,999	7,4
HC6	25	74,74	77,52	22,62	0,0037	0,999	3,6
	40	97,97	101,01	35,84	0,0035	0,999	3,1
	55	111,71	116,28	37,73	0,0028	0,999	3,9

Les résultats montrent que l'adsorption de RB5 suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,99$ et les quantités adsorbées expérimentalement et théoriquement sont cohérentes. Par ailleurs, les erreurs relatives moyennes sont faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

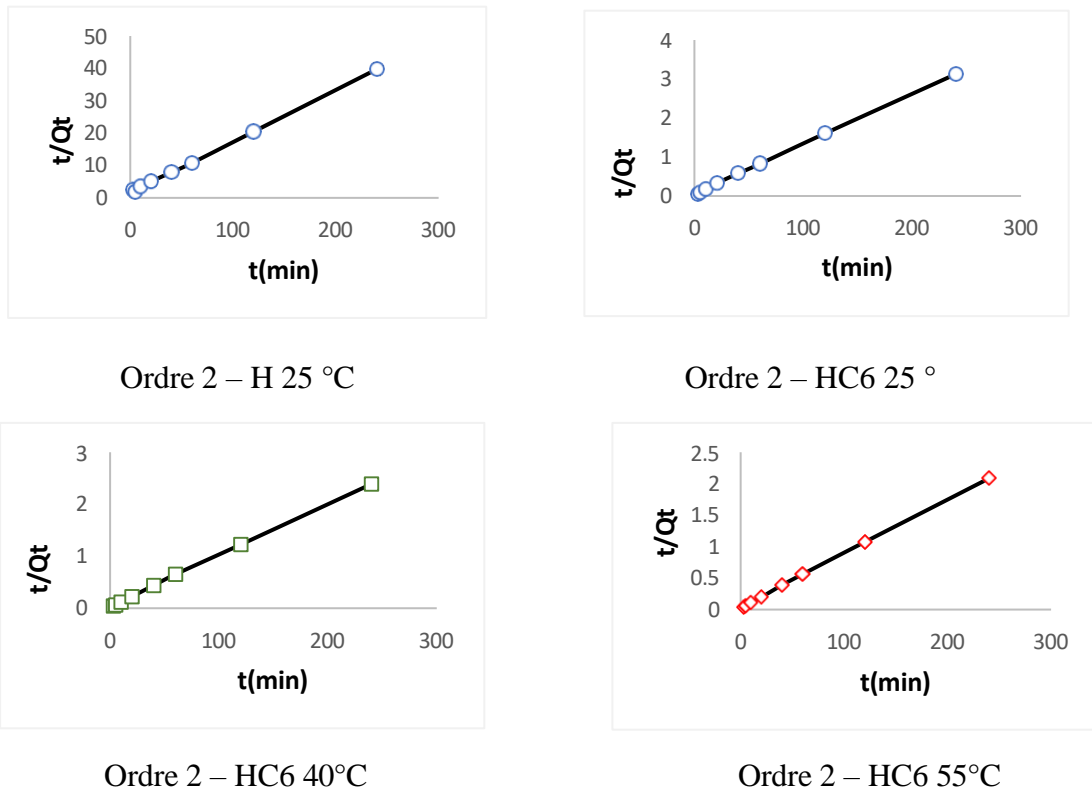


Figure II.7. Evolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température, pour H et HC6.

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 adsorbé (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 de RB5.

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	5,86	1,95	0,332	0,758
HC6	25	74,74	47,16	3,404	0,995
	40	97,97	81,34	1,445	0,901
	55	111,71	86,62	2,637	0,816

Le tableau II.5 montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas du tout applicable pour H est HC6, 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 :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

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 de RB5.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{e\text{exp}}$ (mg g ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
H	25	5,86	0,87	1,58	0,947
HC6	25	74,74	0,165	1,1*10 ⁴	0,961
	40	97,97	0,177	1,40*10 ⁶	0,936
	55	111,71	0,131	1,4*10 ⁵	0,951

Nous remarquons que le modèle d'Elovich convient globalement, car les valeurs de R² sont appropriées. Ceci signifie que l'adsorption de RB5 est un processus activé, c'est à dire que l'augmentation de température favorise la fixation des molécules d'adsorbat.

II.4.6. Isothermes à l'équilibre

Les isothermes d'adsorption de RB5 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 de RB5 restante en solution, à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 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 HC6. 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 de RB5. La fixation du RB5 s'avère être un processus activé, comme le révèlent les résultats obtenus lors de l'étude des équilibres d'adsorption. Cette observation est corroborée par l'analyse cinétique réalisée à l'aide du modèle d'Elovich.

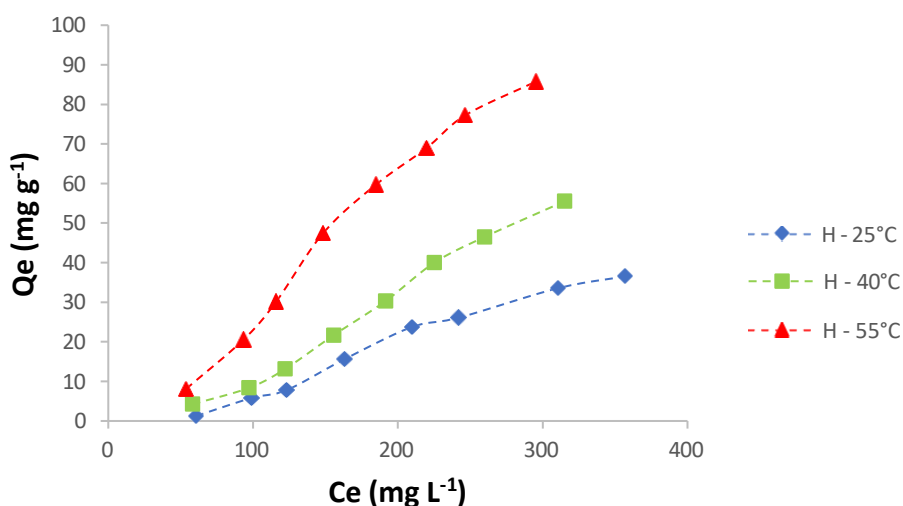


Figure II.8. Isothermes d'adsorption de RB5 par H.

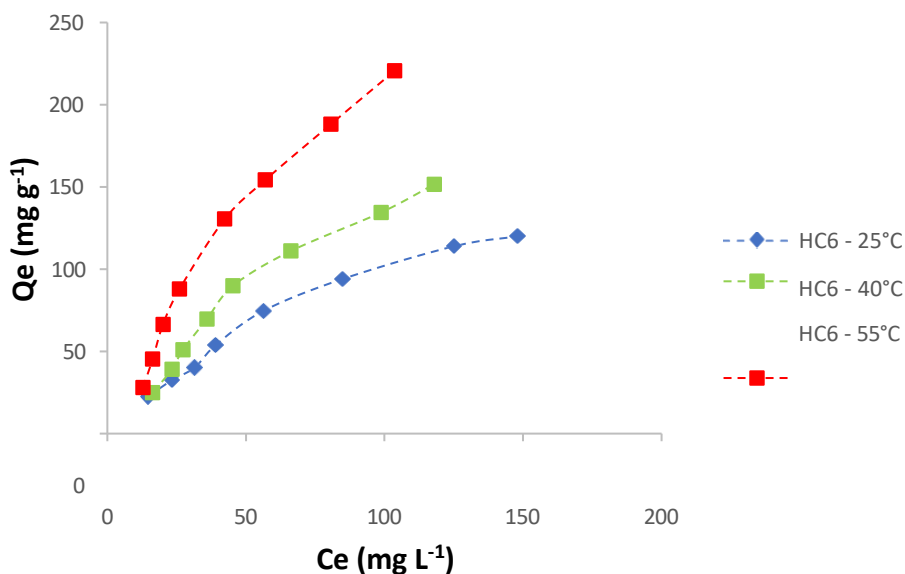


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de RB5 par HC6.

II.4.7. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de RB5 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.

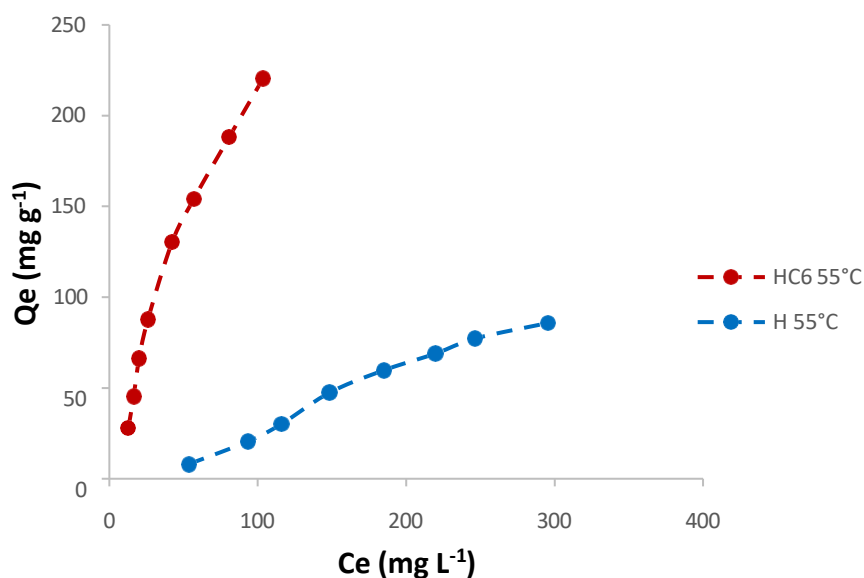


Figure II.10. Affinité de H et HC6 vis à vis de RB5, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de HC6 pour le reactive black 5 est nettement plus grande par rapport à celle de H. La quantité adsorbée par H atteint progressivement un maximum de 85,8 mg g⁻¹. Au contraire, la quantité adsorbée par HC6 augmente significativement avec la concentration à l'équilibre et atteint un maximum de 220,6 mg g⁻¹, ce qui est équivalent à 2,6 fois la quantité de H. En d'autres termes, l'introduction de CTAB, un tensioactif cationique, dans l'espace interfoliaire, a amélioré la capacité d'adsorption vis à vis de RB5. Cette amélioration s'expliquerait en partie par l'interaction électrostatique entre le cation CTAB⁺, porteur de charge positive, et la charge négative portée par la molécule de reactive black 5, à pH 6.

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 et le modèle de Temkin, 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	-11,74	-0,003	0,447	76,5
	40	-31,15	-0,002	0,797	16,8
	55	-92,6	-0,002	0,526	16,6
HC6	25	243,9	0,007	0,957	4,04
	40	500	0,004	0,548	9,5
	55	909,1	0,003	0,291	12,1

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R², ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

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

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

avec

Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale;

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée;

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Nous remarquons que le modèle de Langmuir 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.4.8.2. 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	0,001	0,54	0,951	18,8
	40	0,006	0,62	0,991	7,02
	55	0,034	0,71	0,979	9,7
HC6	25	3,22	1,34	0,981	7,1
	40	2,59	1,14	0,953	11,8
	55	3,61	1,08	0,945	14

Nous remarquons que les valeurs de R^2 du modèle de Freundlich sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales du matériau H, car elles sont $\geq 0,95$. A cet effet, nous avons comparé nos données expérimentales à celles du modèle de Freundlich (Figure II.11). Un bon accord entre les isothermes expérimentales et théoriques a été trouvé.

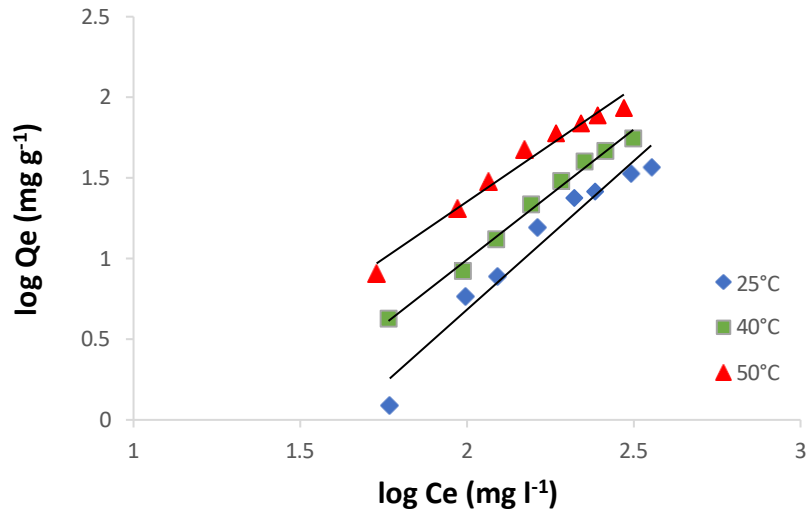


Figure II.11. Isothermes de H selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.

II.4.8.3. Isotherme de Temkin

La dérivation de l'isotherme de Temkin repose sur l'hypothèse selon laquelle la diminution de la chaleur d'adsorption est de nature linéaire, contrairement à l'approche logarithmique adoptée dans le modèle de Freundlich. L'isotherme de Temkin est généralement exprimée par l'équation suivante :

$$Q_e = (RT/b_T) \cdot \ln(A_T C_e) \quad (\text{II.15})$$

Avec : B_T et A_T sont les constantes de l'isotherme de Temkin

R : constante de gaz universel (8,314 J/mol)

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

T : Température absolue

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Temkin, le tracé de Q_e en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente (RT/b_T) et d'ordonnée à l'origine $(RT/b_T) \cdot \ln(A_T)$. Les paramètres du modèle sont représentés dans le tableau II.9.

Tableau II.9. Paramètres du modèle de Temkin.

Echantillon	T (°C)	b_T	A_T	R²	Erm (%)
H	25	117,6	0,014	0,952	62,3
	40	81,3	0,015	0,914	44
	55	56,1	0,018	0,967	21,3
HC6	25	54,51	0,09	0,982	9,7
	40	40,2	0,08	0,995	5,7
	55	30,2	0,1	0,997	3,4

Il est à noter que les coefficients de détermination (R^2) obtenus pour le modèle de Temkin présentent des valeurs élevées ($\geq 0,98$), indiquant une bonne adéquation avec les isothermes expérimentales du matériau HC6. Par ailleurs, les erreurs relatives moyennes (Erm) restent inférieures à 10.0 %, ce qui confirme la pertinence du modèle. En ce sens, une comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle de Temkin a été effectuée (Figure II.12), révélant une concordance satisfaisante entre les isothermes expérimentales et théoriques.

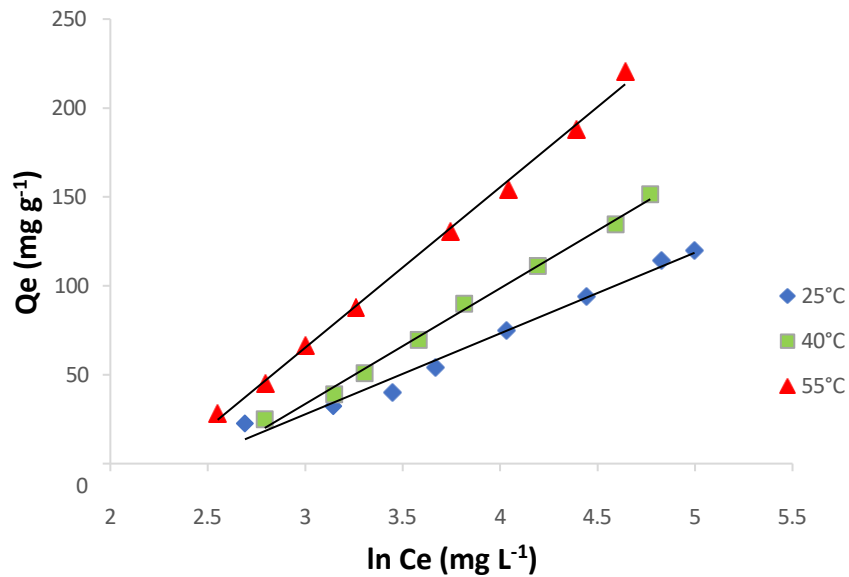


Figure II.12. Isothermes de HC6 selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Temkin.

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:

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R.T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (\text{II.16})$$

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:

$$K_d = 1000 * (Q_e / C_e) \quad (\text{II.17})$$

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° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.18})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur la figure II.13

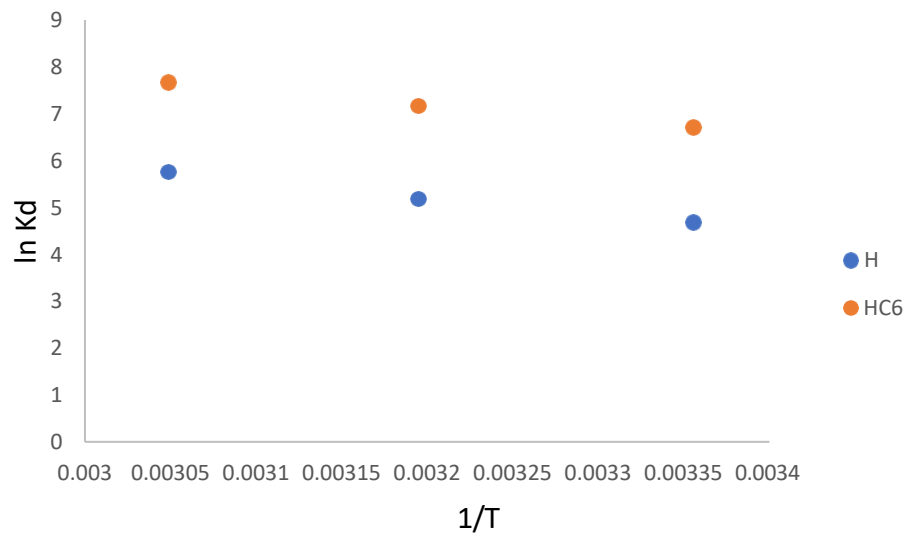


Figure II.13. Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$.

A partir des tracés de la figure II.13, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.10.

Tableau II.10. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de RB5 par H et HC6.

Grandeurs thermodynamique $C_0 = 300 \text{ mg L}^{-1}$					
Echantillon	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	28,9	0,135	-11,54	-13,58	-15,62
HC6	26,1	0,143	-16,56	-18,71	-20,85

L'adsorption de reactive black 5 par H et HC6 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 de reactive black 5 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 de reactive black 5 par H et HC6 est spontanée à haute température.

II.5. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.11 compare la quantité maximale adsorbée par HC6 avec d'autres adsorbants.

Tableau II.11. Capacités de fixation de RB5 par différents adsorbants selon la bibliographie.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)	Référence
Peau de banane	7,58	[14]
Cendres volantes	7,94	[15]
Cendres de la cosse de riz (RHA)	8,49	[16]
Coquilles de graines de coton	12,19	[17]
Biochar de résidus de gazéification	35,67	[18]
Sorbant à base de déchets de café	77,52	[19]
Le charbon actif en poudre (PAC)	154,17	[16]
H	85,76	Cette étude
HC6	220,59	Cette étude

Les résultats montrent que le matériau HC6 présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à d'autres adsorbants, tels que les cendres, charbon actif, résidus et autres.

II.6. DESORPTION ET REGENERATION

II.6.1. Désorption par différents solvants

Pour la désorption, six éluants ont été utilisés pour éliminer le reactive black 5. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain thermostaté à 55 °C, 20 mg de HC6 ont été mélangés avec 20 ml de solution de reactive black 5, à pH= 6, et à la concentration de 300 mg L⁻¹. Après agitation, séparation et séchage, le matériau contenant RB5 est mis en contact

avec chacun des éluants. Après agitation, on dose la quantité de RB5 libérée dans la solution, par spectrophotométrie visible. Les résultats sont représentés sur la figure II.14.

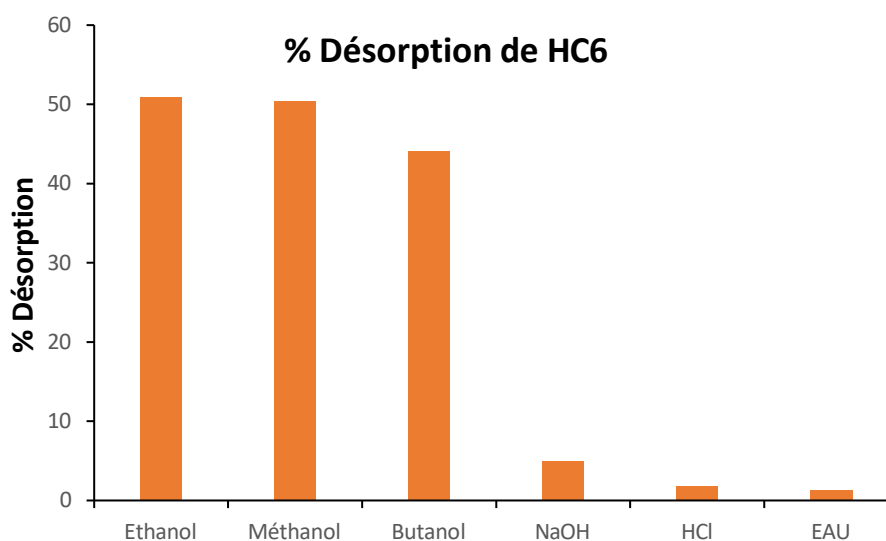


Figure II.14. Désorption de reactive black 5 à partir de HC6 via différents éluants.

L'eau est l'éluant le moins efficace pour la récupération de RB5, tandis que l'éthanol est le plus efficace. La capacité de désorption décroît, en effet, comme suit:

Éthanol > méthanol > butanol ...

Ces résultats indiquent que les composés de type alcool se révèlent les plus efficaces en matière de désorption. Cette efficacité peut être attribuée à la structure moléculaire des alcools, qui associe deux éléments complémentaires, bien que de nature antagoniste : d'une part, une chaîne carbonée apolaire favorisant les interactions avec la portion hydrophobe du RB5, et d'autre part, un groupe hydroxyle polaire capable d'interagir avec sa partie hydrophile.

II.6.2. Régénération par l'éthanol

L'étude de la régénération a été menée au moyen de quatre cycles successifs d'adsorption-désorption, en utilisant le meilleur éluant qui est l'éthanol. Les résultats sont présentés sur la figure II.15.

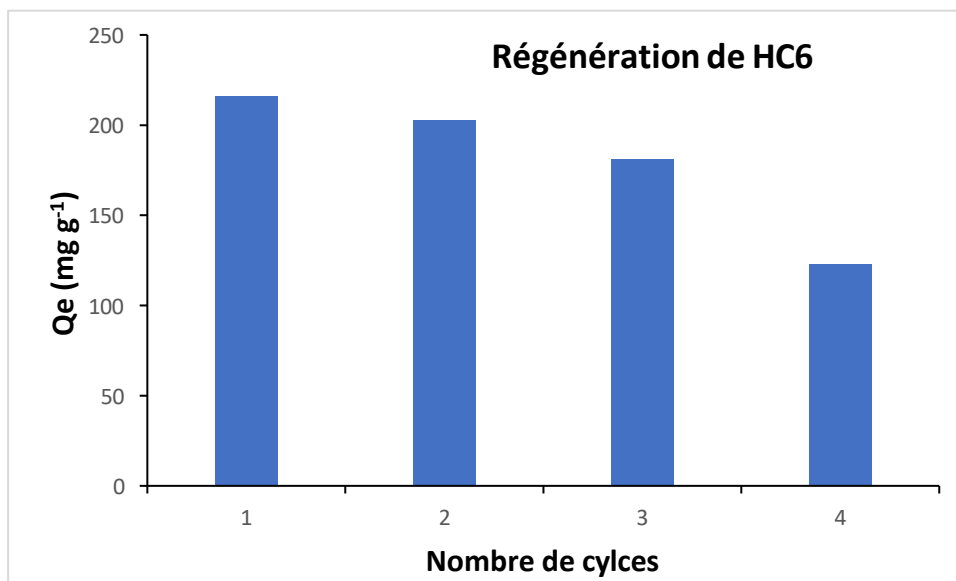


Figure II.15. Régénération de HC6 vis-à-vis de reactive black 5 par l'éthanol, à 55°C.

Au cours des trois premiers cycles, la capacité d'adsorption est restée relativement stable, passant de 215,8 mg g⁻¹ à 180,8 mg g⁻¹ au troisième cycle. En revanche, une diminution plus marquée a été observée lors du quatrième cycle, avec une capacité réduite à 122,8 mg g⁻¹. Cette baisse peut être attribuée, d'une part, à une perte de masse du matériau adsorbant au fil des expériences, et d'autre part, à l'occupation persistante de certains sites actifs par l'éthanol résiduel lors des étapes de désorption.

II.7. CONCLUSION

L'halloysite a été intercalée par CTAB, caractérisée par DRX et utilisée dans l'adsorption de reactive black 5. L'étude cinétique a montré qu'un temps de 120 min est suffisant pour atteindre l'équilibre. La modélisation cinétique montre 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 Freundlich pour H et le modèle de Temkin pour HC6. L'adsorption de RB5 par H et HC6 obéit à un processus endothermique et spontané, pour un système adsorbat-adsorbant désordonné. L'éthanol s'est révélé être le meilleur désorbant de RB5, tandis que sa mise à contribution dans le processus de régénération a permis au matériau HC6 de maintenir sa capacité d'adsorption durant trois cycles.

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] D. Uçar, B. Armagan, The removal of reactive black 5 from aqueous solutions by cotton seed shell. *Water Environ Res* 2012;84.
- [15] B.F. Nascimento, C.M.B. Araujo, A.C. Nascimento, Adsorption of Reactive Black 5 and Basic Blue 12 using biochar from gasification residues: batch tests and fixed-bed breakthrough predictions for wastewater treatment. *Bioresour Technol Rep* 2021;15.
- [16] C. Luan, Q. Karina, F.J. Bassetti, A. Lucila, Coral. Kinetic, isothermal and thermodynamic studies of Reactive Black 5 removal using rice husk ashes and powdered activated carbon. *Desalination and Water Treatment* 2024
- [17] S.Wong, N.A.Ghafar, N. Ngadi , F.A. Razni , I.M. Inuwa , R. Mat , N.A.S. Amin, Effective removal of anionic textile dyes using adsorbent synthesized from coffee waste. *Sci Rep* 2020;10.
- [18] H.N. Tran , N.P.T. Trung, E.C. Lima, J.C. Bollinger, N.D. Dat , H.P. Chao , R.S. Juang, Revisiting the calculation of thermodynamic parameters of adsorption processes from the modified equilibrium constant of the Redlich–Peterson model. *J Chem Technol Biotechnol* 2023;98.
- [19] M. Wakkal , B. Khiari , F. Zagrouba . Textile wastewater treatment by agro-industrial waste: equilibrium modelling, thermodynamics, and mass transfer mechanisms of cationic dyes adsorption onto low-cost lignocellulosic adsorbent. *J Taiwan Inst Chem Eng* 2019;96.

CONCLUSION GENERALE

L'halloysite a été modifiée par intercalation de CTAB, puis caractérisée par diffraction des rayons X (DRX) et appliquée à l'adsorption du colorant Reactive Black 5 (RB5).

L'intercalation de l'halloysite par le CTAB entraîne une expansion structurale significative, se traduisant par une augmentation de la distance basale à 26 Å, correspondant à un taux d'intercalation de 42 %. Cette augmentation nette de l'espacement basal constitue une preuve directe de l'insertion effective de l'agent intercalant au sein de l'espace interfoliaire de la structure.

Le dosage de RB5 a été réalisé par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde caractéristique de 600 nm. L'étude cinétique a révélé qu'un temps de contact de 120 minutes est suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La modélisation des données cinétiques a montré que le processus suit majoritairement le modèle du pseudo-second ordre, avec une contribution notable du modèle d'Elovich. Les isothermes d'adsorption expérimentales obtenues sont de type L, conformément à la classification de Giles, traduisant une forte affinité initiale entre l'adsorbant et le colorant. L'affinité de HC6 pour RB5 est beaucoup plus grande que celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 220,6 mg g⁻¹ et 85,8 mg g⁻¹, soit un rapport de 2,6. En d'autres termes, l'intercalation confère au matériau HC6 une fraction organique fonctionnelle, susceptible de renforcer les interactions avec le contaminant organique RB5 et de contribuer ainsi de manière significative à son adsorption. Les isothermes sont adéquatement décrites par le modèle de Freundlich pour l'échantillon H, et par le modèle de Temkin pour l'échantillon HC6, indiquant un mécanisme d'adsorption hétérogène. L'adsorption du Reactive Black 5 (RB5) sur les matériaux H et HC6 s'est révélée être un processus spontané et endothermique, caractéristique d'un système adsorbat-adsorbant présentant un certain degré de désordre thermodynamique. Par ailleurs, l'éthanol a démontré une efficacité supérieure en tant que désorbant du RB5. Son utilisation dans les cycles de régénération a permis au matériau HC6 de maintenir une capacité d'adsorption significative au cours des trois premiers cycles, témoignant de sa stabilité et de son potentiel de réutilisation.

En perspective, ce matériau nanohybride, dont l'efficacité en termes de capacité d'adsorption a été démontrée, pourrait être déployé pour le traitement de polluants présents dans les effluents industriels.