

*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*وزارة التعليم العالي و البحث العلمي*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*  
*جامعة الجبالي بونعامة خميس مليانة*  
*Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana*  
*Faculté des Sciences et de la Technologie*  
*Département des Sciences de la Matière*



*Mémoire de fin d'étude*  
*En vue de l'obtention d'un diplôme de Master en Chimie*  
*Spécialité: Chimie Pharmaceutique*

Thème :

**Elimination des colorants par  
nanotubes d'halloysite : synthèse  
bibliographique**

**Devant le jury composé de :**

Dr. Douba H Présidente

Dr. Fizir M. Encadreur

Dr. Boukhatem H. Examinatrice

**Présenté par :**

M<sup>elle</sup> Fizir Leila

M<sup>elle</sup> El bouamrani Razika

Année universitaire : **2019 / 2020**

## *Dédicace*

*Je dédie mon diplôme à la lumière qui illumine mon chemin et à la lampe qui n'éteint jamais sa lumière et qui a fait l'effort des années pour gravir les échelles du succès, mon cher père, et à qui Dieu se spécialise dans le paradis sous ses pieds et m'a inondé d'amour et de tendresse et m'a fait me sentir heureux et en sécurité c'est ma vie et toute ma vie est ma chère mère.*

*À la plus merveilleuse que je possède mes chères sœurs: Hanan, Meriem, Radhia, Souad et Imen pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral.*

*A mes chers frères : Salim et Karim pour leur appui et leur encouragement.*

*À la personne la plus précieuse de mon cœur, merci, car dans ma vie, Dieu vous a gardé pour moi : hamza.*

*À mon cher neveu Yakoub et à ma sœur fille Asinat.*

*Aux chères filles de mes beaux-parents : Feula, Nacira et Kawther.*

*A ceux avec qui le forum de la connaissance et de l'amitié m'a réuni, mes collègues, pour qui j'aurais les plus hautes expressions d'amour Razika , Ibtissem, ,Bouthaina ,Wissal , Aya , Chaïma.*

*A toute ma famille pour leur soutien tout au long de mon parcours universitaire.*

*Je souhaite que Dieu Tout-Puissant vous donne la santé et le bien-être, et que Dieu vous bénisse et aussi longtemps que vous le faites.*

*Leïla*

## *Dédicace*

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir à toi papa.*

*A maman la lumière de mes jours la source de mes efforts la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur qu'elle m'a toujours accordé en témoignage de ma reconnaissance envers sa confiance ses sacrifices et sa tendresse.*

*A mon soutien moral et source de joie et de bonheur mes chers frères à ma sœur adoré et ses enfants pour l'encouragement et l'aide qu'ils m'ont toujours accordés.*

*A mon cher binôme « LEILA » et à tous sa famille.*

*A mes copine à vie « IBTISSSEM » ET « CHAIMA » et tous mes amis au nom de l'amitié qui nous réunit et au nom souvenirs inoubliables sans oublier tout les professeurs que ce soit du primaire, du moyen, du secondaire ou de l'enseignement supérieur.*

*Razika*

## *Remerciements*

Nous tenons d'abord à remercier *Allah* le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Nous tenons à remercier notre Encadreur Madame *Fizir Meriem* Docteur à l'université de khemis Miliana, pour tous les efforts qu'elle a consentie tout au long de l'élaboration de ce modeste travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et ses aides durant toute la période du travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Je tiens également à remercier en particulier mes deux chères enseignantes de université Mkhange Benyoucef et Hamidi Moussa pour tous les efforts et leur gentillesse.

Je vous remercie de tout mon cœur, mes parents que Dieu vous bénisse dans ma vie .

Enfin, nous tenons également à remercier toutes personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*Leïla et Razika*

## ملخص

يعد الامتزاز تقنية واعدة للغاية وفعالة لإزالة الملوثات الخطرة من الماء. في هذا الصدد، اكتسبت معادن الطين أهمية قصوى بسبب أصلها الطبيعي. الأنابيب النانوية هاليلوزيت هي معادن طينية بنسبة 1:1 وهي متوفرة بكثرة في الطبيعة وقد ثبت أنها مواد متوافقة بيولوجيًا. في الأونة الأخيرة، ظهرت أنابيب هاليلوزيت كمادة مازة فعالة لمعالجة المياه. يتضح دورها الواعد في معالجة المياه من عدد كبير من دراسات الامتزاز المتعلقة بالمواد القائمة على الأنابيب النانوية هاليلوزيت بما في ذلك هذا المعدن في شكله الخام والمعدل، والتي يتم دراستها هنا. بعد وصف موجز للأصبغ، والهيكل العام والخصائص الرئيسية للهاليلوزيت، نناقش بيانات البحث المتعلقة باستخدام المواد القائمة على هاليلوزيت لإزالة ملوثات الأصباغ من الماء. علاوة على ذلك، تعتمد كفاءة عملية الامتزاز على معايير مختلفة مثل درجة حموضة المحلول، وتركيز الملوثات، ووقت التلامس، ودرجة الحرارة، وطبيعة وجرعة المادة الماصة.

**الكلمات المفتاحية:** أنابيب هاليلوزيت; الامتزاز; الأصباغ.

## Résumé

L'adsorption est une technologie très efficace pour l'élimination des polluants de l'eau. À cet égard, les minéraux argileux ont acquis une importance primordiale en raison de leur origine naturelle. L'halloysite est un minéral argileux 1:1 qui est très abondant dans la nature et s'est avéré être un matériau biocompatible. Récemment, l'halloysite est apparu comme un adsorbant innovant et efficace pour le traitement de l'eau. Son rôle prometteur dans le traitement de l'eau est mis en évidence par le grand nombre d'études d'adsorption liées aux matériaux à base d'halloysite, y compris ce minéral sous forme brute et modifiée, qui sont rassemblées ici. Après une brève description des colorants, de la structure générale et des principales caractéristiques de l'halloysite, nous discutons des données de recherche liées à l'utilisation de matériaux à base d'halloysite pour éliminer les colorants polluants de l'eau. De plus, l'efficacité du processus d'adsorption dépend de divers paramètres tels que le pH de la solution, la concentration de polluant, le temps de contact, la température, la nature et la dose d'adsorbant

**Mots clés :** Nanotubes d'halloysite; Colorants; Adsorption

## **Abstract**

Adsorption is a very promising and efficient technology for the removal of hazardous pollutants from water. In this regard, clay minerals have gained prime importance because of their natural origin. Halloysite is a 1:1 clay mineral which is highly abundant in nature and has proven to be a bio-compatible material. Recently, halloysite has emerged as an innovative and efficient adsorbent for water treatment. Its promising role in water treatment is evident from the large number of adsorption studies related to the halloysite-based materials, including this mineral in raw and modified form, which are compiled here. After a brief description of the dyes, general structure and main characteristics of halloysite, we discuss the research data related to the use of halloysite-based materials to remove dyes pollutants from water. Moreover, efficiency of adsorption process depends on various parameters like solution pH, pollutant concentration, contact time, temperature, nature and dose of adsorbent.

**Key words:** Halloysite nanotubes; Dyes; Adsorption.

## Table de Matière

### Introduction générale

Introduction générale .....	01
-----------------------------	----

### Chapitre I : Généralité sur les colorants .....02

I.1.Introduction.....	03
-----------------------	----

I.1.1.Définition.....	04
-----------------------	----

I.1.2.Classification.....	04
---------------------------	----

I.1.3. Toxicités des colorants.....	07
-------------------------------------	----

I.1.3. 1. Dangers évidents.....	07
---------------------------------	----

I.1.3.2. Dangers à long terme.....	07
------------------------------------	----

I.1.4. Technique d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées .....	09
---	----

I.2.Adsorption.....	10
---------------------	----

I.2.1.Définition.....	10
-----------------------	----

I.2.2. Les types d'adsorptions.....	10
-------------------------------------	----

I.2.2.1.physisorption.....	10
----------------------------	----

I.2.2.2.Chimisorption.....	11
----------------------------	----

I.2.3. Mécanisme d'adsorption.....	11
------------------------------------	----

I.2.4. Facteurs influençant l'adsorption.....	12
---	----

I.2.4.1. La nature d'adsorbant .....	12
--------------------------------------	----

I.2.4.2. La nature de l'adsorbat.....	12
---------------------------------------	----

I.2.4.3.Les caractéristiques physico-chimiques .....	12
--	----

I.2.5. Cinétique d'adsorption.....	15
------------------------------------	----

I.2.5.1. Cinétique du premier ordre.....	15
--	----

I.2.5.2. Cinétique du second ordre.....	16
---	----

I.2.6. Isothermes d'adsorption.....	16
-------------------------------------	----

I.2.7. Classification des isothermes d'adsorption.....	16
I.2.8. Modélisation de l'adsorption.....	17
I.2.8.1. Modèle de Langmuir.....	17
I.2.8.2. Modèle de Freundlich.....	18
<b>Chapitre II : Élimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique.....</b>	<b>20</b>
II .1. Introduction .....	21
II .2.Halloysite algérienne .....	23
II .3.Nanotubes d'halloysite: nanomatériaux tubulaires fascinant.....	23
II .4. Application des HNTs pour élimination des colorants.....	26
II .5. Mécanisme d'adsorption de HNTs.....	30
II.6.Conclusion.....	32

## **Références bibliographie**

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles et abréviation



# **Introduction générale**

## **Introduction générale**

L'eau est à l'origine de la vie sur la terre. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent sa pollution. Les rejets de l'industrie textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès de ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorant dont l'effet sur la santé public est néfaste [1].

Différents méthodes conventionnelles ont été utilisées pour éliminer les polluants à partir des eaux, les méthodes les plus populaires sont faites par la voie physicochimique. L'adsorption reste parmi les techniques les plus utilisées et facile à mettre en œuvre pour éliminer les colorants. Il existe plusieurs adsorbants, le plus connu est le charbon actif [2]. Cependant le charbon actif est considéré comme un matériau très cher mais peut être remplacé par d'autres matériaux qui ont la capacité d'adsorber des polluants organiques et inorganiques à faible cout, kaolin, bentonite , chitosan, zéolite [3]...etc.

L'Algérie est un pays qui regorge de matériaux importants qui peuvent servir l'environnement dans le domaine d'épuration des eaux usées[4]. Par exemple : nanotubes d'halloysite qui provient de l'est de l'Algérie (Guelma). Dans ce chapitre on va présenter ce matériau et leur application pour limination des colorants [5].

## **Organisation du travail**

Ce travail est donc subdivisé en deux chapitres:

- le premier chapitre rassemble les données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adapté aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption. Les facteurs influencent l'adsorption à savoir la température, la quantité d'adsorbant, la concentration d'adsorbat sont ainsi discutées.
- Le deuxième chapitre est consacré à un aperçue sur nanotubes d'halloysite et leur application pour élimination des colorants.

Enfin nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale résume les principaux résultats de cette revue.

# **Chapitre I**

## **Généralité sur les colorants**

### I.1. Introduction

Les colorants sont des substances colorées conçues pour donner une teinte à des matériaux tels que des tissus, des papiers ou tout autre matériau colorable. Cela est possible car les colorants peuvent se fixer sur tous les matériaux susceptibles de l'être [6]. Les colorants sont utilisés par l'homme depuis plus de mille ans pour diverses applications. À cette époque, les colorants étaient généralement produits à petite échelle à partir de matériaux naturellement disponibles tels que les insectes ou les plantes et sont connus sous le nom de colorants naturels. Cependant, l'inconvénient des colorants naturels était sa variété limitée ainsi que les tons sourds qui s'estompent lorsqu'ils sont exposés au soleil et au lavage [7].

Les colorants synthétiques n'ont été découverts que récemment et sa production à grande échelle a commencé en raison de l'augmentation de la demande de colorants. De nos jours, les colorants synthétiques sont devenus un ingrédient crucial largement utilisé pour donner de la couleur aux textiles, aux cosmétiques, aux plastiques et à l'impression [8]. Cela est dû au fait que les colorants sont des substances naturellement récalcitrantes et leur dégradation n'est ni facile ni possible. Les molécules de colorant synthétique sont des structures complexes ainsi que stables en raison de la présence d'auxochromes (composé de liaison soluble dans l'eau) et de chromophores (composé donnant la couleur) qu'il contient. Cette qualité de colorants complique son processus de dégradation en utilisant des méthodes simples. La raison pour laquelle les colorants sont créés de cette façon est que la couleur d'un matériau teint ne se décolore pas facilement. Ils sont fabriqués sous forme de substances organiques complexes afin de résister à la dégradation au contact de l'eau, des détergents ou de tout autre agent de lavage. Les molécules de colorant peuvent résister à la dégradation même lorsqu'elles sont exposées à des sources de chaleur extrêmes, des agents oxydants ou une forte lumière [9].

Le terme « adsorption » a été utilisé pour la première fois par Kayser en 1881 «pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [10], c'est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans un large domaine (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc). L'adsorption est un procédé de transfert de matière entre une phase liquide (ou gazeuse) chargée en composés organiques ou inorganiques (adsorbat) et une phase solide (l'adsorbant). Les interactions de surface entre l'adsorbant et l'adsorbat dépendent fortement de la nature chimique des constituants mis en

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

jeu. Les quantités adsorbées quant à elles, dépendent non seulement de la surface des matériaux, mais également de la température et la concentration [11].

### I.1.1. Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable [12]. Ce sont des composés chimiques colorés, naturels ou synthétiques sous forme organiques. On utilise ces composés pour colorer diverses matières telles que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc [13]. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [12].

### I.1.2. Classification

Les colorants sont essentiellement des composés ionisants et aromatiques ayant différentes molécules de chromophore responsables de leur couleur. Leurs structures ont des cycles aryles qui ont des systèmes d'électrons délocalisés. Ces structures seraient responsables de l'absorption du rayonnement électromagnétique dont les longueurs d'onde varient en fonction de l'énergie des nuages d'électrons. Les chromophores rendent les colorants compétents dans leur capacité à absorber le rayonnement. Les chromophores agissent en faisant des changements d'énergie dans le nuage d'électrons délocalisé du colorant. Cette altération entraîne invariablement que le composé absorbe le rayonnement dans la gamme visible de couleurs et non en dehors. **Tableau. 1** montre le type, la propriété et la nature des colorants rapportés dans la littérature [14].

Les colorants peuvent être classés de plusieurs façons; chaque classe a une chimie, une structure et un mode de liaison particuliers. Certains colorants peuvent réagir chimiquement avec les substrats en créant des liens solides au cours du processus, et d'autres peuvent être maintenus par des forces physiques. **Figure. 1** montre la classification des colorants. La classification des colorants peut être effectuée en fonction de leur synthèse, de l'utilisation des matériaux sources, de la nature de leurs chromophores respectifs et de la nature de l'excitation électronique [15].

Les industries textiles sont les principales industries qui utilisent principalement différentes classes de colorants à base de fibres. Par exemple, les colorants réactifs sont principalement utilisés pour la teinture de fibres naturelles comme la laine, le coton et la soie. Dans le cas des fibres synthétiques telles que le polyester, l'acrylique et la rayonne, les

## Memoire de master session 2020

**Tableau. I.1** Types et propriétés des colorants utilisés dans les industries pour diverses applications [14].

Nom du colorant	Type	Propriétés			
		Couleur	Formule moléculaire	Masse moléculaire(g / mol)	Maximaux d'absorption (nm)
Rouge Acide114	Azo	Poudre rouge foncé	$C_37H_{28}N_4Na_2O_{10}S_3$	830.81	514
Rouge Acide 27	Azo	Rouge foncé à violet	$C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$	604.47	520
Orange Acide 7	Azo	Orange	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	350.32	483
Orange Acide8	Azo	Rouge orange	$C_{17}H_{13}N_2NaO_4S$	364.35	490
Jaune Acide 17	Azo	Jaune	$C_{16}H_{10}Cl_2N_4Na_2O_7S_2$	551.29	400
Allura Red AC	Azo	Rouge	$C_{18}H_{14}N_2Na_2O_8S_2$	496.42	504
Rouge Acide 14	Azo	Rouge foncé	$C_{20}H_{12}N_2Na_2O_7S_2$	502.43	515
Jaune Acide 23	Azo	Jaune	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	534.37	455
Noire Acide 1	Azo	Marron foncé	$C_{22}H_{14}N_6Na_2O_9S_2$	616.49	620
Rouge Acide 73	Azo	Jaune rouge clair	$C_{22}H_{14}N_4Na_2O_7S_2$	556.48	507
Marron Acide 14	Azo	Rouge brun clair	$C_{26}H_{16}N_4Na_2O_8S_2$	622.54	465
Orange Acide10	Azo	Orange vif	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	452.37	478
Rouge Acide 186	Azo	Rouge violacé	$C_{20}H_{14}N_4O_8S_{2.2}Na$	548.46	455
Orange Acide 6	Azo	Jaune orange	$C_{12}H_9N_2NaO_5S$	316.27	387
Rouge d'alizarine S	Anthraquinone	Orange jaune	$C_{14}H_7NaO_7S$	342.26	517
Bleu Acide 80	Anthraquinone	Rouge bleu clair	$C_{32}H_{28}N_2Na_2O_8S_2$	678.68	626
Bleu Acide 25	Anthraquinone	Bleu foncé	$C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$	416.38	600
Bleu Acide 7	Triaryl-methane	Bleu	$C_{37}H_{35}N_2NaO_6S_2$	690.81	625
Bleu Acide 1	Triaryl-methane	Bleu foncé	$C_{27}H_{31}N_2NaO_6S_2$	566.67	630
Bleu Acide 9	Triaryl-methane	Violet	$C_{37}H_{42}N_4O_9S_3$	787.90	625
Jaune Acide 73	Xanthene	Jaune brillant	$C_{20}H_{10}Na_2O_5$	376.27	490
Rouge basique 46	Azo	Rouge foncé	$C_{18}H_{21}BrN_6$	401.3	530
Violet de base 3	Triaryl-methane	Bleu vif violet	$C_{25}H_{30}ClN_3$	407.98	590
Vert brillant	Triaryl-methane	Bleu vert	$C_{27}H_{33}N_2.HO_4S$	482.63	624
Bleu Basique 41	Azo	Violet foncé	$C_{20}H_{26}N_4O_6S_2/C_{21}H_{27}ClN_4O_3S$	482.57/450.98	600
Congo Rouge	Azo	Rouge	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	696.66	510
Crocein Orange G	Azo	Orange vif	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$	350.32	488
Direct Blue 160	Azo	Gris foncé		1373.0	570
Direct Rouge80	Azo	Violette	$C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$	1373.08	529
Direct Rouge 81	Azo	Rouge	$C_{29}H_{19}N_5Na_2O_8S_2$	675.6	510
Direct Rouge 23	Azo	Violette	$C_{35}H_{25}N_7Na_2O_{10}S_2$	813.73	508
Direct Jaune 27	Azo	Jaune	$C_{25}H_{20}N_4Na_2O_9S_3$	662.63	398
Direct Jaune 50	Azo	Rouge jaune clair	$C_{35}H_{24}N_6Na_4O_{13}S_4$	956.82	395
Direct Violet 17	Azo	Bleu foncé violet	$C_{38}H_{24}N_5Na_3O_{11}S_3$	891.79	546
Direct Jaune 12	Azo	Jaune foncé	$C_{30}H_{26}N_4Na_2O_8S_2$	680.66	395

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

Le violet de gentian	Triaryl-methane	Violet	$C_{25}N_3H_{30}Cl$	407.98	536
Indigo Carmine		Indigo à bleu foncé	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$	466.35	610
	Indigotine				
Janus Green B	Azo	Violet	$C_{30}H_{31}ClN_6$	511.07	544–550
Methylene Blue	Aniline	Vert foncé	$C_{16}H_{18}N_3S$	319.85	664
Methyl Orange	Azo	Orange jaune	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	327.33	460
Methyl Rouge	Azo	Rouge foncé	$C_{15}H_{15}N_3O_2$	269.30	540
Orange G	Azo	Orange	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$	452.38	495
Ponceau S	Azo	Rouge clair	$C_{22}H_{16}N_4O_{13}S_4$	672.63	514
Noir réactif 5	Azo	Noire	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	991.82	597
Rhodamine B	Azo	Violet rougeâtre	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	479.02	554
Jaune réactif 2	Azo	Jaune vif	$C_{25}H_{15}Cl_3N_9Na_3O_{10}S_3$	872.97	400
Jaune réactif 14	Azo	Jaune	$C_{20}H_{19}ClN_4Na_2O_{11}S_3$	669.0	410
Jaune réactif 17	Azo	Jaune	$C_{20}H_{20}K_2N_4O_{12}S_3$	682.79	426
Jaune réactif 145	Azo	Orange	$C_{28}H_{20}ClN_9Na_4O_{16}S_5$	1026.20	419
Rouge réactif 22	Azo	Rouge	$C_{19}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	590.51	511
Rouge réactif 15	Azo	Gros rouge	$C_{25}H_{14}ClN_7Na_4O_{13}S_4$	876.09	500
Bleu réactif 4	Anthraqui-none	Bleu foncé	$C_{23}H_{12}Cl_2N_6Na_2O_8S_2$	681.39	596
Remazol Brilliant	Blue R	Anthraqui-none Bleu-noir	$C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$	626.54	592
Orange réactif 16	Azo	Rouge	$C_{20}H_{17}N_3Na_2O_{11}S_3$	617.54	494
Rouge réactif 2	Azo	Rouge violacé	$C_{19}H_{10}Cl_2N_6Na_2O_7S_2$	615.34	538
Jaune réactif 84	Azo	Jaune	$C_{56}H_{38}Cl_2N_{14}Na_6O_{20}S_6$	918.4	420
Orange réactif 4	Azo	Orange	$C_{24}H_{13}Cl_2N_6Na_3O_{10}S_3$	781.47	490
Soudan 1 V	Azo	Brun rougeâtre	$C_{24}H_{20}N_4O$	380.44	520
Sulforhodamine-B	Azo	Rouge	$C_{27}H_{30}N_2O_7S_2$	558.67	565

colorants acides et basiques sont utilisés. Ces colorants acides et basiques sont devenus plus populaires en raison de leur grande résistance à l'humidité, de leur brillance et de leur gamme de teintes; peut également être utilisé pour les fibres naturelles comme la laine, le coton et la soie. Les colorants directs peuvent être utilisés pour colorer la rayonne, le papier, le cuir et dans une faible mesure le nylon. L'application de colorants mordants se limite à la coloration de la laine, du cuir, des fourrures et de l'aluminium anodisé. Les colorants à solvant sont utilisés pour colorer les encres, les plastiques, la cire, les matières grasses et les huiles minérales. Les colorants naturels sont principalement utilisés pour l'industrie alimentaire [14].

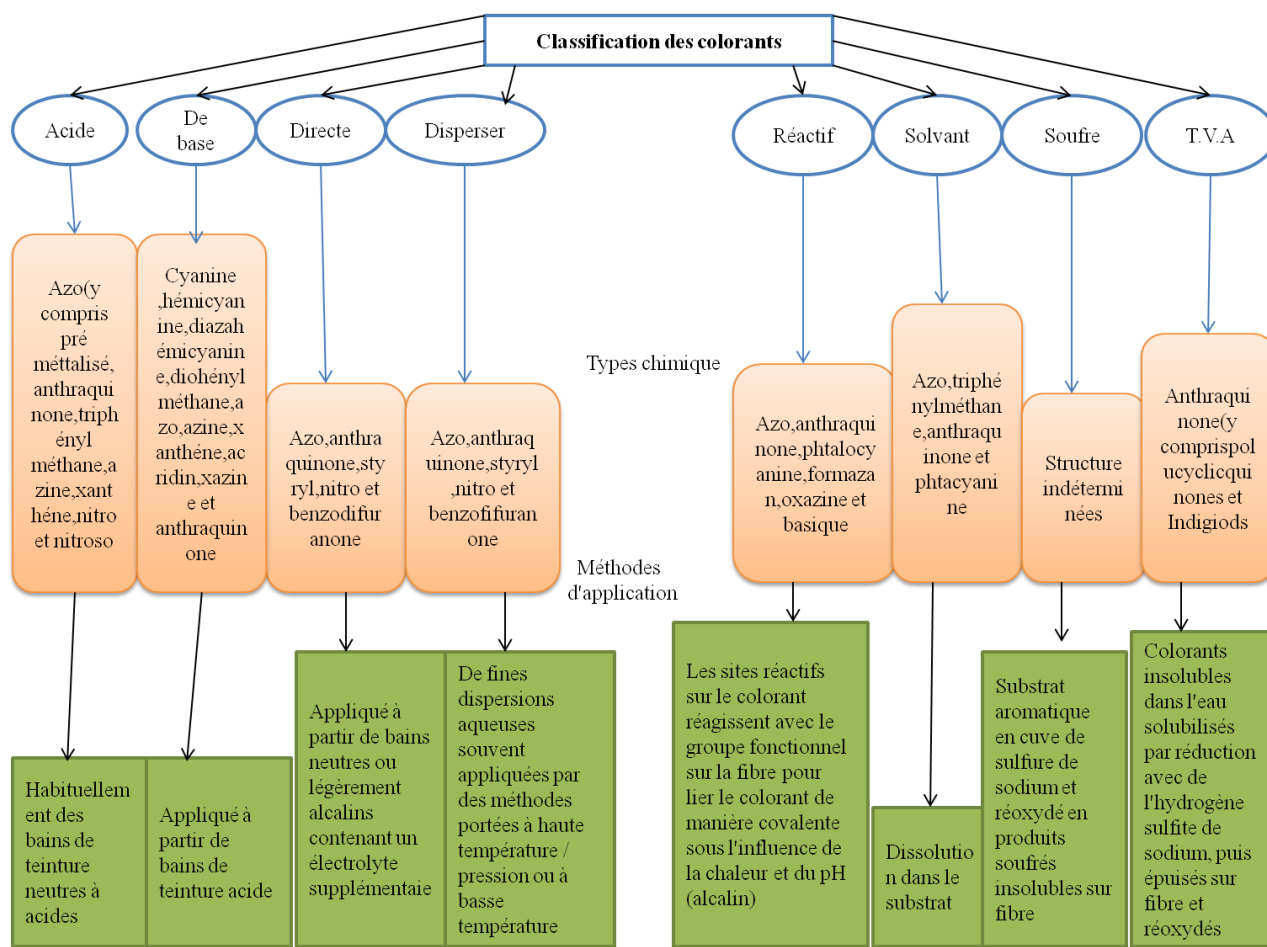


Figure I.1 - Classification, applications et méthode d'application des colorants [15].

### I.1.3. Toxicités des colorants

#### I.1.3.1. Dangers évidents

##### a. Eutrophisation

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [16].

##### b. Sous oxygénation

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu aqueux via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la



## **Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique**

consommation bactérienne d'oxygène. Manahan estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [17].

### **c. Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, une prolifération bactérienne, des odeurs pestilentielles et des colorations anormales. *Willmott et al.* ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [17].

#### **I.1.3.2. Dangers à long terme**

##### **a. Persistance**

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatique.
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.
- Les substituant halogènes augmentent la persistance des colorants plus que les groupements alkyles [18].

##### **b. Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau [19].

##### **c. Cancer**

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagène, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [20].

**d. Sous-produits de chloration**

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous-produits de chloration sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [21].

**Tableau. I.2** présente des informations sur la toxicité de certains colorants azoïques

**Tableau 1.2** Informations sur la toxicité de certains colorants azoïques couramment utilisé [8].

Nom des colorants	Toxicité et effets secondaires
Acide fuchsine	Toxicité orale aiguë et neurotoxicité.
Orange II	Cancérogénicité, toxicité pour les poissons, mutagénicité et autre toxicité environnementale
Congo Rouge	Toxicité bactérienne, toxicité des levures, toxicité des algues, toxicité des protozoaires, génotoxicité, toxicité microbienne, cancérogénicité, cytotoxicité, mutagénicité
Orange méthylique	Mutagénicité, cancérogénicité et génotoxicité.
Rhodamine 6 G	Cancérogénicité, mutagénicité, génotoxicité et dommages à l'ADN
Eosin Y	Toxicité environnementale, cancérogénicité, mutagénicité, cardiotoxicité, dommages aux acides nucléiques, toxicité microbienne, toxicité pulmonaire, toxicité cutanée, toxicité pour la reproduction,
Vert malachite	Génotoxicité, toxicité mitochondriale, toxicité chronique, dommages à l'ADN.
Bleu de méthylène	Toxicité microbienne, mutagénicité, hématotoxicité, dommages aux acides nucléiques, tératogénicité, toxicité photodynamique, toxicité pour la reproduction et effluent toxicité
Violet cristallisé	Dommages aux chromosomes, mutagénicité, génotoxicité, toxicité percutanée et toxicité orale aiguë,
Alizarine	Clastogénicité, hypersensibilité, toxicité environnementale, œstrogénicité, génotoxicité, toxicité photo-induite, mutagénicité et toxicité orale aiguë,
Auramine O	Dommages à l'ADN, mutagénicité, cytotoxicité, cancérogénicité et génotoxicité

**I.1.4. Technique d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées :**

Actuellement, de nombreuses recherches sont en cours pour trouver la méthode idéale d'élimination des colorants. Les méthodes existantes d'élimination des colorants peuvent être séparées en trois catégories, à savoir les traitements biologiques, chimiques et physiques. Bien que de nombreuses méthodes d'élimination des colorants aient fait l'objet de recherches au

## **Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique**

cours des 30 dernières années, seules plusieurs sont réellement mises en œuvre par les industries concernées de nos jours en raison des limites posées par la majorité des méthodes [22].

### **a. Le traitement chimique**

Le traitement chimique de l'effluent avec un agent de floculation est généralement la manière la plus efficace et la plus puissante d'enlever la couleur. Le processus implique l'ajout d'un agent de floculation, tel que les ions ferrique ( $Fe^{3+}$ ) ou d'aluminium ( $Al^{3+}$ ), à l'effluent.

L'oxydation chimique est une méthode plus récente de traitement d'effluent, particulièrement les effluents chimiques. Ce procédé emploie des oxydes forts tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le chlore, ou le permanganate de potassium pour forcer la dégradation même de certaines molécules organiques plus résistantes [23].

### **b. Le traitement biologique**

C'est la technique la plus utilisée dans le traitement des effluents colorés, elle a été utilisée pendant plus de 150 années. Il y a deux types de traitement biologique, l'aérobique a besoin de l'air (l'oxygène) pour que les bactéries effectuent le processus de dégradation sur la boue activée, tandis que les bactéries anaérobiques fonctionnent en absence d'air [23].

### **c. Elimination par adsorption**

La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (soit thermodynamique soit cinétique) des différents constituants gazeux ou liquides par des adsorbants grâce à des interactions spécifiques entre les surfaces des adsorbants et les molécules adsorbées [24].

## **I.2. Adsorption**

### **I.2.1. Définition**

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases non mixibles (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide), c'est un exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide. L'adsorption pouvant être exploité pour un grand

nombre d'applications, telles que : la séparation d'un mélange liquide ou gazeux, la purification, le stockage de gaz comme l'hydrogène [25].

Il peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [20].

### I.2.2. Les types d'adsorptions

Tous les procédés d'adsorption peuvent être divisés en deux types différents par le type de forces qui retiennent les solutés à la surface du solide, ainsi que :

- Adsorption physique (physisorption).
- Adsorption chimique (chimisorption) [26].

#### I.2.2.1.physisorption

L'adsorption physique s'établit très rapidement parce qu'elle ne requiert que l'énergie d'activation, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les *forces de Van der Waals* (figure I.2) et les forces dues aux interactions électrostatiques. Ce type est caractérisé par :

- L'adsorption physique est complètement réversible, permettant aussi bien au procédé d'adsorption et de désorption d'être étudiés.
- Les molécules adsorbées physiquement ne sont pas limitées à des sites spécifiques et sont libres de couvrir la surface entière [26].

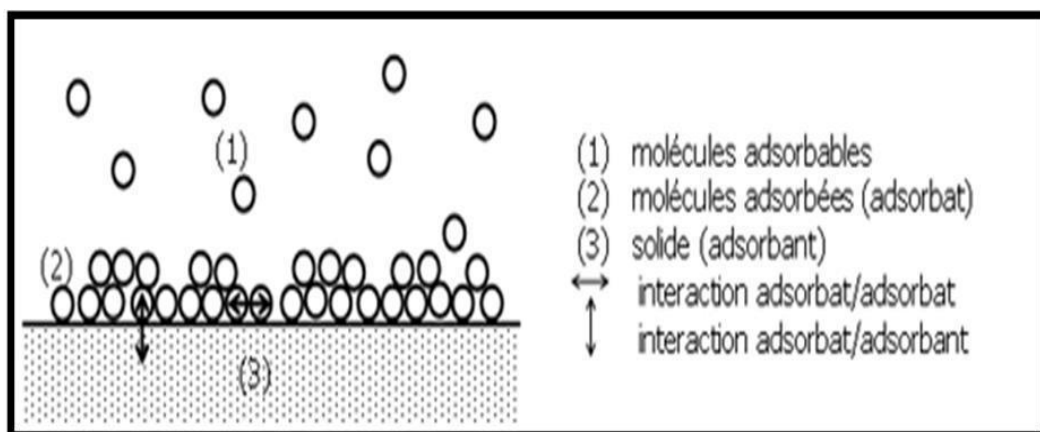


Figure I.2 Schéma de l'adsorption physique [26].

## **Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique**

### **I.2.2.2. Chimisorption**

Elle résulte d'une interaction chimique entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbat et met en jeu une importante enthalpie de l'ordre d'une centaine de kilocalories. La fixation des molécules à la surface se faisant par liaisons de valence, ou liaison ionique [27].

Il est essentiellement irréversible et lente, très spécifique, elle s'accompagne d'une forte d'énergie d'activation. se caractérise par :

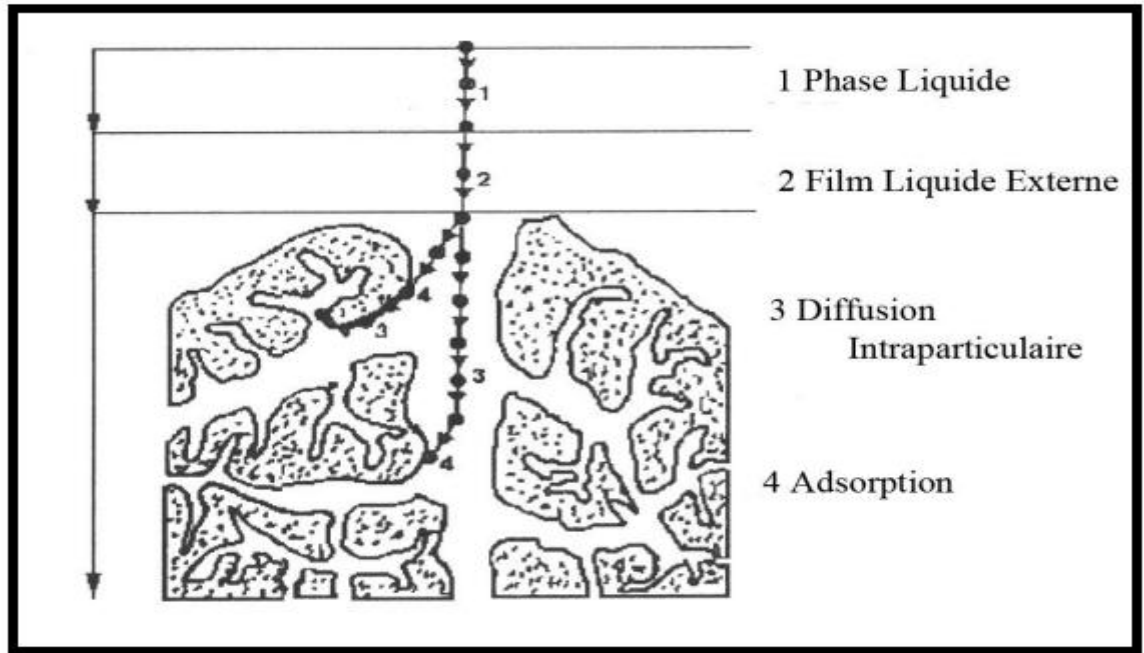
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide [24].

### **I.2.3. Mécanisme d'adsorption**

Le processus d'adsorption est l'une des étapes de transfert de matière qui s'effectue entre le fluide et le solide adsorbant. Il se produit principalement en plusieurs étapes. La figure 1.3 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

L'adsorption se produit principalement en trois étapes, intervenant chacune dans l'expression de la vitesse totale :

- 1)- diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté vers la surface des grains).
- 2)- transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 3)- réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [24].



**Figure I.3** Schéma représenté le mécanisme d'adsorption [24].

#### **I.2.4. Facteurs influençant l'adsorption**

L'adsorption dépend de plusieurs facteurs dont les quels sont :

**I.2.4.1. La nature d'adsorbant** : On peut classer les adsorbants en :

- Adsorbant apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (Exemple du charbon, du graphité, talc etc....)
- Adsorbant polaire, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixé, parmi ces adsorbants polaires, on cite les silica gel et les argiles diverses [28].

**I.2.4.2. La nature de l'adsorbat** : ceci est dû à la dimension des molécules, et au poids du groupe polaire par rapport au reste de la chaîne [29].

**I.2.4.3. Les caractéristiques physico-chimiques :**

- **Le pH :**

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Par contre, pour les composés dont le  $PK_a$  est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu [8].

## Élimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

- **La Température :**

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées selon le mécanisme d'adsorption (chimisorption ou physisorption).

L'augmentation de la température conduit, en effet, d'une part à une augmentation des vitesses (notamment pour les étapes de diffusion), mais aussi à une désorption plus importante, ce qui se traduit globalement par une diminution des capacités d'adsorption [30].

- **La Concentration :**

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires.

- Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [7].

- **La surface spécifique:**

La surface spécifique d'un solide est définie comme étant sa surface par unité de masse, elle est exprimée en ( $m^2/g$ ). L'efficacité d'adsorption est proportionnelle à la valeur de la surface spécifique. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. La surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [7]. **Tableau 1.3** décrit les cinq paramètres les plus importants affectant l'adsorption ainsi que les effets du paramètre sur l'élimination des colorants.

### **I.2.5. Cinétique d'adsorption**

L'évolution de la quantité d'adsorbât fixée sur le solide en fonction du temps décrit la cinétique du processus. La cinétique fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Les vitesses d'adsorption sont beaucoup plus faibles en phase liquide qu'en phase gazeuse.

Cette cinétique relativement lente se traduit par des délais assez importants pour atteindre l'équilibre d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion [31].

**I.2.5.1. Cinétique du premier ordre :** L'analyse la plus simple de la cinétique d'adsorption est donnée par le modèle de pseudo-premier ordre. L'équation différentielle s'exprime comme suit [32] :

$$dQ_t / dt = k_1 (Q_e - Q_t) \dots \dots \dots (I.1)$$

Où :  $Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbé en mg/g à l'équilibre et à un instant  $t$  et  $k_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La valeur de  $Q_t$  en mg/g à l'instant  $t$  est obtenue par la relation suivante :

$$Q_t = (C_0 - C_t) V / m \dots \dots \dots (I.2)$$

**Tableau I.3 :** Effet de différents paramètres sur le processus d'adsorption [22].

Paramètres	Description	Effet
<b>Dosage d'adsorbant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesurer la quantité d'adsorbant utilisée pour adsorber les particules de colorant.</li> <li>- Dépend du nombre de sites de sorption disponibles à la surface de l'adsorbant.</li> <li>- Le test peut être effectué en préparant des solutions à concentration et pH fixes, mais variant dosage d'adsorbant.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux d'adsorption plus élevé si le dosage d'adsorbant est élevé et vice versa.</li> <li>- Taux d'adsorption optimal lorsque le dosage d'adsorbant est environ 10 g / L</li> </ul>
<b>Heure du contact</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesurer la durée de mise en contact de l'adsorbant et de l'adsorbant autre.</li> <li>- Le test peut être effectué en préparant des solutions avec un dosage d'adsorbant fixe, une concentration de colorant et le pH mais en permettant un temps de contact différent entre l'adsorbant et l'adsorbant.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Si l'adsorbant est suffisamment efficace, temps optimal nécessaire pour l'élimination complète du colorant est de 3 h</li> </ul>
<b>Concentration de colorant</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesurer la quantité de colorant dissous dans l'eau.</li> <li>- L'adsorption des particules de colorant dépend des sites de liaison vacants à la surface de l'adsorbant.</li> <li>- Le test peut être effectué en préparant des solutions avec un dosage d'adsorbant fixe et un pH avec concentrations de colorant.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux d'adsorption plus élevé si la concentration de colorant est faible et vice versa.</li> <li>- Taux d'adsorption le plus élevé lorsque la concentration de colorant environ 0,1 g / L.</li> </ul>



## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

<b>pH</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mesure de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution.</li> <li>- Une solution avec un pH inférieur à 7 est considérée comme acide alors qu'une solution avec un pH supérieur à 7 est considéré comme alcalin.</li> <li>- Contrôle le degré de charges électrostatiques transmises par les molécules de colorant ionisé résultant à taux variable d'adsorption lorsque le pH est modifié.</li> <li>- Le test peut être effectué en préparant des solutions avec un dosage et un colorant d'adsorbant fixes concentration avec pH variable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible taux d'adsorption lorsque le pH est bas et vice versa.</li> <li>- Taux d'adsorption le plus élevé si le pH est d'environ 6.</li> </ul>
<b>Température</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Mesurer la température de la solution lors de l'adsorption.</li> <li>- Indique la nature de l'adsorption, qu'elle soit endothermique ou exothermique.</li> <li>- Le test peut être effectué en préparant des solutions avec un dosage d'adsorbant fixe, une concentration de colorant et pH mais en chauffant la solution à des températures variables.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Faible taux d'adsorption si la température est trop basse ou trop haute.</li> <li>- Taux d'adsorption plus élevé si la température avoisine les 30 ° C.</li> </ul>

Avec :

V: Volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (g).

C<sub>0</sub> : Concentration initiale de la solution (mg/L).

C<sub>t</sub>: Concentration résiduelle à l'instant t de la solution (mg/L).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact entre l'adsorbant et l'adsorbant est entre Q<sub>e</sub> et Q<sub>t</sub> pour les quantités adsorbées conduit à :

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \dots \dots \dots (I.3)$$

Les valeurs de k<sub>1</sub> et Q<sub>e</sub> peuvent être calculées en portant graphiquement ln (Q<sub>e</sub> - Q<sub>t</sub>) en fonction de t [33].

**I.2.5.2. Cinétique du second ordre :** La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo- second ordre et son équation différentielle s'écrit :

$$dQ_t / dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \dots \dots \dots (I.4)$$

Avec :

$k_2$ : constante de vitesse de second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de cette équation entre  $Q_e$  et  $Q_t$  pour le temps de contact adsorbant- adsorbant et la quantité adsorbée respectivement conduit à :

$$t / Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + 1 / Q_e t \dots\dots\dots (I.5)$$

La droite obtenue en portant  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  permet de déterminer  $Q_e$  et  $k_2$  [34].

### I.2.6. Isothermes d'adsorption

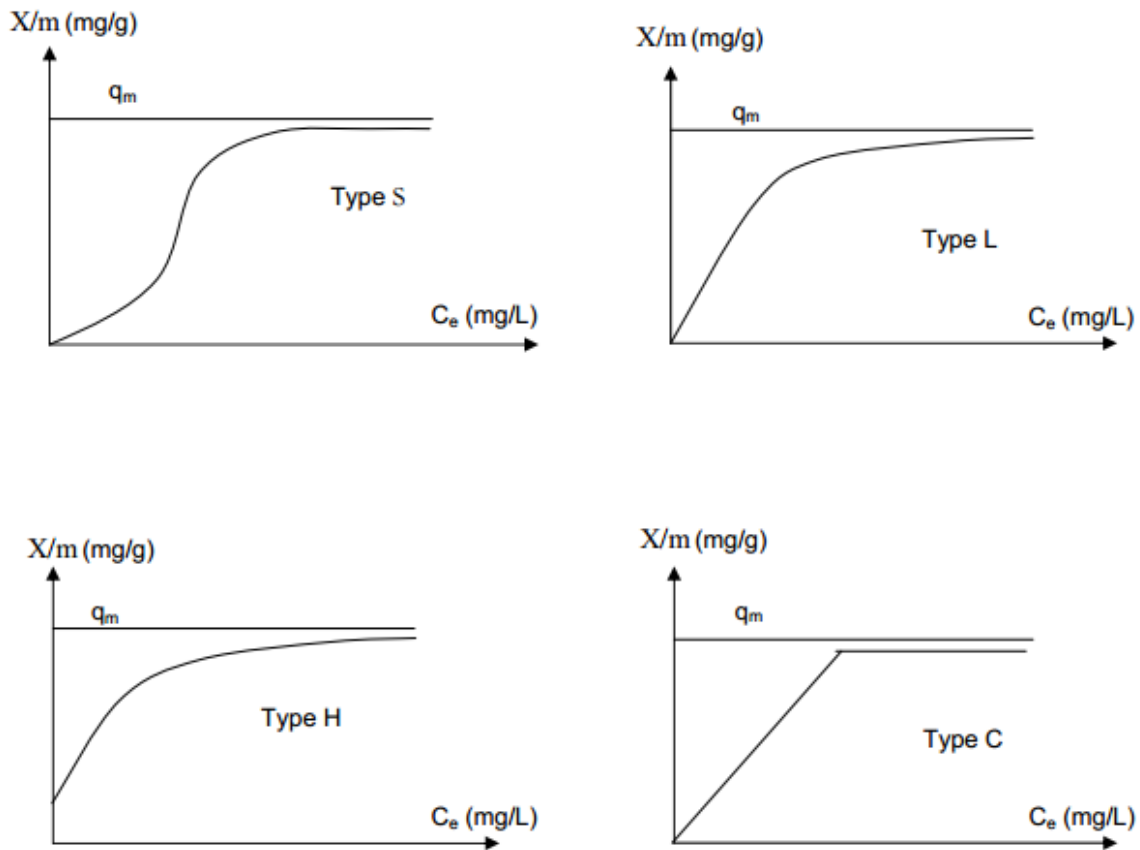
D'une façon générale, tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Cette isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité adsorbée par unité de masse et la concentration du soluté en solution. De telles courbes sont obtenues en laboratoire à température constante.

### I.2.7. Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbant-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. En quatre principales classes [35]:

- Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- Les isothermes de type L (dite Langmuir)** : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.
- Les isothermes de type H (haute affinité)** : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- Les isothermes de type C**: sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant[35, 36].

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique



**Figure I.4 :** Classes des isothermes d'adsorption [35].

### I.2.8. Modélisation de l'adsorption

#### I.2.8.1. Modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque molécule adsorbée occupe un site actif bien localisé
- Un site actif ne peut contenir qu'une et une seule particule adsorbable.
- Tous les sites sont énergétiquement équivalents.
- Il n'y a aucune interaction entre deux particules adsorbées sur des sites voisins.

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée. L'isotherme est représentée par l'équation (6).

$$Q_e = Q_m \left[ \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \right] \dots \dots \dots (I.6)$$

Avec :

$Q_m$ : capacité d'adsorption à saturation (mg/g)

$K_L$ : Energie d'adsorption ou constante de Langmuir (l/mg)

Dans le cas d'une faible quantité de soluté adsorbé, le terme  $(K_L \times C_e)$  peut être très inférieur à 1 et il est alors négligé. La relation de Langmuir se réduit alors à une relation directe entre la capacité d'adsorption et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat en phase liquide.

$$Q_e = Q_m \cdot K_L \cdot C_e \dots \dots \dots (I.6)$$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, le terme  $(K_L \times C_e)$  devient largement supérieur à 1. Cela implique que  $Q_e$  tend vers  $Q_m$ . La linéarisation de l'équation (7) conduit à l'équation (8).

$$1/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L (1/C_e) + 1/Q_m \dots \dots \dots (I.7)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente  $1/Q_m \times K_L$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m$ , ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation :  $Q_m$  et  $K_L$  [37].

### I.2.8.2. Modèle de Freundlich

En 1926 Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe, du fait de l'hétérogénéité de la surface, ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique, du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer les radicaux adsorbés. En se basant sur ces constatations [38].

L'équation de Freundlich s'écrit alors:

$$\ln Q_t = \ln K_F + 1/n \ln C_e \dots \dots \dots (I.8)$$

Avec:

$Q_t$ : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g).

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

## **Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique**

$K_F$  et  $n$ : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant déterminés expérimentalement.

Des valeurs élevées de  $K_F$  et  $n$  traduisent une forte adsorption des solutés,  $n$  a toujours une valeur supérieure à 1 est souvent voisine de deux. En portant  $\text{Log}(Q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ , on obtient une droite de pente  $(1/n)$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $\text{Log} K_F$ , d'où on tire les constantes de Freundlich  $K_F$  et  $n$  [37].

# Chapitre II

## Élimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographiques

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

### 1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, les progrès remarquables des nanosciences et de la technologie réalisés à l'échelle nanométrique ont mené à l'étude et à la construction de nanomatériaux avancés [39]. Les nanotubes (NTs) a attiré une attention considérable grâce à leurs propriétés physiques intéressantes (dimension nanométrique, forme cylindrique creuse, configuration, porosité et composition). Ces aspects définis ont permis de considérer leur utilisation en tant que blocs de construction dans de nombreuses applications pour assemblages nanostructurés, par exemple. capteurs, nanotransistors et dispositifs de stockage d'énergie [40].

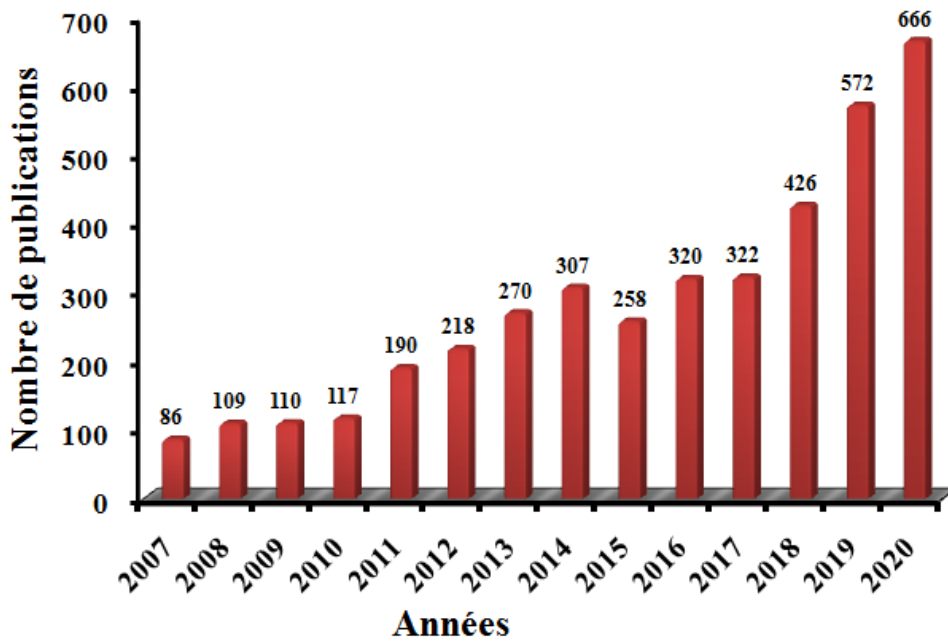
La découverte des nanotubes de carbone (CNT) en 1991 a ouvert une nouvelle perspective dans le domaine de la science et de la technologie, les inconvénients présentés face à l'utilisation des CNT ont motivé la recherche sur les structures analogiques parmi les matériaux inorganiques, principalement les NT en oxyde de métal avec un coût de synthèse plus faible et des conditions de synthèse douces [41].

Nanoargiles sont des matériaux naturels avec l'arrangement nanométrique et révèlent beaucoup de prometteurs dans plusieurs domaines. L'oxyde de silice tétraédrique et l'oxyde octaédrique d'Al, Fe ou Mg forment la structure des minéraux argileux [42]. Les nanotubes d'halloysite (HNT) ont récemment suscité un intérêt scientifique croissant grâce à leur structure tubulaire unique. L'halloysite était pour la première fois décrite par P.Berthier (1826) comme étant une argile minéral dioctahedral de type 1 :1 de la famille des kaolinites. Le nom vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1789-1875), qui l'a trouvé dans les dépôts de zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération hydrothermale de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de surface de l'écorce terrestre. Elle peut être aussi de nature sédimentaire, résultat du dépôt de kaolinites primaires dans des fosses de sable [43].

La recherche exhaustive sur la halloysite nanotubes a débuté il y a 10-20 ans. L'halloysite se présente sous trois différentes morphologies : sphérique, plate ou particulièrement enroulée. La forme tubulaire creuse est celle qui a soulevé le plus grand intérêt dans maintes applications, de diamètres interne généralement inférieurs à 100 nm , le diamètre extérieur (total) est de 20-200 nm et avec des longueurs allant d'environ 400 nanomètres à plus de 1

microns, composés de double couche d'aluminium, de silicium, d'hydrogène et oxygène et ses dimensions typiques sont à l'échelle nanométrique [44].

Récemment, les chercheurs se concentrent plus sur les applications d'halloysite comme indiqué par la hausse rapide des publications connexes. Un examen des publications ouvertes en termes d'halloysite dans les années précédentes est présenté dans la **Figure. II.1**. Elle présente un examen des publications ouvertes en termes d'halloysite au cours des années précédentes. Ces informations, recueillies sur la base d'une recherche SciFinder Scholar; illustrent évidemment l'attention croissante portée à l'halloysite, principalement au cours des 5 dernières années. Par conséquent, un nombre croissant de publications est attendu dans le futur.



**Fig. II.1** : Nombre annuel de publications scientifiques basées sur le mot halloysite au cours de la dernière décennie (analyse des données au 17 juin 2020).

Historiquement, l'halloysite était la source de la céramique dans la fabrication de produits en porcelaine, qui ont été la principale application. Actuellement, les chercheurs ont mis au point de nombreuses nouvelles applications pour cette argile durable. La libération contrôlée / prolongée de médicaments ou de molécules bioactives, d'implants médicaux [45], l'isolement des cellules cancéreuses[46], les échafaudages d'ingénierie tissulaire [47] et l'adsorption d'ions spécifiques, de pesticides, de colorants et de médicaments dans différents échantillons (eaux usées ou biomatrix) sont les domaines les plus intéressants de l'application d'HNT.



## **Élimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique**

Les principales propriétés structurales d'halloysite et leurs applications pour élimination des colorants sont décrites dans ce chapitre. Cette synthèse bibliographique donne un aperçu général sur utilisation de HNT dans la détermination analytique des colorants qui peut être très utile pour les jeunes chercheurs pour construire de nouvelles idées sur les progrès futurs dans ce domaine. Enfin, les HNT présentent des propriétés supérieures pour les applications examinées et peuvent être utilisées dans des applications réelles.

### **2. Halloysite algérienne**

La région de Djebel Debbagh située dans le nord-est de l'Algérie contient l'un des plus grands gisements de kaolin découverts jusqu'à présent en Afrique du nord [48]. Le gisement qui s'étale sur une superficie de 391 hectares consiste en un remplissage de cavité karstique par des argiles à dominance kaolinique contenant de l'halloysite. La région de Djebel Debbagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles. Ces kaolins contiennent un fort taux (entre 0,5 et 3 %) d'oxyde de manganèse ce qui confère la couleur grise à plus de 80% des kaolins du gisement. Jusqu'ici, l'halloysite algérienne a été utilisée dans l'industrie céramique, comme adsorbant de métaux lourds présents comme contaminants dans des solutions aqueuses et pour l'élimination des colorants cationiques ainsi que d'autres polluants provenant des eaux usées [49].

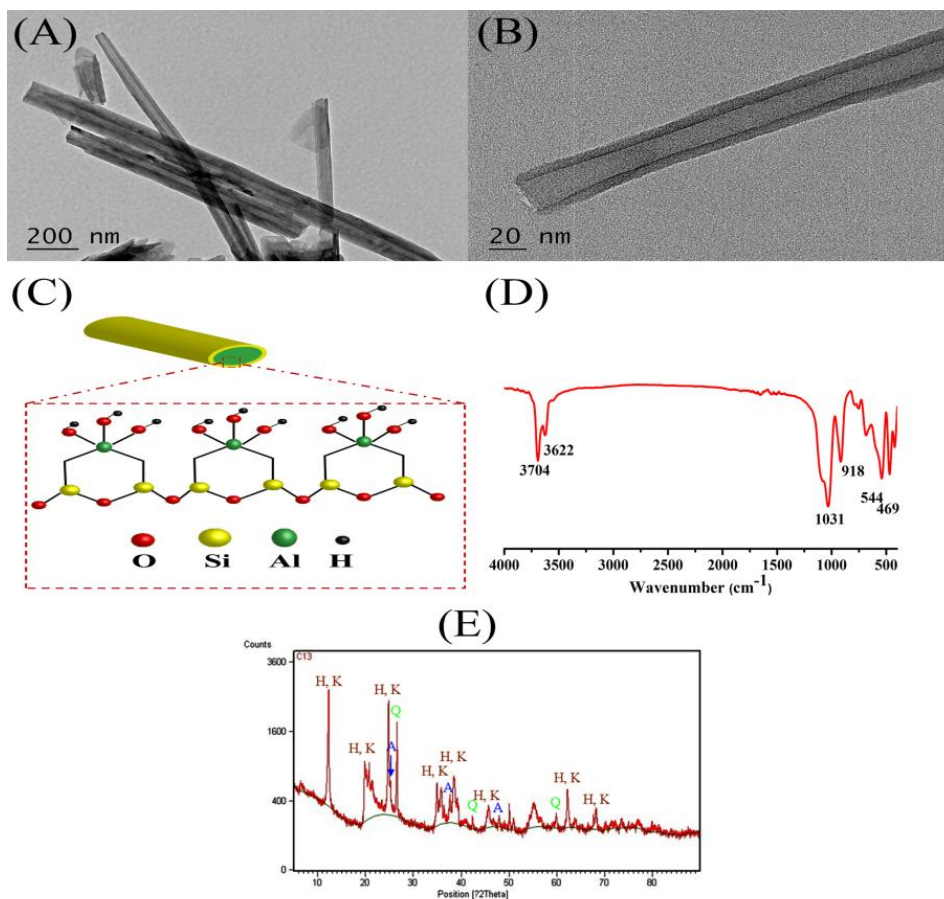
### **3. Nanotubes d'halloysite: nanomatériaux tubulaires fascinant**

L'halloysite est une argile dioctaédrique de type 1:1 du groupe kaolin à structure de l'enveloppement des couches minérales d'argile entraîné par un décalage dans les feuilles tétraédriques et octaédriques oxygénant. L'halloysite est chimiquement similaire à la kaolinite, mais les couches unitaires dans l'halloysite sont séparées par une monocouche de molécules d'eau [50], en conséquence, l'halloysite a une formule structurale de  $[Al_2(OH)_4Si_2O_5, nH_2O]$ . La forme hydratée de l'halloysite (quand  $n = 2$ ) est appelée «halloysite (10 Å)», dans laquelle une couche de molécules d'eau est présente entre les multicouches. La structure déshydratée de l'halloysite (quand  $n = 0$ ) avec un espacement de 0,7 nm est appelée «halloysite (7 Å)», et peut être obtenue par la perte des molécules d'eau intercalaires dans un environnement de chauffage [51]. Les principaux éléments chimiques constitutifs de l'halloysite sont l'aluminium (20,90%), le silicium (21,76%) et l'hydrogène (1,56%). La nature roulée de l'halloysite a été clairement mise en évidence par l'analyse TEM. Cette particule tubulaire est ouverte à extrémité (**Figure. II.2 (A, B)**).

L'halloysite pur est de couleur blanche, néanmoins dans certains cas l'halloysite est colorée en gris, grisâtre, jaune, jaunâtre.... [52]. L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles : les groupements internes (groupe hydroxyle, Al-OH) qui se situent entre les couches, à l'intérieur des nanotubes d'halloysite avec une charge positives et les groupements externes de siloxanes (Si-O-Si) qui possèdent une charge négative et situent à la surface des nanotubes [53] (**Figure. II.2(C)**). La densité de ces groupements à la surface de l'halloysite est beaucoup plus faible lorsque l'on compare avec la kaolinite et la montmorillonite[54], son utilisation dans le domaine des nanocomposites à matrice polymères, semble très prometteuse pour des propriétés de renforcement, en remplacement des nanotubes de carbone (CNTs), dont le risque toxicologique est très étudié, synthétiques et donc beaucoup plus chers. Dans de nombreux cas, l'HNT est incorporée à la matrice polymère dans laquelle, elle se disperse de façon homogène sans aucune modification chimique [55] et cela revient aux propriétés physico-chimiques que l'HNT confère, ou on peut citer:

- Matériau naturel, non toxique et biocompatible.
- Rapport d'aspect élevé, porosité élevée (volume poreux de 1,25ml /g en moyenne) et non gonflant.
- Granulométrie fine, surface spécifique élevée (de l'ordre 21-81.6 m<sup>2</sup>/g) et dispersion exceptionnelle.
- Haute capacité d'échange cationique.

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique



**Figure. II.2** (A, B) image TEM, (C) illustration schématique de la structure cristalline des HNT (D), courbe FTIR et (E) diagramme DRX de nanotubes d'halloysite naturels [56].

Les groupes de surface de HNT peuvent être confirmés par les résultats du FTIR, comme indiqué dans la **Figure. II.2(D)**. Les bandes d'environ  $3704\text{ cm}^{-1}$  et  $3622\text{ cm}^{-1}$  ont été attribuées aux vibrations d'étirement de la surface interne des groupes  $\text{Al}_2\text{-OH}$  et aux vibrations de déformation d'eau intercalaire. Les bandes autour de  $1031\text{ cm}^{-1}$  et  $918\text{ cm}^{-1}$  étaient liées aux pics caractéristiques de  $\text{Si - O - Si}$  et à la vibration de déformation des groupes hydroxyle de la surface interne des HNT. La vibration de flexion du  $\text{Si-O}$  a été observée autour de  $540\text{ cm}^{-1}$  [56].

Le spectre de diffraction de rayons X typiques de la poudre de HNT est présent dans la **Figure. II.2(E)**. La forme déshydratée ou hydratée de HNT est déterminée à partir de modèles de DRX. Le graphique pour les HNT montre les réflexions de l'espacement basal indiquant un pic net à  $12^\circ (2\theta)$ , ce qui se traduit par un espacement basal de (001) de  $7\text{ \AA}$ . L'absence de pic à  $8,8^\circ (2\theta)$  indique les absences de la forme  $10\text{ \AA}$ , signe d'une halloysite hydratée [56].

Les propriétés typiques des HNT sont résumées dans le **Tableau. II.1**.

**Tableau .II.1** : Les propriétés typiques des HNTs [57-58].

Longueur	400-1000 nm
Diamètre moyen du tube	20-200 nm
Diamètre intérieur	10-70 nm
Taille moyenne des particules en solution aqueuse	143 nm
Granulométrie en solution aqueuse	50-400 nm
Surface spécifique typique	22.1-81.6 m <sup>2</sup> /g
Espace des pores	14-47 %
Espace de lumene	10.7-39 %
Densité	2.14-2.59 g/cm <sup>3</sup>
Taille de pore moyenne	80-100 Å
Volume de pore	1.25 ml/g
capacité d'échange cationique	0.1-0.7 mol/kg
Gravité spécifique	2.53 g/cm <sup>2</sup>

## 5. Application des HNTs pour élimination des colorants

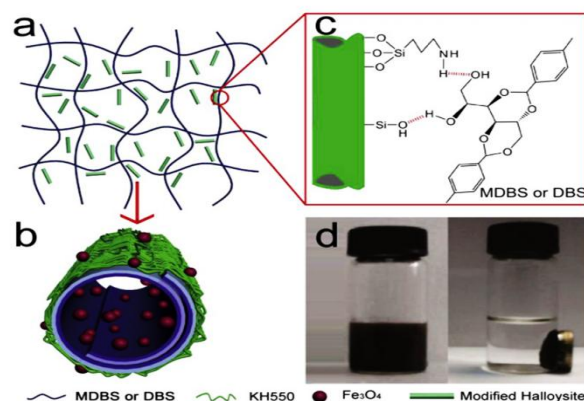
Ces dernières années, les colorants ont été largement utilisés dans les industries du textile et du papier [59]. Parce que les colorants sont dangereux pour les humains et toxiques pour les micro-organismes [60], ils peuvent provoquer simultanément la diminution des micro-organismes. De nombreuses recherches ont rapporté l'élimination des colorants de l'eau de l'environnement en utilisant divers adsorbants tels que les nanomatériaux à base de carbone [61] et les argiles [62]. Les composites dérivés de HNT ou dérivés de magnétique HNT(MHNTs) ont également montré une capacité d'extraction supérieure pour les colorants d'eaux usées contaminées par des colorants. Nanotubes d'halloysite sont capables de charger des colorants cationiques et anioniques [63]. Cela peut s'expliquer par la double nature de la surface de l'halloysite: l'extérieur est négatif et la lumen interne est positive (pH 3-8) et le piégeage des colorants dans les pores et les cavités creuses de HNTs [64]. Récemment, un grand nombre d'études sur l'élimination des colorants cationiques, neutres et anioniques d'une solution aqueuse à l'aide de HNT ont été rapportés. Le **Tableau. II.2** résume l'application de HNT-nanocomposites dans l'élimination des colorants des milieux aqueux.

## Élimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

La combinaison de la stratégie d'adsorption et de la technologie de séparation magnétique a été largement développée. Plusieurs travaux ont rapporté la synthèse de composites magnétiques HNT pour l'extraction des colorants [65]. Yanfang xie et al. Ont incorporé des nanoparticules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  à des HNT afin de préparer les composites HNT /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  par une méthode de précipitation chimique, qui a été explorée sur l'adsorption de trois colorants: bleu de méthylène (MB), rouge neutre (NR) et méthyl orange (MO). Le HNT- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnétique présentait une meilleure adsorption sur MB que sur NR [63].

Les recherches prouvent que le nanocomposite magnétique préparé était un sorbant économique et efficace et qu'il pouvait être facilement extrait de la solution aqueuse dans un champ magnétique. Pour éviter la diminution de la capacité d'adsorption après l'incorporation de nanoparticules magnétiques à la surface des HNT. Jiang Ling et al. Ont décrit un nouvel hybride ternaire halloysite/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /carbone (c'est-à-dire HNT/ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ /C) super paramagnétique, où les nanoparticules d'oxyde de fer décoraient le HNT par des réductions in situ, suivies d'un processus de carbonisation hydrothermale dans une solution de glucose pour former une couche de carbone HNT /  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  enrobé. Le nanocomposite tel que le non du composé préparé (HNTs- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) augmente la capacité d'adsorption de MB de 29,33 mg / g à 57,13 mg / g dans les mêmes conditions [66].

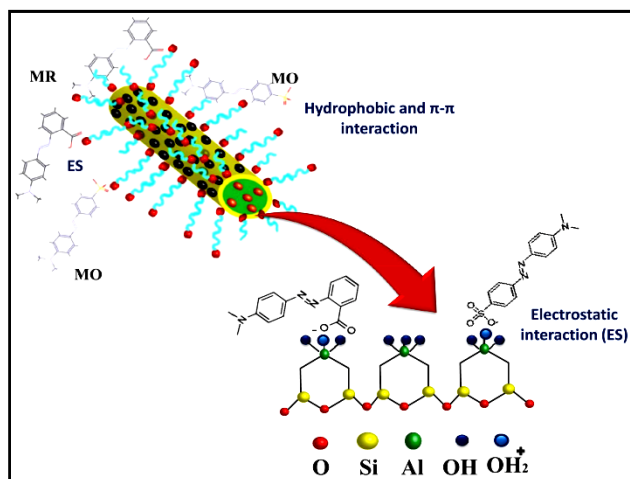
Des gels supramoléculaires ont été préparés avec une résistance mécanique améliorée (**Figure. II.3**). Le mécanisme d'adsorption est attribué par l'interaction entre les molécules de colorant et les groupes -OH du 1,3: 2,4-di-O-benzylidène-D-sorbitol (DBS), qui a abouti à l'immobilisation de la molécule de colorant dans la structure du réseau de composites de gel.



**Figure. II.3** La synthèse de gels magnétiques supramoléculaires contenant des HNT modifiés hydrophobiquement chargés de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs [67].

Les composites de gel à base d'adsorbant possèdent une aptitude au formage en raison de leur résistance mécanique et présentent des propriétés exceptionnelles pour l'extraction des colorants [67].

Fizir.M et al. ont préparés un MHNT à base d'adsorbant efficace, plus écologique et économique pour l'extraction et la détection des colorants azoïques à partir d'échantillons environnementaux (**Figure.II.4**). La formation de liquide ionique ( $C_{16}mimBr$ ) avec des hémimicelles mélangées à la surface des MHNT conduit à la préconcentration des analytes par de fortes interactions électrophobes, p-p, électrostatiques et piégeage de la lumen. L'adsorbant conçu a permis d'atteindre une capacité d'adsorption élevée avec une haute sensibilité [64].

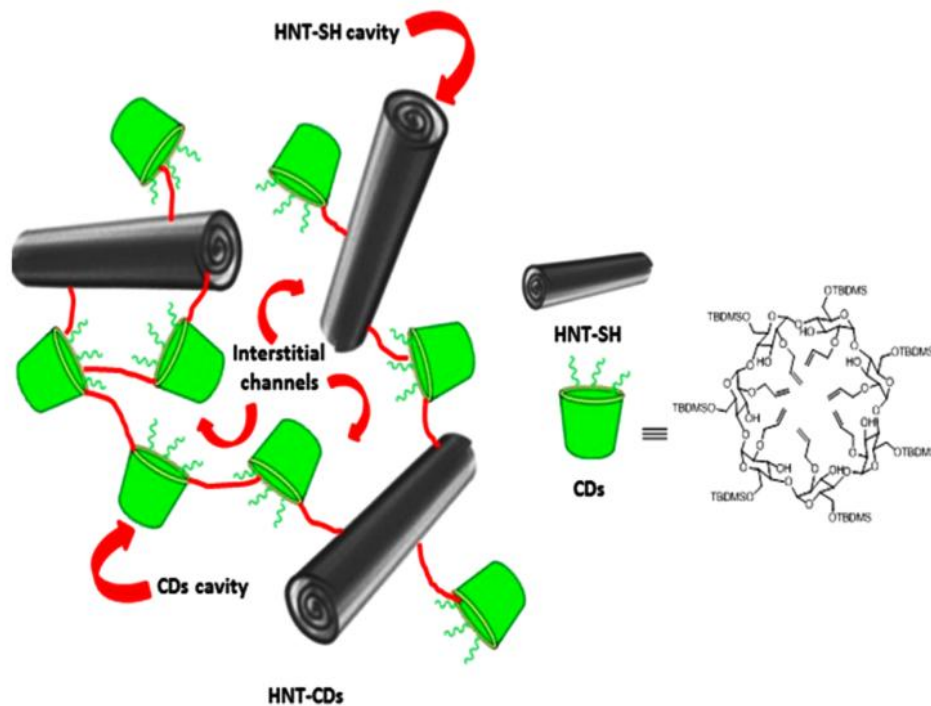


**Figure. II.4** Illustration schématique des interactions entre les MHNT @  $C_{16}mimBr$  et les deux colorants azoïques anioniques (B) [64].

Récemment, l'utilisation d'hybrides inorganiques-organiques pour former des matériaux composites a suscité un vif intérêt, car ils combinent les caractéristiques organiques et inorganiques au sein d'un composite à l'échelle moléculaire unique. Marina Massaro et al. ont décrit un nouveau type d'hybrides inorganiques et organiques à nanosponges en combinant les HNT inorganiques et les dérivés de cyclodextrine organiques (HNT-CD) avec une capacité de liaison potentiellement complémentaire et des nanocanaux supplémentaires formés par le lien croisé entre les CD et le HNT (**Figure. II.5**) [68]. La présence de cyclodextrine dans l'hybride améliore la capacité de stockage des HNT. Les données obtenues ont prouvé que les hybrides

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

HNT-CD nanosponge étaient de bons nanoadsorbants pour l'adsorption sélective des colorants cationique.



**Fig. II. 5** Cartoon representation of HNT-CDs nanosponge hybrids [68].

Divers biopolymères ont été adoptés pour concevoir des adsorbants à base de HNT destinés à la séparation des colorants du chitosane et de l'alginate de milieux aqueux, afin de renforcer la capacité d'adsorption et d'améliorer la résistance mécanique. Jindu Liu et ses collègues ont réussi à immobiliser de l'alginate (Alg) sur la surface de HNT, où une capacité de charge maximale d'environ 250 mg / g à 308 K a été atteinte pour le MB [69].

**Tableau .II.2 :** Application des HNT-nanocomposites dans l'élimination des colorants.

Adsorbants	Colorants	Conditions	Capacité d'adsorption (mg g <sup>-1</sup> )	Ref
C <sub>16</sub> mimBr/MHNTs	Methyl Orange Methyl Red	pH= 7.5	196.08 121.95	[64]
HNTs/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /poly(DA+KH550) <sup>a</sup>	Methylene Blue	110 mg/L; pH=10	714.29	
HNT-CDs	Methylene Blue	0.1-3×10 <sup>-5</sup> mol/L; pH=4.54	226	[68]
HNT@rGO	Rhodamine B	....	45.4	[70]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /HNT@rGO	Rhodamine B	1.0×10 <sup>-5</sup> M	19.39	[71]
zeolite-rGO	Methylene Blue Malachite Green	1.0 ×10 <sup>-5</sup> M	53.3 48.6	[72]
Chitosan-HNTs	Methylene Blue Malachite green	.....	100 270	[73]
Alginate-HNT	Methylene blue	200 mg/L ; pH=3-10	250	[69]
HNT/Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /C	Methylene Blue	10—70 mg/L; pH=7	57.13	[66]
C-HNTs	Methylene Blue	500 mg/L	95.7	[74]
	Methylene Blue	0.01 to 0.3 mmol/L	38.57 to 54.29	[75]
HNTs- Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Naphtol Green	1.0-50 µg /mL; pH=3	8.8	[65]
HNTs -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Methylene Blue Neutral Red	37.4 mg /L 28.9 mg/ L	18.44 13.62	[63]
HNTs -Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Methyl Violet	400 mg/L; pH=3-10	88.2	[76]
HNTs	direct Orange 34	100 mg/L; pH=2	8	[77]
HNTs	Methyl Violet	300 mg/L; pH=3–11	113.64	[78]
HNTs	Malachite Green	100 mg/L; pH=9.5	99.6	[79]
AgNPs@N-HNTs	Methylene Blue	0.0267 mmol/ L	----	[80]

<sup>a</sup> DA: Polydopamine, KH550: (3-aminopropyl) triethoxysilane.

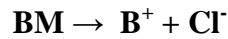
## 6. Mécanisme d'adsorption de HNTs

L'adsorption mécanisme des nanotubes de HNT est déterminée par les groupes fonctionnels qui existent à sa surface, soit les groupes Si-OH et Al-OH. Ces groupes abondants peuvent ioniser sous forme de  $\text{Si-Al-OH}_2^+ \leftarrow \text{Si-Al-OH} \rightarrow \text{Si-Al-O}^-$  [81]. Si le pH est proche de 3, la charge superficielle de HNT est positive et est devenue négativement chargée au dessus de ce

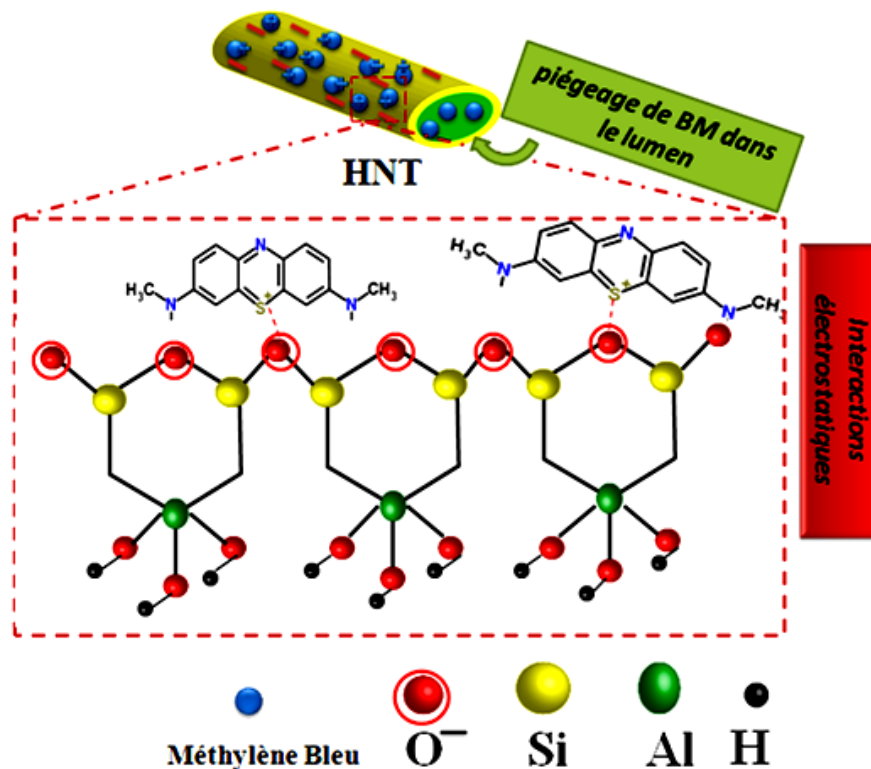


## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

pH[82]. Par exemple, Le  $P_{ka}$  de BM est 3.8, si le pH est supérieur au  $P_{K_a}$  du colorant, les molécules de  $B^+Cl^-$  (ou BM) sont dissociées en solution et il y a apparition des cations organiques (chargés positivement). Leur dissociation peut être représentée par l'équilibre suivant:



Dans un pH neutre qui égale à 7 il y a la présence des ions  $B^+$  de BM, et dans ce milieu il y a des interactions électrostatiques attractives entre la surface négative de l'adsorbant et les cations organiques de BM, ce qui augmente capacité d'adsorption de BM. Par conséquent, les interactions électrostatiques sont les interactions dominantes dans le phénomène d'adsorption de BM. Les autres mécanismes d'adsorption peuvent être le piégeage de BM dans le lumen interne de HNTs et dans les micropores de ce dernier (**Figure. II.6**).



**Figure .II.6** Mécanisme d'adsorption de BM par HNTs.

## **7. Conclusion**

Cette revue résumait la structure générale et les propriétés principales des HNT et donnait une idée générale d'études de recherche très récentes sur les nanocomposites HNT dans l'élimination des colorants par adsorption. De nombreuses applications ont été mises au jour en raison des caractéristiques motivantes et attrayantes des HNT. Les applications HNT-nanocomposites dans la détermination analytique, en particulier pour le traitement de l'eau, étaient principalement concentrées sur l'extraction des colorants dans milieux aqueux. Enfin, les HNT présentent des propriétés supérieures pour les applications examinées et peuvent être utilisées dans des applications réelles.

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

### Références

- [1] X. Dai, S. Zhang, G. Waterhouse, H. Fan, S. Ai, Recyclable polyvinyl alcohol sponge containing flower-like layered double hydroxide microspheres for efficient removal of As(V) anions and anionic dyes from water, 2018.
- [2] L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, G. Sekaran, K. Kayalvizhi, Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of m-cresol onto micro- and mesoporous carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 149 (2007) 134-143.
- [3] E. Alver, A.Ü. Metin, Anionic dye removal from aqueous solutions using modified zeolite: Adsorption kinetics and isotherm studies, *Chemical Engineering Journal*, 200 (2012) 59-67.
- [4] O. Anki, D. Ingrachen, Etudes des propriétés adsorptives d'un gel de silice produit à partir des sous-produits du kaolin, in, Université Abderrahmane Mira-Bejaia, 2018.
- [5] V.S. Joshi, V. Kumar, A.S. Rathore, Optimization of ion exchange sigmoidal gradients using hybrid models: Implementation of quality by design in analytical method development, *Journal of Chromatography A*, 1491 (2017) 145-152.
- [6] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon*, 6 (2020) e03271.
- [7] Y. Zhou, J. Lu, Y. Zhou, Y. Liu, Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: a review, *Environmental pollution*, 252 (2019) 352-365.
- [8] M.A. Islam, I. Ali, S.A. Karim, M.S.H. Firoz, A.-N. Chowdhury, D.W. Morton, M.J. Angove, Removal of dye from polluted water using novel nano manganese oxide-based materials, *Journal of Water Process Engineering*, 32 (2019) 100911.
- [9] D. Jiang, M. Chen, H. Wang, G. Zeng, D. Huang, M. Cheng, Y. Liu, W. Xue, Z. Wang, The application of different typological and structural MOFs-based materials for the dyes adsorption, *Coordination Chemistry Reviews*, 380 (2019) 471-483.
- [10] M. Capon, V. Courilleau-Haverlant, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs, Cultures et techniques*, 1993.
- [11] S. Comte, Couplage de la chromatographie gazeuse inverse à un générateur d'humidité. Etude de l'hydrophilie de surface de solides divisés et des limites de la technique, in, 2004.
- [12] H. Li, L. Yang, R. Tang, Y. Hou, Y. Yang, H. Wang, H. Han, J. Qin, Q. Li, Z. Li, Organic dyes incorporating N-functionalized pyrrole as conjugated bridge for dye-sensitized solar cells: convenient synthesis, additional withdrawing group on the  $\pi$ -bridge and the suppressed aggregation, *Dyes and Pigments*, 99 (2013) 863-870.

- [13] P. Par, L.H. Eddine, Structure électronique et propriété chimique des molécules organiques de colorants azoïque, et leur complexation métalliques: Etude DFT.
- [14] S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Recent advances based on the synergetic effect of adsorption for removal of dyes from waste water using photocatalytic process, *Journal of Environmental Sciences*, 65 (2018) 201-222.
- [15] D.V. Patil, P.B.S. Rallapalli, G.P. Dangi, R.J. Tayade, R.S. Somani, H.C. Bajaj, MIL-53 (Al): an efficient adsorbent for the removal of nitrobenzene from aqueous solutions, *Industrial & engineering chemistry research*, 50 (2011) 10516-10524.
- [16] Z. MENOUEUR, ELIMINATION DE DEUX COLORANTS DE L'INDUSTRIE TEXTILE PAR UNE ARGILE NATURELLE PURIFIEE, (2017).
- [17] C. MORO, La décontamination de quelques colorants par des argiles et des composites, in, 21-10-2018.
- [18] D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, in, 2018.
- [19] D. Brown, Effects of colorants in the aquatic environment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 13 (1987) 139-147.
- [20] H. Mansour, O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 24 (2011) 209-238.
- [21] G. El-Khamssa, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, (2013).
- [22] V. Katheresan, J. Kannedo, S.Y. Lau, Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: a review, *Journal of environmental chemical engineering*, 6 (2018) 4676-4697.
- [23] K. Hunger, *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*, John Wiley & Sons, 2007.
- [24] N. SEDIRA, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, in, University of Souk Ahras, 2013.
- [25] N. Abidi, Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers: influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, in, Université de Strasbourg, 2015.
- [26] M. TOUIL, CONTRIBUTION AUX TRAITEMENTS DES EAUX USEES PAR DES MATERIAUX NATURELS, in.

## Élimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

- [27] D. Nevskaia, A. Guerrero-Ruiz, Comparative study of the adsorption from aqueous solutions and the desorption of phenol and nonylphenol substrates on activated carbons, *Journal of colloid and interface science*, 234 (2001) 316-321.
- [28] A. Boucif, Etude de la Co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre, Mémoire de magister, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique, (2009) 10.
- [29] M. Mazouz, L. Khelaifia, Evaluation du pouvoir d'adsorption d'un charbon actif commercial, (2018).
- [30] M. Baudu, G. Guibaud, D. Raveau, P. Lafrance, Prédiction de l'adsorption de molécules organiques en solution aqueuse en fonction de quelques caractéristiques physico-chimiques de charbons actifs Prediction of Adsorption from Aqueous Phase of Organic Molecules as a Function of Some Physicochemical Characteristics of Activated Carbons, *Water Quality Research Journal*, 36 (2001) 631-657.
- [31] B. Amel, Etude de la fonctionnalisation de la surface de quelques supports adsorbants, in, 2016.
- [32] Y. Gouichich, Élimination d'un colorant acide textile par des argiles échangées aux métaux, in, 2018.
- [33] M.D.Y. Lamia, PURIFICATION ET CARACTERISATION DE L'ATTAPULGITE ALGERIENNE. APPLICATION A L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE.
- [34] A. Khoualdi, A.A. Medjani, Adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif et l'argile, (2016).
- [35] A. Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, in, Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 2003.
- [36] C. Brasquet, P. Le Cloirec, Adsorption onto activated carbon fibers: application to water and air treatments, *Carbon*, 35 (1997) 1307-1313.
- [37] A. Reffas, Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, (2010).
- [38] A. BOUNACEUR, ADSORPTION DU FER, NICKEL ET COBALT PAR LA MARNE ARGILEUSE EN SOLUTION AQUEUSE, in, 2015.
- [39] H. He, L.A. Pham-Huy, P. Dramou, D. Xiao, P. Zuo, C. Pham-Huy, Carbon nanotubes: applications in pharmacy and medicine, *Biomed Res Int*, 2013 (2013) 578290.
- [40] X. Wu, Y. Han, X. Zhang, Spirally Structured Conductive Composites for Highly Stretchable, Robust Conductors and Sensors, (2017).

- [41] R. Tenne, Recent advances in the research of inorganic nanotubes and fullerene-like nanoparticles, *Frontiers of Physics*, 9 (2013) 370-377.
- [42] Y. Lvov, W. Wang, L. Zhang, R. Fakhrullin, Halloysite Clay Nanotubes for Loading and Sustained Release of Functional Compounds, *Adv Mater*, 28 (2016) 1227-1250.
- [43] M.H. Mousa, Y. Dong, I.J. Davies, Recent advances in bionanocomposites: Preparation, properties, and applications, *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 65 (2016) 225-254.
- [44] Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Mohwald, R.R. Price, Halloysite clay nanotubes for controlled release of protective agents, *Acs Nano*, 2 (2008) 814-820.
- [45] H.Y. Liu, L. Du, Y.T. Zhao, W.Q. Tian, In Vitro Hemocompatibility and Cytotoxicity Evaluation of Halloysite Nanotubes for Biomedical Application, *Journal of Nanomaterials*, (2015) 9.
- [46] A.D. Hughes, M.R. King, Use of Naturally Occurring Halloysite Nanotubes for Enhanced Capture of Flowing Cells, *Langmuir*, 26 (2010) 12155-12164.
- [47] R.F. Fakhrullin, Y.M. Lvov, Halloysite clay nanotubes for tissue engineering, *Nanomedicine*, 11 (2016) 2243-2246.
- [48] C. Renac, F. Assassi, Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene–Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study, *Sedimentary Geology*, 217 (2009) 140-153.
- [49] K. Belkassa, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, J.-d. Comparot, A. Khelifa, Physicochemical and adsorptive properties of a heat-treated and acid-leached Algerian halloysite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 421 (2013) 26-33.
- [50] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals—a review, in, *De Gruyter*, 2005.
- [51] L. Yu, H. Wang, Y. Zhang, B. Zhang, J. Liu, Recent advances in halloysite nanotube derived composites for water treatment, *Environ. Sci.: Nano*, 3 (2016) 28-44.
- [52] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer–clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1690-1719.
- [53] A.F. Peixoto, A.C. Fernandes, C. Pereira, J. Pires, C. Freire, Physicochemical characterization of organosilylated halloysite clay nanotubes, *Microporous and Mesoporous Materials*, 219 (2016) 145-154.

## Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique

- [54] W.O. Yah, A. Takahara, Y.M. Lvov, Selective modification of halloysite lumen with octadecylphosphonic acid: new inorganic tubular micelle, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (2012) 1853-1859.
- [55] S. Deng, J. Zhang, L. Ye, J. Wu, Toughening epoxies with halloysite nanotubes, *Polymer*, 49 (2008) 5119-5127.
- [56] M. Fizir, P. Dramou, K. Zhang, C. Sun, C. Pham-Huy, H. He, Polymer grafted-magnetic halloysite nanotube for controlled and sustained release of cationic drug, *Journal of Colloid and Interface Science*, 505 (2017) 476-488.
- [57] M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou, Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite, *Progress in Polymer Science*, 39 (2014) 1498-1525.
- [58] Y. Lvov, E. Abdullayev, Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents, *Progress in Polymer Science*, 38 (2013) 1690-1719.
- [59] C. Liu, H. Liu, A. Xu, K. Tang, Y. Huang, C. Lu, In situ reduced and assembled three-dimensional graphene aerogel for efficient dye removal, *Journal of Alloys and Compounds*, 714 (2017) 522-529.
- [60] Z. Jia, Z. Li, T. Ni, S. Li, Adsorption of low-cost absorption materials based on biomass (*Cortaderia selloana* flower spikes) for dye removal: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies, *Journal of Molecular Liquids*, 229 (2017) 285-292.
- [61] L.A. da Silva, S.M. Santana Borges, P.N. Paulino, M.A. Fraga, S.T. de Oliva, S.G. Marchetti, M.d.C. Rangel, Methylene blue oxidation over iron oxide supported on activated carbon derived from peanut hulls, *Catalysis Today*, 289 (2017) 237-248.
- [62] D. Kolodynska, P. Halas, M. Franus, Z. Hubicki, Zeolite properties improvement by chitosan modification-Sorption studies, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 52 (2017) 187-196.
- [63] Y. Xie, D. Qian, D. Wu, X. Ma, Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 959-963.
- [64] W. Liu, M. Fizir, F. Hu, A. Li, X. Hui, J. Zha, H. He, Mixed hemimicelle solid-phase extraction based on magnetic halloysite nanotubes and ionic liquids for the determination and extraction of azo dyes in environmental water samples, *J Chromatogr A*, (2018).
- [65] R. Riahi-Madvaar, M.A. Taher, H. Fazelirad, Synthesis and characterization of magnetic halloysite-iron oxide nanocomposite and its application for naphthol green B removal, *Applied Clay Science*, 137 (2017) 101-106.
- [66] L. Jiang, C. Zhang, J. Wei, W. Tjiu, J. Pan, Y. Chen, T. Liu, Surface modifications of halloysite nanotubes with superparamagnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and carbonaceous layers

for efficient adsorption of dyes in water treatment, *Chemical Research in Chinese Universities*, 30 (2014) 971-977.

[67] X. Zeng, Z. Sun, H. Wang, Q. Wang, Y. Yang, Supramolecular gel composites reinforced by using halloysite nanotubes loading with in-situ formed Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and used for dye adsorption, *Composites Science and Technology*, 122 (2016) 149-154.

[68] M. Massaro, C.G. Colletti, G. Lazzara, S. Guernelli, R. Noto, S. Riela, Synthesis and Characterization of Halloysite–Cyclodextrin Nanosponges for Enhanced Dyes Adsorption, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (2017) 3346-3352.

[69] L. Liu, Y. Wan, Y. Xie, R. Zhai, B. Zhang, J. Liu, The removal of dye from aqueous solution using alginate-halloysite nanotube beads, *Chemical Engineering Journal*, 187 (2012) 210-216.

[70] Y. Liu, X. Jiang, B. Li, X. Zhang, T. Liu, X. Yan, J. Ding, Q. Cai, J. Zhang, Halloysite nanotubes@reduced graphene oxide composite for removal of dyes from water and as supercapacitors, *Journal of Materials Chemistry A*, 2 (2014) 4264-4269.

[71] C. Gao, B. Li, N. Chen, J. Ding, Q. Cai, J. Zhang, Y. Liu, Novel Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/HNT@rGO composite via a facile co-precipitation method for the removal of contaminants from aqueous system, *Rsc Advances*, 6 (2016) 49228-49235.

[72] J. Zhu, Y. Wang, J. Liu, Y. Zhang, Facile One-Pot Synthesis of Novel Spherical Zeolite–Reduced Graphene Oxide Composites for Cationic Dye Adsorption, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 53 (2014) 13711-13717.

[73] Q. Peng, M. Liu, J. Zheng, C. Zhou, Adsorption of dyes in aqueous solutions by chitosan–halloysite nanotubes composite hydrogel beads, *Microporous and Mesoporous Materials*, 201 (2015) 190-201.

[74] P. Luo, B. Zhang, Y. Zhao, J. Wang, H. Zhang, J. Liu, Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption onto chemically activated halloysite nanotubes, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 28 (2011) 800-807.

[75] Y. Du, P. Zheng, Adsorption and photodegradation of methylene blue on TiO<sub>2</sub>-halloysite adsorbents, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31 (2014) 2051-2056.

[76] J. Duan, R. Liu, T. Chen, B. Zhang, J. Liu, Halloysite nanotube-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite for removal of methyl violet from aqueous solutions, *Desalination*, 293 (2012) 46-52.

[77] I. Chaari, B. Moussi, F. Jamoussi, Interactions of the dye, C.I. direct orange 34 with natural clay, *Journal of Alloys and Compounds*, 647 (2015) 720-727.

[78] R. Liu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes, *Desalination*, 268 (2011) 111-116.



## **Elimination des colorants par nanotubes d'halloysite : synthèse bibliographique**

- [79] G. Kiani, M. Dostali, A. Rostami, A.R. Khataee, Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes, *Applied Clay Science*, (2011).
- [80] M. Zou, M. Du, H. Zhu, C. Xu, Y. Fu, Green synthesis of halloysite nanotubes supported Ag nanoparticles for photocatalytic decomposition of methylene blue, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 45 (2012) 325302.
- [81] G. Kiani, High removal capacity of silver ions from aqueous solution onto Halloysite nanotubes, *Applied Clay Science*, 90 (2014) 159-164.
- [82] S. Mellouk, S. Cherifi, M. Sassi, K. Marouf-Khelifa, A. Bengueddach, J. Schott, A. Khelifa, Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions, *Applied Clay Science*, 44 (2009) 230-236.

**Liste des tableaux:**

<b>Tableau. I.1 :</b>	Types et propriétés des colorants utilisés dans les industries pour diverses applications.....	05
<b>Tableau. I.2:</b>	des informations sur la toxicité de certains colorants azoïques couramment utilisé .....	09
<b>Tableau.I.3:</b>	Effet de différents paramètres sur le processus d'adsorption.....	15
<b>Tableau. II.1:</b>	Les propriétés typiques des HNTs.....	26
<b>Tableau. II.2 :</b>	Application des HNT-nanocomposites dans l'élimination des colorants.....	30

**Liste des figures :**

<b>Figure.I .1:</b>	Classification, applications et méthode d'application des colorants.....	07
<b>Figure.I.2:</b>	Schéma de l'adsorption physique (Joachim Krou ; 2010).....	11
<b>Figure.I.3 :</b>	Schéma représenté le mécanisme d'adsorption.....	12
<b>Figure.I.4 :</b>	Classes des isothermes d'adsorption.....	17
<b>Figure.II.1 :</b>	Nombre annuel de publications scientifiques basées sur le mot halloysite au cours de la dernière décennie (analyse des données au 17 juin 2020).....	22
<b>Figure.II.2 :</b>	(A, B) image TEM, (C) illustration schématique de la structure cristalline des HNT (D), courbe FTIR et (E) diagramme DRX de nanotubes d'halloysite naturels.....	25
<b>Figure.II.3 :</b>	La synthèse de gels magnétiques supramoléculaires contenant des HNT modifiés hydrophobiquement chargés de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> NPs .....	27
<b>Figure.II.4 :</b>	Illustration schématique des interactions entre les MHNT @ C16mimBr et les deux colorants azoïques anioniques (B).....	28
<b>Figure .II. 5</b>	Cartoon representation of HNT-CDs nanosponge hybrids. ....	29
<b>Figure .II.6</b>	Mécanisme d'adsorption de BM par HNTs.....	31

## Liste des Abréviations

<b>C<sub>16</sub>mimBr</b>	1-hexadecyl-3-methylimidazolium.
<b>Alg</b>	Alginate.
<b>Å</b>	Angström.
<b>Ag</b>	Argent.
<b>DBS</b>	Benzylidène-D-sorbitol
<b>BM</b>	Bleu de méthylène.
<b>C</b>	Concentration.
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X.
<b>MO</b>	Méthyl orange.
<b>TEM</b>	Microscopie électronique en transmission.
<b>HNTs</b>	Nanotubes d'halloysite.
<b>CNT</b>	Nanotubes de carbone.