



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
People's Democratic Republic of Algeria  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
Ministry of Higher Education and Scientific Research  
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم  
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
Faculty of Sciences and Technology  
قسم هندسة الطرائق  
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

قسم هندسة الطرائق

The Date

التاريخ :

Ref :...../U.M/F.S.T/2023

رقم..... / ج.م.ك.ع.ت//2023

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie Chimique**

**Thème**

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

Présenté par

1- MAROUF Soumia

Soutenu le 19/06/ 2023 devant le jury composé de :

Président :	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	BESSAHA Fatiha	MCA	Université de Mostaganem
Rapporteur :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-rapporteur:	AMAR Amine	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

## *Dédicaces*

Je dédie ce modeste travail à :

Celui qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté  
fait toujours les grands hommes et femmes  
« mon Papa »;

Celle qui a attendu avec patience le fruit de sa bonne éducation  
« ma Maman »;

Celle qui m'a toujours encouragée et m'a soutenue dans tous ce que  
j'entreprenais que ce soit des projets ou autres  
« ma sœur khadidja » ;

Celui qui a rempli ma vie de joie et me consolait toujours dans les  
moments difficiles avec son petit sourire  
« mon frère Salah Elddine » ;

A ceux qui m'ont encouragée et soutenue afin d'atteindre les plus  
hauts niveaux  
« ma très chère grand-mère paternelle et ma chère tante »

A la mémoire de mes grands-parents que j'aurais aimé qu'ils soient  
avec nous.

Ainsi qu'à mes oncles, mes tantes et mes cousins paternels et  
maternels des familles  
« Marouf » et « Mouaz »  
qui m'ont soutenue tout au long de mon parcours.  
A tous ceux et celles qui me sont chers.

*Soumia*

## *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 *Madame F. NEMCHI*, Professeure à l'université de Mostaganem. *Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.*

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de mémoire Monsieur **A. KHELIFA**, professeur à l'université de Mostaganem, pour la qualité de son encadrement, ses compétences, ses conseils, sa disponibilité et ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire. Ce fut un honneur pour moi de travailler sous sa direction.

Je tiens à remercier très chaleureusement Madame **K. MAROUF-KHELIFA**, Professeure à l'Université de Mostaganem, pour son aide infinie durant mon cursus universitaire.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur **M. GHELAMALLAH**, professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de présider le jury et de consacrer un peu de son temps pour évaluer ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame **F. BESSAHA**, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem, d'avoir bien voulu examiner ce travail, également pour son aide et sa gentillesse.

J'adresse mes sincères remerciements à **M. KHELIFA**, doctorant, 3ème cycle, à l'université de Mostaganem, pour son aide infinie, sa disponibilité à toute sollicitation, ses précieux conseils, sa patience, ainsi que son expérience, son temps qu'il a passé à m'informer, m'enseigner et corriger pour étoffer ce modeste travail, et ses efforts tout au long de mon séjour au laboratoire.

Je tiens à remercier mon co-encadrant **A. AMAR**, doctorant, 3ème cycle, à l'université de Mostaganem pour m'avoir montré la voie, pour son suivi quotidien et son dévouement à la bonne réussite de ce modeste mémoire.

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

<b>INTRODUCTION GENERALE</b> .....	1
<b>CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	4
I.1. INTRODUCTION.....	4
I.2. ARGILES.....	4
I.2.1. Structure des phyllo-silicates.....	4
I.2.2. Minéraux argileux.....	6
I.3. HALLOYSITE.....	9
I.3.1. Généralités.....	9
I.3.2. Modification par intercalation.....	10
I.4. ADSORPTION.....	11
I.4.1. Introduction.....	11
I.4.2. Types d'adsorption.....	12
I.4.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide.....	13
I.4.4. Différentes classes d'adsorbants.....	14
I.5. COLORANTS.....	15
I.5.1. Introduction.....	15
I.5.2. Bleu de méthylène.....	16
I.5.3. Propriétés du bleu de méthylène.....	16
I.5.4. Applications de bleu de méthylène.....	16
I.5.5. Toxicité du bleu de méthylène.....	17
I.6. BIBLIOGRAPHIE SUR L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE.....	18
I.7. CONCLUSION.....	20
<b>CHAPITRE II. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 INTERCALEE</b> .....	29
II.1. INTRODUCTION.....	29

II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION.....	29
II.3. CARACTERISATION PAR DRX.....	29
II.4. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE.....	31
II.4.1. Mode Opérateur.....	31
II.4.2. Balayage.....	33
II.4.3. Courbe d'étalonnage.....	34
II.4.4. Effet de pH.....	35
II.4.5. Cinétique d'adsorption.....	35
II.4.6. Isothermes et affinité.....	44
II.4.7. Description des isothermes.....	46
II.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	50
II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	52
II.7. DESORPTION ET REGENERATION.....	52
II.7.1. Désorption de bleu de méthylène par différents solvants.....	54
II.7.2. Régénération par le méthanol.....	55
II.8. CONCLUSION.....	56
<b>CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE A</b>	
<b>L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE.....</b>	<b>59</b>
III.1. INTRODUCTION.....	59
III.1.1. Principe.....	59
III.1.2. Terminologies.....	59
III.2. METHODOLOGIE.....	60
III.3. DIFFERENTS TYPES DE PLANS.....	60
III.4. PLAN FACTORIEL.....	61
III.4.1. Plan factoriel complet à 2 niveaux.....	61
III.4.2. Plans factoriels fractionnaires.....	62
III.5. APPLICATION DU PLAN FACTORIEL POUR L'ADSORPTION DE BM.....	63
III.5.1. Analyse statistique des résultats.....	64
III.5.2. Modélisation mathématique.....	69
III.6. CONCLUSION.....	72
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>74</b>

### INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux représente un des aspects les plus inquiétants de la dégradation du milieu naturel et donc de son équilibre [1]. Elle constitue dès lors un enjeu majeur de santé publique et de préservation de l'environnement. Parmi les sources de pollution, les colorants qui sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures de textile, papier et cuir, ainsi que dans les industries alimentaires et cosmétiques [2]. Ce sont des polluants persistants qui s'accumulent, se bioamplifient et sont transférés dans la chaîne alimentaire, ce qui a un impact toxicologique grave sur la flore et la faune aquatiques et, par la suite, sur la santé humaine. Une faible concentration (en ppm) dans une masse d'eau est responsable de l'altération du processus de photosynthèse en raison d'une moindre pénétration de la lumière du soleil et des niveaux d'oxygène dissous, ce qui a finalement un effet négatif sur le taux de production alimentaire primaire, la chaîne alimentaire et le réseau trophique [3]. Parmi les nombreux colorants recensés figure le bleu de méthylène qui est utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution se sont développées au cours de ces dernières années, parmi lesquelles les procédés de précipitation chimique, la photodégradation, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption [4]. Cette dernière est une technique très utilisée, peu onéreuse, facile à mettre en oeuvre et respectueuse de l'environnement. Elle a été appliquée non seulement en phase gazeuse mais également en phase liquide (5-10). Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa capacité à adsorber les polluants organiques [11]. Cet adsorbant a toutefois un coût élevé et reste difficile à régénérer.

La recherche de nouveaux adsorbants efficaces et moins coûteux s'avère donc indispensable. Dans cet ordre d'idées, les argiles se sont avérées une bonne alternative en raison de leur abondance, faible coût, stabilité chimique et mécanique, structure en couches et caractère respectueux de l'environnement [12]. A l'état brut, leurs propriétés adsorptives sont, toutefois, parfois insignifiantes. Différentes modifications sont disponibles pour améliorer leurs capacités sorptionnelles. L'intercalation de composés organiques est une méthode de choix car elle permet d'obtenir des nanohybrides, mélanges de phases minérales argileuses et de phases organiques susceptibles d'interagir avec des polluants organiques [13].

## Introduction générale

---

L'objectif de notre mémoire de fin d'études est d'intercaler un minéral argileux de type 1:1, une halloysite, par un composé organophosphoré, de le caractériser par diffraction des rayons X et l'appliquer à l'adsorption d'un colorant cationique, le bleu de méthylène. Une deuxième partie, dédiée à la planification des expériences, a également été réalisée en utilisant le logiciel MINITAB 18.

Notre mémoire est structuré en trois chapitres, une partie théorique et deux parties, contribution personnelle. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les minéraux argileux, le processus d'intercalation, le procédé d'adsorption et quelques notions sur les colorants. Le deuxième chapitre est une partie expérimentale regroupant les travaux réalisés au sein du laboratoire SEA2M. Il se divise en deux volets :

a- préparation de l'échantillon intercalé par le composé organophosphoré ainsi que sa caractérisation par DRX.

b- étude de l'adsorption-désorption de bleu de méthylène, laquelle est scindée en différentes rubriques : étude cinétique, équilibre d'adsorption et modélisation, étude thermodynamique, désorption et régénération.

Le troisième chapitre, contribution personnelle, est dédié à une modélisation mathématique via la planification des expériences en utilisant le logiciel Minitab 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres concentration, temps de contact et température ainsi que leur influence sur l'adsorption de bleu de méthylène.

## REFERENCES

- [1] S. Zaimeche, « contribution a l'étude de l'action d'agents polluants sur des végétaux bioindicateurs. », thèse de doctorat, facultés de sciences de la nature et de la vie département de biologie et écologie végétale, université des freres mentouri constantine, 2014-2015.
- [2] F. A. Batzias, D.K. Sidiras, Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol.*, 98 (2007) 1208-1217.
- [3] U. M. Lekhak, Ecotoxicity of synthetic dyes, in *Advances in Eco-Friendly and Sustainable Technologies for the Treatment of Textile Wastewater*, 2023, 45-67.
- [4] F. A. Batzias, D. K. Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by ph, *journal of hazardous materials*, 141 (2007) 668-679.

- [5] A. Khelifa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach, Adsorption de CO<sub>2</sub> par des zeolithes X echangees par des cations bivalents. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2001) 55-66.
- [6] 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.
- [7] A. Argoub, R. Ghezini, C. Bachir, B. Boukoussa, A. Khelifa, A. Bengueddach, P.G. Weidler, R. Hamacha, Synthesis of MIL-101@g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanocomposite for enhanced adsorption capacity towards CO<sub>2</sub>. *J. Porous Mater.* 25 (2018) 199–205.
- [8] N.E.H. Larbi, D.R. Merouani, H. Aguedal, A. Iddou, A. Khelifa, Removal of heavy metals Cd(II) and Al(III) from aqueous solutions by an eco-friendly biosorbent, *Key Eng. Mater.* 800 (2019) 181–186.
- [9] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A., Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalin. Water. Treat.* 207 (2020) 410–419.
- [10] F. Salaa, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, A. Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125226.
- [11] M. Lewoyehu, Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159 (2021) 105279.
- [12] H. Guan, Y. Zhao, 9 - Decontamination application of nanoclays in Clay Nanoparticles Properties and Applications, *Micro and Nano Technologies*, 2020, 203-224.
- [13] Y. Park, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media, *J. Colloid Interface Sci.*, 354 (2011) 292-305.

## CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I.1. INTRODUCTION

Les argiles pourraient être des matériaux adsorbants à la fois économiques et moins polluants. Ce sont des phyllosilicates à grande surface spécifique et à charge de surface. L'adsorption est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant [1].

### I.2. ARGILES

L'argile désigne un matériau naturel composé principalement de minéraux à cristallites très fines (en général inférieures à 2  $\mu\text{m}$ ). Sa formation est liée aux altérations physiques, chimiques et biologiques qui affectent les roches massives mères. La composition chimique des argiles est très semblable à la composition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz....

Les argiles sont aussi souvent associées avec la matière organique sous forme de complexes argilo-humiques. Elles sont caractérisées par une structure feuilletée (phyllosilicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). Grâce à leurs nombreuses propriétés physicochimiques telles que la grande surface spécifique, la plasticité, la capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, la faible perméabilité, elles peuvent être appliquées dans plusieurs domaines comme la fabrication de matériaux de construction, la cosmétique, la dépollution des eaux ou le stockage des déchets y compris les déchets nucléaires [2].

#### I.2.1. Structure des phyllo-silicates

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparées par des espaces interfoliaires qui peuvent être vides ou occupés par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé « unité structural » [3].

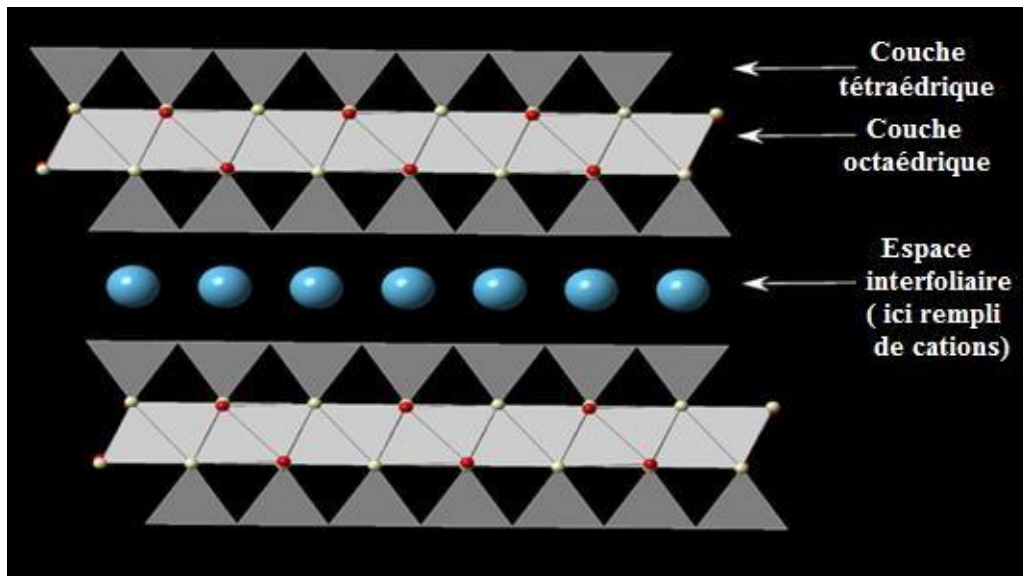


Figure I.1. Structure élémentaire de feuillet d'argile [4].

Généralement le feuillet est formé par deux types de couches:

#### I.2.1.1. Couche tétraédrique

La couche tétraédrique formée d'un tétraèdre (Figure I.2) au sommet duquel quatre ions d'oxygène ( $O^{2-}$ ) enserrent un ion de 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 une sphère de la couche contiguë d'oxygène. L'épaisseur de la couche tétraédrique est de 4,6 Å [5].

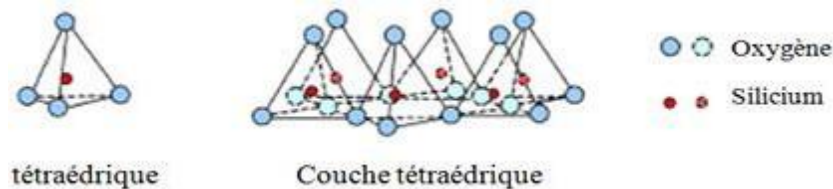


Figure I.2. Éléments structuraux des tétraèdres [6].

#### I.2.1.2. Couche octaédrique

La couche octaédrique formée d'un octaèdre (Figure I.3) 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 la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [5].

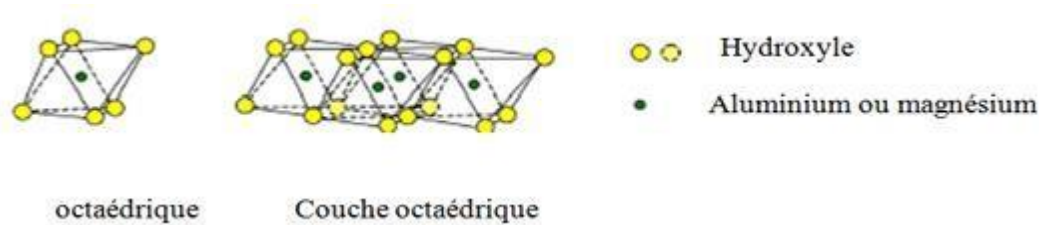
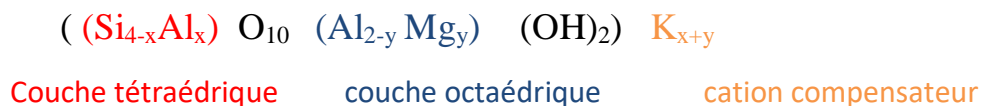


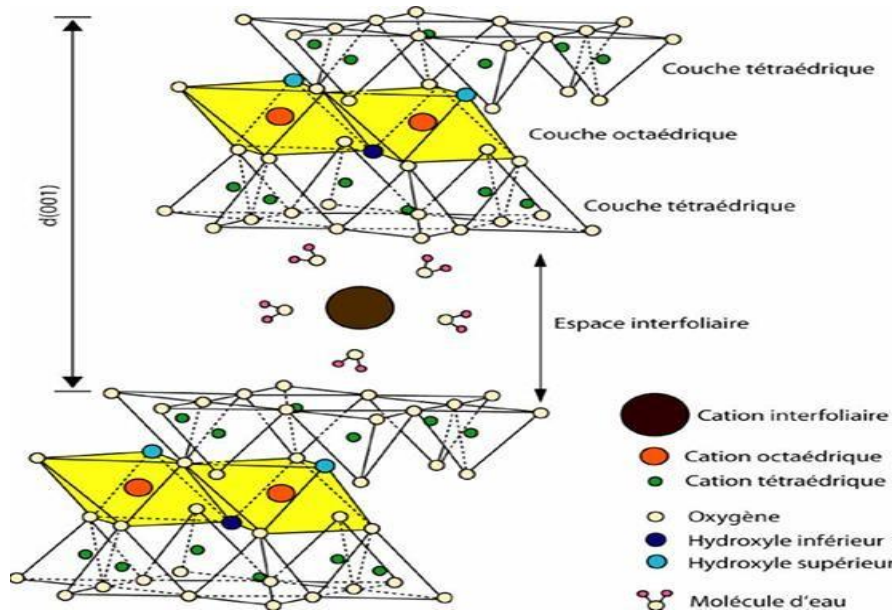
Figure I.3. Eléments structuraux des octaèdres [6].

### I.2.2. Minéraux argileux

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  [7]. Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$ . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois, de la couche octaédrique, sont occupées par  $Al^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand les trois cavités octaédriques sont occupées par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Des substitutions isomorphiques existent dans les couches tétraédrique ( $Si^{4+}$   $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ) et/ou octaédrique ( $Al^{3+}$   $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charges qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs [8, 9].

Une formule générale ressort malgré des compositions différentes [3] :





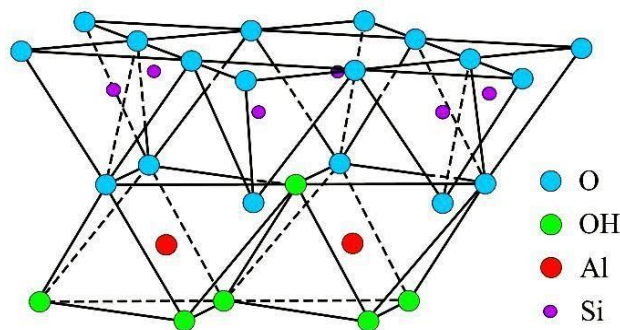
**Figure I.4.** Représentation des structures des couches tétraédriques et octaédrique [10].

### I.2.2.1. Types des minéraux argileux

La classification des minéraux et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural. D'après la structure des feuillets, on peut classer les minéraux argileux en quatre principales familles.

#### - Minéraux argileux de type 1:1 dit TO

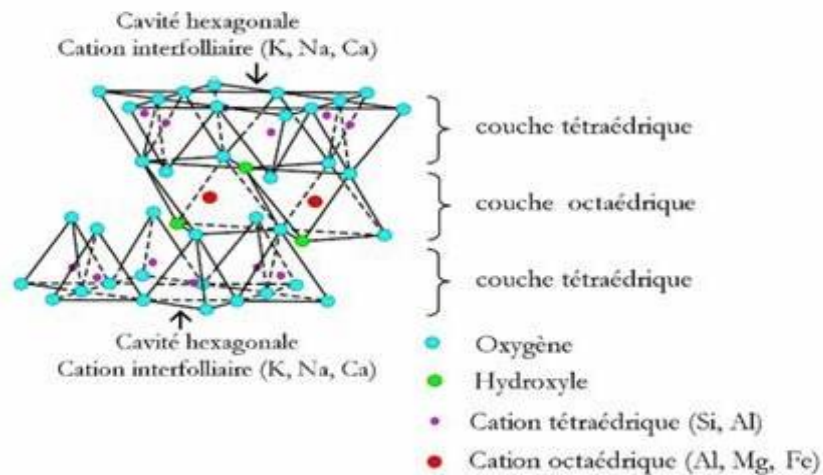
Ces derniers sont une succession de couches tétraédriques et octaédriques. Ce type de minéraux argileux est caractérisé par une distance basale de  $7 \text{ \AA}$  et la kaolinite est le modèle parfait pour le décrire.



**Figure I.5.** Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1.

- Minéraux argileux de type 2:1 dit TOT

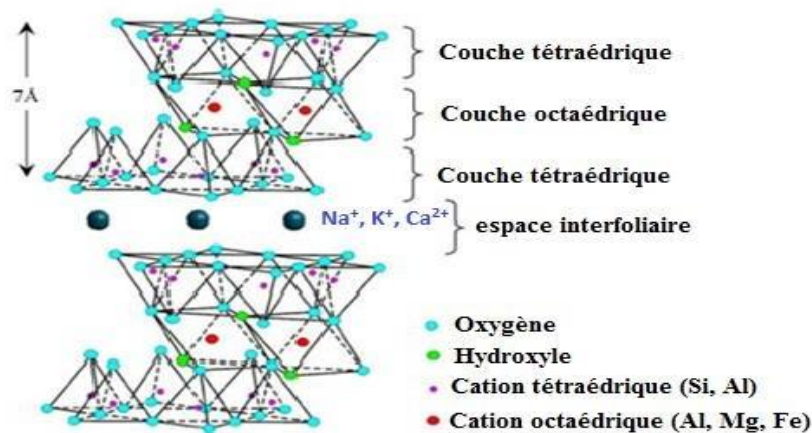
Ce type d'argiles est composé de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, pour une épaisseur totale variable de 9 Å à 15 Å. Parmi les plus cités dans cette catégorie on peut voir : les illites ( $d=10$  Å), les vermiculites ( $d=12$  Å) et les smectites ( $d=14$  Å).



**Figure I.6.** Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1 [11].

- Minéraux argileux de type 2:1:1 dit TOTO

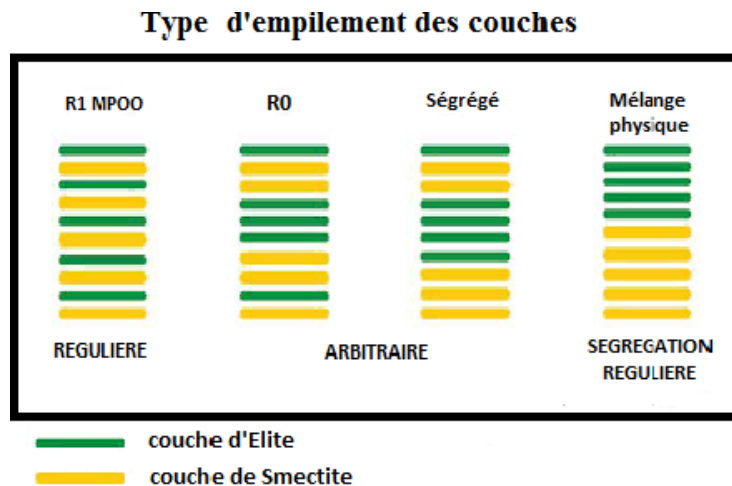
Cette famille de phyllosilicate est caractérisée par la présence d'un feuillet de type 2:1 et une couche d'octaèdres additionnelle, emprisonnée dans l'espace interfoliaire. On peut prendre comme exemple le chlorite ( $d=14$  Å)



**Figure I.7.** Représentation des minéraux argileux de type 2:1:1 [12]

- Minéraux interstratifiés

Les similitudes dimensionnelles, à micro échelle, des différents minéraux, permettent l'interstratification de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus fréquents, citons : illite-smectite, entre minéraux T-O-T, mais aussi interstratifiés entre minéraux T-O-T et minéraux TO, tel que smectite-kaolinite. Ces interstratifiés peuvent présenter tous les degrés d'ordre, entre distribution parfaitement régulière et distribution totalement aléatoire des différents types de feuillets [13]. Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de feuillet de minéraux argileux élémentaires de nature différente, en proportion variées. Dans ce cas l'empilement des différents types de feuillet se fait selon des séquences répétitives (exemple : A-B-A-B-A-B). Un interstratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des différents types de feuillets est aléatoire, c'est-à-dire si aucune séquence répétitive ne se dessine [14].



**Figure I.8.** Différentes possibilités d'empilement des feuillets pour un interstratifié illite/smectite 50/50 [15].

### I.3. HALLOYSITE

#### I.3.1. Généralités

L'halloysite est un dioctaèdre 1:1 du groupe du kaolin. Elle est formée de deux couches, une couche tétraédrique [ $\text{SiO}_4$ ] partageant les sommets et une couche octaédrique partageant les bords [ $\text{AlO}_6$ ]. Chacune d'elles est séparée par une monocouche de molécules d'eau. La présence

de ces molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction des interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents permettant leur enroulement en tubes [16].

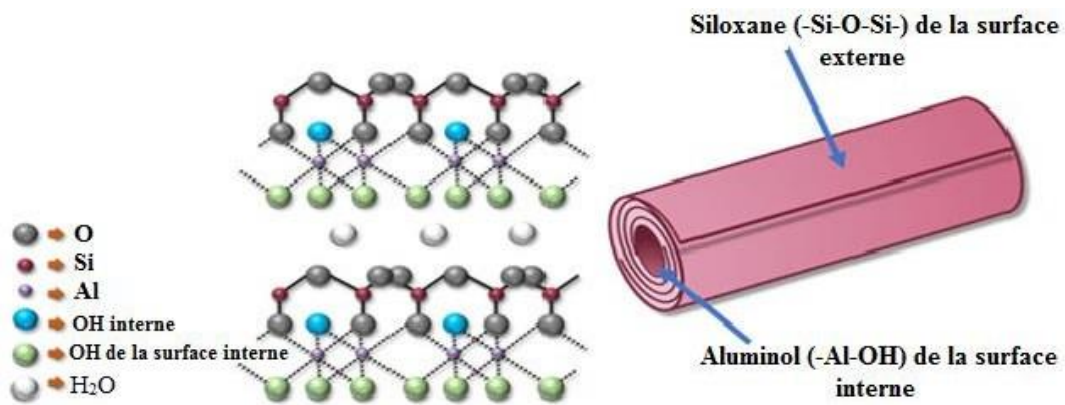


Figure I.9. Structure of halloysite nanotube [17].

La formule empirique de l'halloysite peut être exprimée sous la forme  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ , où n est égale à 2 pour l'halloysite-(7 Å) et n égale à 4 pour l'halloysite-(10 Å) [18].

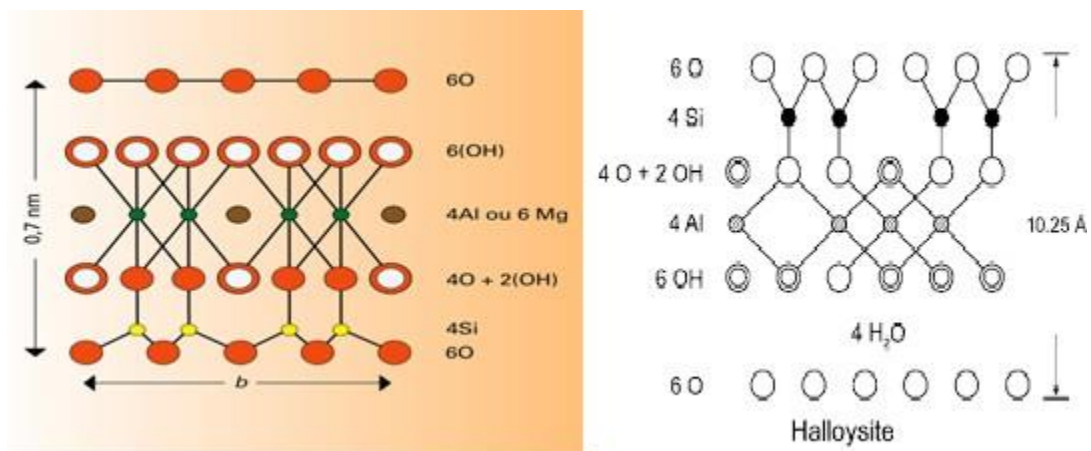


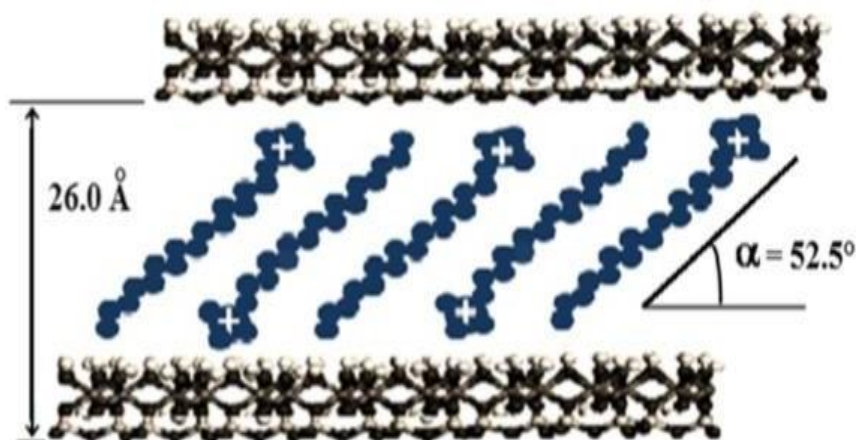
Figure I.10. Structure de l'halloysite.

### I.3.2. Modification par intercalation

La plupart des études qui ont concerné la kaolinite ont porté sur la modification de sa surface ainsi que son intercalation. L'intercalation est un processus réversible qui permet à une espèce invitée, molécule ou ion, de se loger au sein de la structure. Au cours de l'intercalation, les

caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées. Le processus est fortement dépendant des coefficients de diffusion des espèces à intercaler.

La littérature scientifique rapporte différents exemples de molécules relatives à l'intercalation de kaolinite tels que: les amines [19], amides [20], les solvants, le diméthylsulfoxyde (DMSO) [21]. Des ions organiques, tels que l'actétate de potassium et le chlorure d'éthylpyridinium [22]. Parmi les molécules s'intercalant dans la kaolinite les composés à moment dipolaire élevé tels que le diméthylsulfoxyde (DMSO) ou la pyridine-N-oxyde, les sels d'ammonium, de potassium, de rubidium et de césium, des acides gras à courtes chaînes carbonées (acétate, propionate...). A titre d'illustration, nous avons représenté le schéma d'une halloysite intercalée par HDTMA [23].



**Figure I.11.** Intercalation de HDTMA dans une halloysite [23].

## I.4. ADSORPTION

### I.4.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface, à distinguer de l'absorption. L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentrations à l'interface de deux phases non miscibles, l'adsorption physique, impliquant seulement de faibles forces intermoléculaires et la chimisorption, qui implique essentiellement la formation d'une liaison chimique entre la molécule de l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'adsorption en tant que processus de séparation consiste en une interaction fluide–solide, c'est-à-dire des molécules d'un soluté en phase fluide, 'adsorbat', et la phase solide poreuse,

'adsorbant'. Les performances d'adsorption sont fortement influencées par le transfert de masse des espèces entre la solution et la surface de l'adsorbant et la vitesse de réaction d'adsorption. Par conséquent, l'adsorption peut être considérée comme un processus de réaction d'équilibre-diffusion.

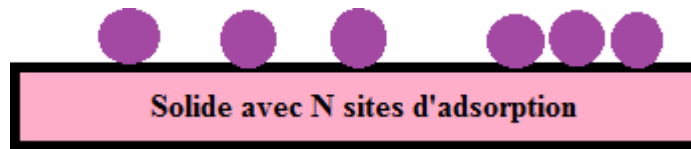


Figure I.12. Modèle d'adsorption en monocouche



Figure I.13. Modèle d'adsorption en multicouches [24].

#### I.4.2. Types d'adsorption

On distingue deux types d'adsorption suivant la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées :

##### I.4.2.1. Adsorption physique (Physisorption)

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbé dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se caractérise par la rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide, une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé, une réversibilité (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température), possibilité de multicouches (les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches) et chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mole [25].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide et est favorisé par un abaissement de la température [26].

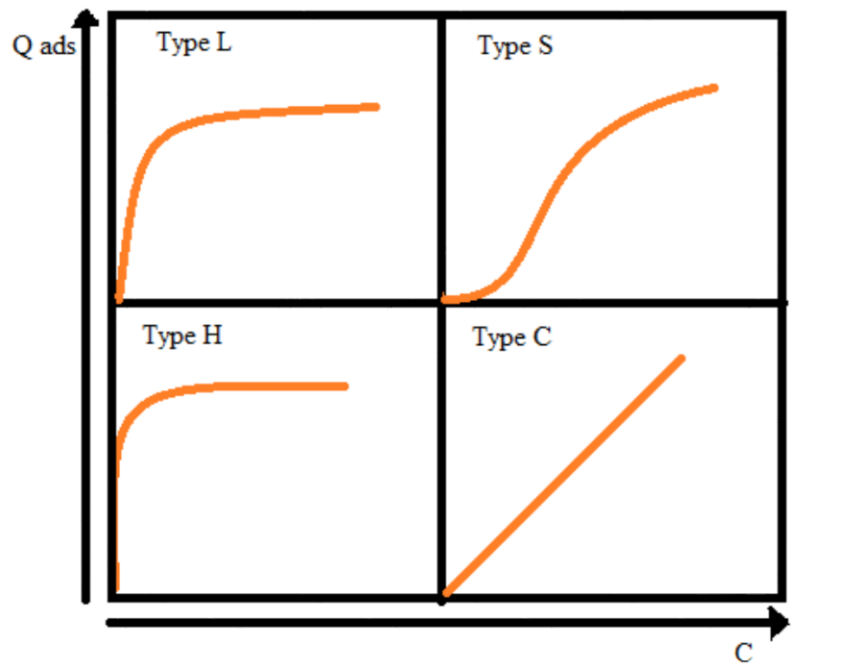
#### I.4.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons. Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par un équilibre lent à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide, une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température, une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), soit environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique et une spécificité marquée, dans le sens qu'un adsorbat déterminé se fixe sur certains adsorbants [27].

#### I.4.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide

Giles et al. ont proposé une classification générale des isothermes d'adsorption liquide, selon 4 types (figure. I.14) qui sont :



**Figure I.14.** Les quatre principaux types d'isothermes (d'après Giles et al.).

- la forme H, dite de « haute affinité » ;
- la forme L, dite de « Langmuir » ;

- la forme C, dite de « partition constante » ;
- la forme S, dite « sigmoïdale ».

• **Type S** : Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

• **Type L** : Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

• **Type H** : Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

• **Type C** : Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

### I.4.4. Différentes classes d'adsorbants

L'efficacité d'élimination dépend fortement du choix des paramètres opérationnels tels que la concentration initiale de l'adsorbat et le dosage de l'adsorbant [28,29]. Les adsorbants ont été classés comme suit :

**Classe A** - Biosorbants : les biosorbants sont une classe d'adsorbants dérivés de la biomasse et d'autres biomatériaux qui ne subissent pas de dégradation ou décomposition thermo-chimique, avant d'être utilisés. La principale caractéristique des biosorbants est qu'ils conservent la composition originale du biomatériau source.

**Classe B** - Charbon actif : le charbon actif (CA) est un matériau carboné très poreux produit par la carbonisation et l'activation de la biomasse [30]. Il peut être activé chimiquement par des acides, des alcalis et des sels ou activé physiquement par de la vapeur ou du CO<sub>2</sub>.

**Classe C** – Biochar : le biochar est le résidu du traitement thermo-chimique de la biomasse tel que pyrolyse [31,32], la gazéification à l'air [33,34], la gazéification à la vapeur [35]. Le charbon est appelé "biochar" car la matière première des processus est la biomasse [36].

**Classe D** - Argiles et minéraux : les argiles et leurs minéraux sont des matériaux terrestres naturels dont les particules sont de petites tailles et dont la structure en couches poreuses présente une grande surface [37]. Cela permet de fortes interactions physiques et chimiques avec les espèces dissoutes telles que le bleu de méthylène en milieux aqueux [38].

**Classe E** - Polymères et résines : les polymères sont des substances comportant de longues chaînes répétées d'une unité chimique spécifique (appelée monomère) [39]. Ils peuvent provenir soit de la nature ou synthétiques. En raison de leur facilité de manipulation par modification chimique, les polymères permettent d'obtenir un large éventail de propriétés chimiques et physiques [40]. Les polymères naturels et synthétiques ont été utilisés comme adsorbants.

**Classe F** - Nanoparticules : les nanoparticules sont une classe de matériaux dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm [41]. En raison de leur très petite taille, elles possèdent de grandes surfaces [42]. Les matériaux présentant une grande surface seront toujours privilégiés pour les applications adsorptives car l'adsorption est un phénomène de surface.

**Classe G** - Adsorbants composites : récemment, les chercheurs ont de plus en plus étudié les moyens de fusionner différentes classes d'adsorbants afin d'obtenir de meilleures performances, une affinité accrue pour un adsorbat spécifique ou à d'autres fins. On parle alors d'adsorbants composites. Un composite est un matériau contenant deux ou plusieurs composants chimiquement et/ou physiquement dissemblables combinés pour posséder des propriétés ou des caractéristiques uniques pour une application spécifique [43,44]. Sur cette base, une classe unique a été attribuée à ces types d'adsorbants dans l'analyse.

La littérature a été analysée sur la base de ces classes. Les performances de chaque classe d'adsorbant ont été examinées séparément, puis des comparaisons ont été faites entre les différentes classes d'adsorbants pour aider à tirer des conclusions importantes.

## **I.5. COLORANTS**

### **I.5.1. Introduction**

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [45].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à transformer de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion. Ces rayonnements lumineux sont adsorbés par certains groupes d'atomes non saturés appelés « chromophores », dans le spectre visible (de 400 à 750 nm).

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

### I.5.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phénazathionium chlorure, de formule brute:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (Figure I.15).

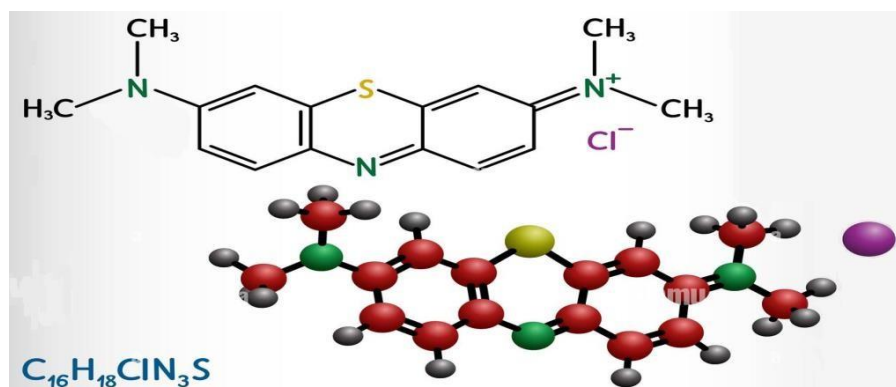


Figure I.15. Structure chimique du bleu de méthylène.

### I.5.3. Propriétés du bleu de méthylène

Tableau I.1. Propriétés du bleu de mythélène.

diffusivité moléculaire (Dmol)	pKa	solubilité dans l'eau	point de fusion (Tm)	masse molaire
4,7 106 (cm <sup>2</sup> /s) à 25 °C [46].	3,8 [47,48].	43,6 g/L à 25 °C [49].	100 et 110 °C [50].	319,852 g/mol.

### I.5.4. Applications de bleu de méthylène

- Il sert d'indicateur coloré redox : sa forme oxydée est bleue, tandis que sa forme réduite est incolore, Il est employé comme colorant, c'est un colorant cationique (basique) [51].
- Le BM a été principalement utilisée en médecine humaine et vétérinaire pour plusieurs procédures diagnostiques et thérapeutiques [52].

- Le colorant BM est utilisé pour le traitement photodynamique du cancer [53].
- Le colorant BM a de nombreuses applications potentielles dans les secteurs du textile, des produits pharmaceutiques, du papier, de la teinture, de l'impression, de la peinture, de la médecine et de l'alimentation [54,55]. C'est le colorant le plus courant dans l'industrie textile [56].

### I.5.5. Toxicité du bleu de méthylène

- Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament [57], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [58].
- Il provoque également des nausées, des diarrhées, des vomissements, des cyanoses, des chocs, gastrite, la jaunisse, la méthémoglobinémie, la nécrose des tissus et l'accélération du rythme cardiaque, provoquant la mort des cellules prématurées dans les tissus. La mort de cellules prématurées dans les tissus et des irritations de la peau et des yeux [59,60]. Les contacts de BM avec la peau peuvent provoquer des rougeurs et des démangeaisons [61].
- L'exposition aigue à ce produit causera :
  - - Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [62];
  - - Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [62] et augmentation de la fréquence cardiaque [63];
  - - Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [62], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [64].
- La toxicité du bleu de méthylène envers les milieux aquatiques et plus précisément les algues et les petits crustacés.

**I.6. BIBLIOGRAPHIE SUR L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE**

**Tableau I.2.** Performance d'adsorption de BM par des adsorbants de classe A.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>Biosorbant de glycérol</b>	100	1050	7,0	25,0	Expérience	21,00	[65]
<b>Déchets organiques agroalimentaires</b>	100	285,0	10	25,0	Expérience	471,9	[66]
<b>Coque de Lathyrus sativus + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	98,7	104,3	6,0	30,0	Langmuir	23,97	[67]
<b>Huile de coque de thé</b>	84,0	85,70	6,5	25,0	Langmuir	0,778	[68]

**Tableau I.3.** Performance d'adsorption de MB par des adsorbants de classe B.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>AC à partir de déchets de papier</b>	99,7	1657	70	25,0	Expérience	1987	[69]
<b>AC du sorgho</b>	100	934,6	6,6	55,0	Langmuir	1430	[70]
<b>AC à partir de déchets de Tapis</b>	90,0	769,2	8,0	35,0	Langmuir	953,0	[71]
<b>AC du papier</b>	99,9	350,0	7,0	20,0	Expérience	1670	[72]

**Tableau I.4.** Performance d'adsorption de MB par des adsorbants de classe C.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>Feuilles de bambou carbonisées + acide citrique</b>	99,9	725,0	7,5	32,0	Langmuir	393,3	[73]
<b>Lacosperma secundiflorum hydrochar</b>	96,0	359,0	7,0	30,0	Langmuir	1135	[74]
<b>Biochar d'écorce d'Eucalyptus sheathiana</b>	90,0	104,2	11,3	35,0	Langmuir	73,00	[75]
<b>Biochar à partir de déchets municipaux</b>	99,9	33,30	6,5	30,0	Expérience	_	[76]

**Tableau I.5.** Performance d'adsorption de MB par des adsorbants de classe D.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>Argile kaolin rouge d'Irak</b>	99,8	240,4	8,0	30,0	Langmuir	35,60	[77]
<b>Diatomite</b>	65,0	72,00	12	25,0	Expérience	-	[78]
<b>Birmingite</b>	99,1	113,0	9,0	40,0	Langmuir	211,3	[79]
<b>Kaolin</b>	98,0	52,76	6,0	25,0	Langmuir	21,27	[80]

**Tableau I.6.** Performance d'adsorption de MB par des adsorbants de classe E.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>Alginate de calcium modifié</b>	97,3	2358	6,0	25,0	Langmuir	13,56	[81]
<b>CMC/chlorure de diméthyle diallylammonium</b>	98,6	709,2	10	25,0	Langmuir	0,265	[82]
<b>Zr(IV)-MOF</b>	80,9	91,00	9,0	25,0	Langmuir	906,0	[83]
<b>Zeolite/NaOH</b>	52,2	1,089	7,0	25,0	Langmuir	6,500	[84]

**Tableau I.7.** Performance d'adsorption de MB par des adsorbants de classe F.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>NPs <math>\gamma</math>-Alumina</b>	98,0	2210	9,0	60,0	Expérience	112,9	[85]
<b>Si NPs</b>	90,0	679,9	6,0	25,0	Sips	71,97	[86]
<b>MOFs à base de Zr fonctionnalisés par des amines</b>	88,9	571,5	9,0	45,0	Langmuir	953,7	[87]
<b>WO<sub>3</sub> NPs</b>	99,7	57,76	6,0	25,0	Langmuir	9,940	[88]

**Tableau I.8.** Performance d'adsorption de MB par des adsorbants de classe G.

Matériaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (°C)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Réf.
<b>Gum ghatti/TiO<sub>2</sub></b>	98,0	1451	7,0	45,0	Langmuir	1,120	[89]
<b>Biochar de bambou/alginate de calcium</b>	91,0	1211	5,0	25,0	Langmuir	298,0	[90]
<b>Hectorite/alginate</b>	99,0	785,5	12	25,0	Langmuir	205,0	[91]
<b>AC de la noix de coco/CuO</b>	99,3	464,2	9,0	45,0	Sips	262,3	[92]

## **I.7. CONCLUSION**

L'étude bibliographique du premier chapitre met l'accent sur les différents types d'argiles, notamment celles de la famille des phyllosilicates et leurs principaux constituants minéralogiques. Nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés de l'halloysite et le principe de son intercalation. Nous avons abordé le sujet d'adsorption, de ses types, et rapporté les propriétés physicochimiques du bleu de méthylène, sa structure et de son impact sur l'environnement.

## REFERENCES

- [1] M. Arias, M. T. Barral, J. C. Mejuto, *J. Chemosphere*, 48 (2002) 1081–1088.
- [2] F. Salaa, Intercalation d'une argile de type 1:1 par HDTMA et application à la coadsorption de produits pharmaceutiques, thèse de doctorat, université de mostaganem, 2021.
- [3] A. Hadj, Synthèses d'argiles anioniques ( $MgFeCO_3$ ) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles, thèse de doctorat, université des sciences et de la technologie usto «Mohamed Boudiaf» Oran, Algérie, 2015.
- [4] Minéral argileux, Wikipedia.
- [5] 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.
- [6] O. Cuisinier, Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés, Thèse de Docteur de l'I.N.P.L, 2002, France.
- [7] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Masson, tomes 1 et 2, (1982) 184 - 189.
- [8] E. Eslinger, D. Peaver, *Clay minerals for petroleum geologist and engineers*, sepm short course notes n° 22. soc. economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [9] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, *Developments in clay science 1*, handbook of clay science, chapter 1, Elsevier (2006).
- [10] Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment gréso- argileux carbonaté du site de cadarache - scientific figure on researchgate. available from: [https://www.researchgate.net/figure/structure-de-lillite-modifie-dapres-caner-2011\\_fig2\\_337780698](https://www.researchgate.net/figure/structure-de-lillite-modifie-dapres-caner-2011_fig2_337780698) [accessed 13 apr, 2023]
- [11] M. R. Bou chicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite, Université Elhadj Lakhdar, Batna, 2010.
- [12] K. Chrissafiset, D. Bikiaris, Can nano-particles really enhance thermal stability of polymers? Part I: An overview on thermal decomposition of addition polymers, *Thermo-chemical-Acta*, 523 (2011) 1-14.
- [13] D. Sylvain, Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière, Université D'Orleans, 2007.

- [14] C. H. Makhloufi, Influence de l'ajout pouzzolanique (argile cuite) sur les caractéristiques physico-chimiques des ciments, Université de Mohamed Boudiaf de M'sila, 2006.
- [15] L. Caner, Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification, HDR de l'Université de Poitiers, France. Casagrande A., 1932, Research on the Atterberg limits of soils. *Public Roads*, 13 (2011) 121-130.
- [16] A. Zhang, L. Pan, H. Zhang et al., Effects of acid treatment on the physicochemical and pore characteristics of halloysite. *colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 396 (2012) 182-188.
- [17] I. N. Haneef, N. M. Shaffiar, Y. F. Buys, S. I. S. Shaharuddin, A. M. Hamid, K. Widiyati, Recent advancement in polymer/halloysite nanotube nanocomposites for biomedical applications, 110 (2022) 2574-2588.
- [18] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, et al., Halloysite clay minerals—a review. *Clay minerals*, 40 (2005) 383-426.
- [19] T. Itagaki, Y. Komori, K. Sugahara, J. Kuroda, *Mater chem.* 11 (2001) 3291–3295.
- [20] R. L. Frost, E. Horváth, J. makó, T. Kristóf, J. Cseh, *Colloid interface sci.* 265 (2003) 386–395.
- [21] J. J. Tunney, C. Detellier, *Chem. mater.*, 5 (1993) 747–748.
- [22] S. Letaief, T. A. Elbokl, C. Detellier, *J. Colloid interface sci.*, 302 (2006) 254–258.
- [23] K. Mehdi, S. Bendenia, G. L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap.*, 73 (2019) 131–139.
- [24] *J. Chem., eng., são paulo apr.*, 26 (2009).
- [25] C. D. S. Tomlin, 1997, j. p., la franque, 1993.
- [26] R. Kanouri, A. Labide, Adsorption du phénol sur la bentonite de maghnia, mémoire master académique, université kasdi merbah-ouargla, 2013.
- [27] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, université mohamed chérif massaadia souk-ahras, 2012/2013.
- [28] S. N. Oba, J. O. Ighalo, C. O. Aniagor, C. A. Igwegbe, Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: a comprehensive review, *Sci. Total Environ.*, 780 (2021) 146608.
- [29] C. A. Igwegbe, S. N. Oba, C. O. Aniagor, A. G. Adeniyi, J. O. Ighalo, Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review, *J. Ind. Eng. Chem.*, 93 (2021) 57–77,

- [30] A. Jain, R. Balasubramanian, M. Srinivasan, Hydrothermal conversion of biomass waste to activated carbon with high porosity: a review, *Chem. Eng. J.*, 283 (2016) 789–805.
- [31] J. Li, G. Yu, L. Pan, C. Li, F. You, Y. Wang, Ciprofloxacin adsorption by biochar derived from co-pyrolysis of sewage sludge and bamboo waste, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, (2020) 1–12.
- [32] B. Khiari, A. I. Ferjani, A. Azzaz, S. Jellali, L. Limousy, M. Jeguirim, Thermal conversion of flax shives through slow pyrolysis process: in-depth biochar characterization and future potential use, *Biomass Convers. Biorefin.*, (2020) 1–13.
- [33] A. G. Adeniyi, J. O. Ighalo, D. V. Onifade, Production of biochar from elephant grass (*Pennisetum purpureum*) using an updraft biomass gasifier with retort heating, *Biofuels*, (2019) 1–8.
- [34] A. N. Rollinson, Gasification reactor engineering approach to understanding the formation of biochar properties, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.*, 472 (2192) (2016) 20150841.
- [35] D. Perondi, P. Poletto, D. Restelatto, C. Manera, J. Silva, J. Junges, G. Collazzo, A. Dettmer, M. Godinho, A. Vilela, Steam gasification of poultry litter biochar for bio-syngas production, *Process Saf. Environ. Prot.*, 109 (2017) 478–488.
- [36] J. Lehmann, J. Gaunt, M. Rondon, Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review, *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, 11 (2) (2006) 403–427.
- [37] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Dev. Clay Sci.*, 1 (2006) 1–18.
- [38] M. K. Uddin, A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade, *Chem. Eng. J.*, 308 (2017) 438–462.
- [39] R. O. Ebewe. *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press, Florida, USA, 2000.
- [40] H. P. Hentze, M. Antonietti, Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications, *Rev. Mol. Biotechnol.*, 90 (1) (2002) 27–53.
- [41] O. A. A. Eletta, A. G. Adeniyi, M. M. Magaji, J. O. Ighalo, A mini-review on the application of alumina nano-particles for water treatment, in: *Proceedings of the FUOYE Science Conference*, Oye-ekiti, Nigeria, (2019) 4–8.
- [42] S. Ahmadi, C. A. Igwegbe, Removal of methylene blue on zinc oxide nanoparticles: nonlinear and linear adsorption isotherms and kinetics study, *Sigma J. Eng. Nat. Sci.*, 38 (1) (2020) 289–303.

- [43] C. A. Adeyanju, S. Ogunniyi, J. O. Ighalo, A. G. Adeniyi, S. A. Abdulkareem, A review on luffa fibres and their polymer composites, *J. Mater. Sci.*, 56 (4) (2021) 2797–2813,
- [44] A. G. Adeniyi, S. A. Adeoye, J. O. Ighalo, *Sansevieria trifasciata* fiber and composites: a review of recent developments, *Int. Polym. Process.*, 35 (4) (2020) 344–354,
- [45] C. Blieffert, R. Perraud, *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets*, paris deboeck université, (2001).
- [46] M. S. Mahmoud, J.Y. Farah, T. E. Farrag, Enhanced removal of methylene blue by electro-coagulation using iron electrodes, *Egypt, J. pet.*, 22 (2013) 211–216.
- [47] O. S. Bayomie, H. Kandeel, T. Shoeib, H. Yang, N. Youssef, M. El-sayed, Novel approach for effective removal of methylene blue dye from water using fava bean peel waste. *sci. rep.*, 10 (2020) 7824.
- [48] H. R. Sousa, L. S. Silva, P. A. Sousa, R. R. Sousa, M. G. Fonseca, J. A. Osajima, Silva-filho, e.c. evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites. *j. mater. res. technol.*, 8 (2019) 5432–5442.
- [49] V. L. Pham, D. Kim, S. Ko, Mechanisms of methylene blue degradation by nano-sized  $\gamma$ - $\text{mno}_2$  particles. *ksce j. civ. eng.*, 24 (2020) 1976–3808.
- [50] Potential biosorbent derived from *Calligonum polygonoides* for removal of methylene blue dye from aqueous solution.  
available online: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2015/562693/> (accessed on 1 July 2020).
- [51] I. Khan, A. Khalil, F. Khanday, A. M. Shemsi, A. Qurashi, K. S. Siddiqui, Synthesis, Characterization and applications of magnetic iron oxide nanostructures. *arab. j. sci. eng.*, 43 (2018) 43–61.
- [52] C. Hou, B. Hu, J. Zhu, Photo catalytic degradation of méthylène blue over  $\text{tio}_2$  pretreated with varying concentrations of  $\text{naoh}$ . *Catalysts*, 8 (2018) 575.
- [53] M. K. Uddin, A. Nasar, Decolorization of basic dyes solution by utilizing fruit seed powder. *ksce j. civ. eng.*, 24 (2020) 345–355.
- [54] H. Koyuncu, A. R. Kul, Removal of methylene blue dye from aqueous solution by nonliving lichen, as a novel biosorbent. *appl. water sci.*, 10 (2020) 72.
- [55] D. Balarak, M. Bazzi, Z. Shehu, K. Chandrika, Application of surfactant-modified bentonite for methylene blue adsorption from aqueous solution. *orient. j. chem.*, 36 (2020) 293–299.

- [56] F. Arias, M. Guevara, T. Tene, P. Angamarca, R. Molina, A. Valarezo, O. Salguero, C. Vacacela gomez, M. Arias, L. S. Caputi, The adsorption of methylene blue on eco-friendly reduced graphene oxide. *Nanomaterials*, 10 (2020) 681.
- [57] J. J. Le frère, *Transfusion sanguine: une approche sécuritaire*, Jhon libbey eurotext, 2000.
- [58] P. Barriot, V. Danel, *Intoxications aiguës en réanimation*, Groupe liaisons s.a. 2ème édition, 1999.
- [59] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, M. S. Mastuli, Acid-fractionalized biomass material for methylene blue dye removal: a comprehensive adsorption and mechanism study. *j. taibah univ. sci.*, 14 (2020) 305–313.
- [60] M. M. Mabel, T. R. Sundararaman, N. Parthasarathy, J. Rajkumar, Chitin beads from peneaus sp. shells as a biosorbent for methylene blue dye removal. *pol. j. environ. stud.*, 28 (2019) 2253–2259.
- [61] Y. Wang, Q. Peng, N. Akhtar, X. Chen, Y. Huang, Microporous carbon material from fish waste for removal of methylene blue from wastewater. *water sci. technol.*, 86 (2020) 1180–1190.
- [62] L. W. Low, T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials, *separation science and technology*, 48 (2013) 1688-1698.
- [63] T. Uddin, A. Islam, S. Mahmud, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *Journal of hazardous materials*, 164 (2009) 53–60.
- [64] M. S. U. Rahman, J. I. Han, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by typha angustata phytomass, *int. j. environ. sci. technol*, 2012.
- [65] P. Jia, H. Tan, K. Liu, W. Gao, Removal of methylene blue from aqueous solution by bone char. *appl. sci.*, 8 (2018) 1903.
- [66] A. Xu, X. Li, S. Ye, G. Yin, Q. Zeng, Catalyzed oxidative degradation of methylene blue by in situ generated cobalt (ii)- bicarbonate complexes with hydrogen peroxide. *appl. catal. b environ.*, 102 (2011) 37–43.
- [67] P. P. Giannakopoulou, P. Petrounias, A. Rogkala, P. Lampropoulou, E. Gianni, D. Papoulis, P. Outsovitis, B. Tsikouras, K. Hatzipanagiotou, Does the methylene blue test give equally satisfactory results in all studied igneous rocks relative to the identification of swelling clay minerals? *Minerals*, 10 (2020) 283.

- [68] A. A. Hoffmann, S. L. P. Dias, J. R. Rodrigues, F.A. Pavan, E. V. Benvenutti, E. C. Lima, Methylene blue immobilized on cellulose acetate with titanium dioxide: an application as sensor for ascorbic acid. *j. braz. chem. soc.*, 19 (2008) 943–949.
- [69] M. A. Khosa, S. S. Shah, M. F. Nazar, Application of micellar enhanced ultrafiltration for the removal of methylene blue from aqueous solution. *j. dispers. sci. technol.*, 32 (2011) 260–264.
- [70] H. Eslami, S. Khavidak, F. Salehi, R. Khosravi, R. A. Fallahzadeh, R. Peirovi, S. Sadeghi, Biodegradation of methylene blue from aqueous solution by bacteria isolated from contaminated soil. *j. adv. environ. health res.*, 5 (2017) 10–15.
- [71] Y. Sun, S. Cheng, Z. J. yang, C. Li, R. Gu, Combination of plasma oxidation process with microbial fuel cell for mineralizing methylene blue with high energy efficiency. *j. hazard. mater.*, 348 (2020) 121307.
- [72] R. M. Novais, A. P. F. Caetano, M. P. Seabra, J. A. Labrincha, R. C. Pullar, Extremely fast and efficient methylene blue adsorption using eco-friendly cork and paper waste-based activated carbon adsorbents, *j. clean. prod.*, 197 (2018) 1137–1147, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.278>.
- [73] S. K. Ghosh, A. Bandyopadhyay, Adsorption of methylene blue onto citric acid treated carbonized bamboo leaves powder: equilibrium, kinetics, thermodynamics analyses, *j. mol. liq.*, 248 (2017) 413–424.
- [74] M. A. Islam, M. J. Ahmed, W. A. Khanday, M. Asif, B. H. Hameed, Mesoporous activated carbon prepared from naoh activation of rattan (*lacosperma secundiflorum*) hydrochar for methylene blue removal, *ecotoxicol. environ. saf.*, 138 (2017) 279–285, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.01.010>.
- [75] S. Dawood, T. K. Sen, C. Phan, Adsorption removal of methylene blue dye from aqueous solution by bio-char prepared from eucalyptus sheathiana bark: kinetic, equilibrium, mechanism, thermodynamic and process design, *desalin. water treat.*, 57 (59) (2016) 28964–28980, <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1188732>.
- [76] D. A. G. Sumalinog, S. C. Capareda, M. D. G. de luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *j. environ. manag.*, 210 (2018) 255–262, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010>.

- [77] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, mesoporous iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: adsorption kinetic, isotherm and mechanism study, *surf. Interfaces*, 18 (2020) 100422, <https://doi.org/10.1016/j.surf.2019.100422>.
- [78] P. Ebrahimi, A. Kumar, Diatomite chemical activation for effective adsorption of methylene blue dye from model textile wastewater, *int. j. environ. sci. dev.*, 12 (1) (2021) 23–28, <https://doi.org/10.18178/ijesd.2021.12.1.1313>.
- [79] J. Pang, F. Fu, Z. Ding, J. Lu, n. li, B. Tang, Adsorption behaviors of methylene blue from aqueous solution on mesoporous birnessite, *j. taiwan inst. chem. eng.*, 77 (2017) 168–176, <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.04.041>.
- [80] L. Mouni, L. Belkhiri, J. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, H. Remini, Removal of methylene blue from aqueous solutions by adsorption on kaolin: kinetic and equilibrium studies, *appl. clay sci.*, 153 (2018) 38–45, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.034>.
- [81] Q. Wang, J. Ju, Y. Tan, L. Hao, Y. Ma, Y. Wu, H. Zhang, Y. Xia, K. Sui, Controlled synthesis of sodium alginate electrospun nanofiber membranes for multi-occasion adsorption and separation of methylene blue, *carbohydr. polym.*, 205 (2019) 125–134, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.023>.
- [82] Q. Lin, M. Gao, J. Chang, H. Ma, Adsorption properties of crosslinking carboxymethyl cellulose grafting dimethyl diallylammonium chloride for cationic and anionic dyes, *carbohydr. polym.*, 151 (2016) 283–294. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.064>.
- [83] A. A. Mohammadi, A. Alinejad, B. Kamarehie, S. Javan, A. Ghaderpoury, M. Ahmadpour, M. Ghaderpoori, Metal-organic framework uio-66 for adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions, *int. j. environ. sci. technol.*, 14 (9) (2017) 1959–1968, <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1289-z>.
- [84] K. Y. Hor, J. M. C. Chee, M. N. Chong, B. Jin, C. Saint, P. E. Poh, R. Aryal, Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater, *j. clean. prod.*, 118 (2016) 197–209, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.01.056>.

- [85] A. H. Jawad, A. S. Abdulhameed, mesoporous iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: adsorption kinetic, isotherm and mechanism study, *surf. Interfaces*, 18 (2020) 100422, <https://doi.org/10.1016/j.surf.2019.100422>.
- [86] E. C. Peres, J. C. Slaviero, A. M. Cunha, A. Hosseini–bandegharai, G. L. Dotto, microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption, *j. environ. chem. eng.*, 6 (1) (2018) 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.062>.
- [87] S. Lv, J. Liu, H. Ma, Z. Wang, C. Li, N. Zhao, S. Wang, Simultaneous adsorption of methyl orange and methylene blue from aqueous solution using amino functionalized zr-based mofs, *microporous mesoporous mater.*, 282 (2019) 179–187, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.03.017>.
- [88] S. Adhikari, S. Mandal, D. Sarkar, D. Kim, G. Madras, Kinetics and mechanism of dye adsorption on wo 3 nanoparticles, *appl. surf. sci.*, 420 (2017) 472–482, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.05.191>.
- [89] H. Mittal, S. S. Ray, A study on the adsorption of methylene blue onto gum ghatti/ tio2 nanoparticles-based hydrogel nanocomposite, *int. j. biol. macromol.*, 88 (2016) 66–80, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.03.032>.
- [90] B. Wang, B. Gao, Y. Wan, Comparative study of calcium alginate, ball-milled biochar, and their composites on aqueous methylene blue adsorption, *environ. sci. pollut. res. int.*, 26 (12) (2019) 11535–11541. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1497-1>.
- [91] R. R. Pawar, P. Gupta, S. Y. Sawant, B. Shahmoradi, S. M. Lee, Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, *int. j. biol. macromol.*, 114 (2018) 1315–1324, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.04.008>.
- [92] A. K. Prajapati, M. K. Mondal, Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto cuo nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell, *j. mol. liq.*, 307 (2020) 112949, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.112949>.

## **CHAPITRE II. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 INTERCALEE**

### **II.1. INTRODUCTION**

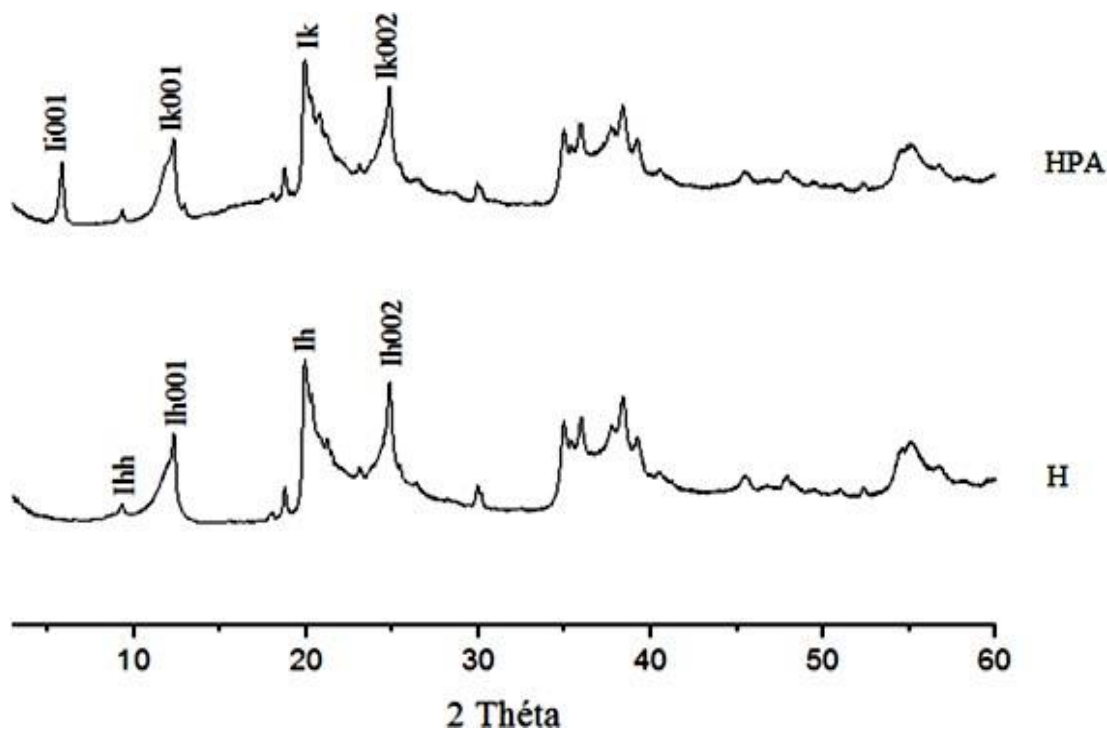
L'étude réalisée consiste à tester l'aptitude d'une halloysite (H) intercalée par un agent organophosphoré (PA) à adsorber le colorant bleu de méthylène à partir de phases aqueuses. Les paramètres pris en considération sont: pH, température, temps de contact, concentration de la solution, paramètres thermodynamiques, désorption et régénération.

### **II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION**

Un échantillon (ci-après dénommé H) d'argile DD3 (Djebel Debbagh, gisement n° 3), composé d'halloysite, a été modifié par un agent organophosphoré (PA). Une quantité de 4 g de H a été mélangée avec un volume adéquat de PA. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide et le solide résultant séché dans une étuve à 70 °C, pendant une nuit. L'halloysite intercalée par PA est nommée HPA dans la suite du manuscrit.

### **II.3. CARACTERISATION PAR DRX**

Nous avons caractérisé les échantillons par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide du diffractomètre Bruker D8 Advance fonctionnant sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA et utilisant la radiation  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,1541$  nm). Les résultats ont été enregistrés dans l'intervalle  $2\theta$  de 4 à 60°. Les diffractogrammes de H et HPA sont représentés sur la Figure II.1.



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

Le diffractogramme de l'halloysite non intercalée met en évidence une réflexion basale de premier ordre à  $12,1^\circ$  ( $d = 7,3 \text{ \AA}$ ) associée au plan (001), identifiée comme Ih001. Une réflexion de faible intensité à  $8,8^\circ$  ( $d = 10,0 \text{ \AA}$  ; Ihh) indique une halloysite partiellement hydratée, tandis qu'un pic intense à  $19,9^\circ$  ( $d = 4,4 \text{ \AA}$  ; Ih) correspond à la réflexion non basale des plans (020/110). Après intercalation par PA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de  $15,2 \text{ \AA}$  pour la réflexion d'ordre 1 de la phase intercalée HPA (Ii001). Une augmentation significative de l'espacement basal équivaut à l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. Le diffractogramme de HPA met également en évidence les pics Ik001 et Ik002, appelés réflexions basales résiduelles, dues à la fraction non intercalée qui coexiste avec la fraction intercalée. Le taux d'intercalation (IR) a été calculé à partir de l'équation de Wiewióra et Brindley [1] en utilisant la formule suivante :

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

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

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

A partir de l'intensité des phases Ii001 et Ik001, nous avons trouvé un taux d'intercalation de 42%. Nous remarquons que l'intercalation de PA permet d'atteindre, un taux de 42%. Ce qui signifie que près de 50% de feuillets ont été intercalés.

## **II.4. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE**

### **II.4.1. Mode Opérateur**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté (Julabo SW22, Germany), 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution de bleu de méthylène (BM), 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 BM 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:

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

où :  $C_i$ : Concentration initiale de BM ( $\text{mg L}^{-1}$ )

$C_e$ : Concentration à l'équilibre de BM ( $\text{mg L}^{-1}$ )

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

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

$Q_t$ : Quantité adsorbée à l'instant t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$C_t$ : Concentration à l'instant t ( $\text{mg L}^{-1}$ )

Les conditions prises en considération, au cours des expériences, ont été regroupées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Conditions considérées durant l'adsorption de bleu de méthylène.

<b>1/ pH</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	<b>pH de la solution</b>	Température (°C)
120	200	1	2 4 6 8 10 12	25
<b>2/ Cinétique</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
5 10 15 30 60 120 240	200	1	6	25 40 55

<b>3/ Isotherme</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
120	40	1	6	25
	70			
	100			
	150			
	200			
	300			
	400			
Les adsorbants sont H et HPA.				

#### II.4.2. Balayage

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ), laquelle correspond à une absorption maximale. Pour y parvenir, on a fait un balayage de 400 à 800 nm, grâce au spectrophotomètre Analytik Jena: Specord 120 Plus (Figure II.2).

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande maximale centrée autour de 668 nm. Elle est due à une transition  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Les échantillons ont été dosés à 668 nm, après adsorption de bleu de méthylène.

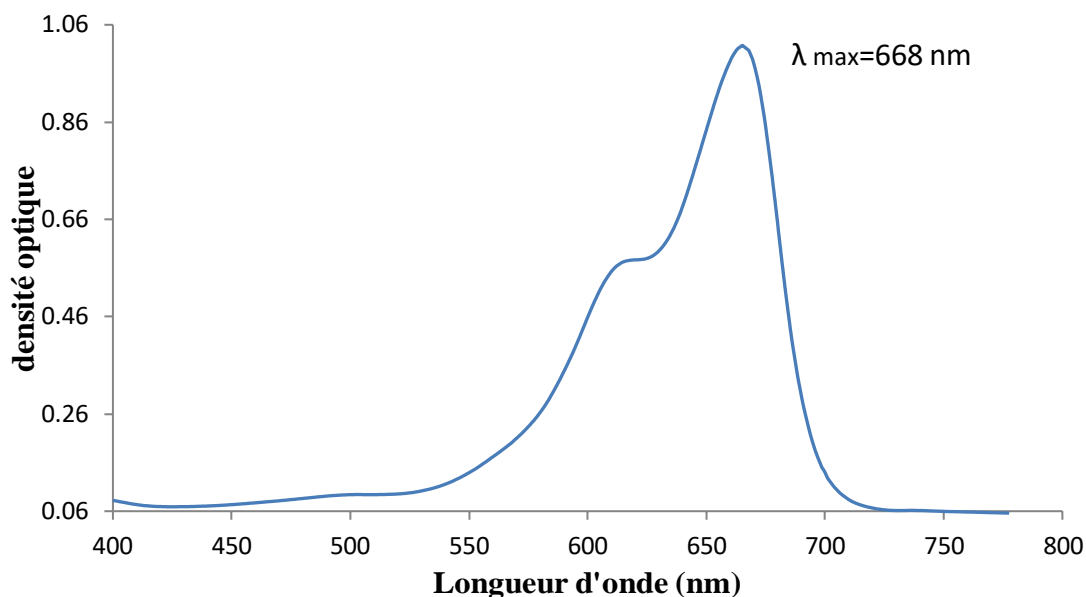


Figure II.2. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

#### II.4.3. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de 0,5 à 4 mg L<sup>-1</sup>, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Figure II.3), avec un coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, égal à 0,9978.

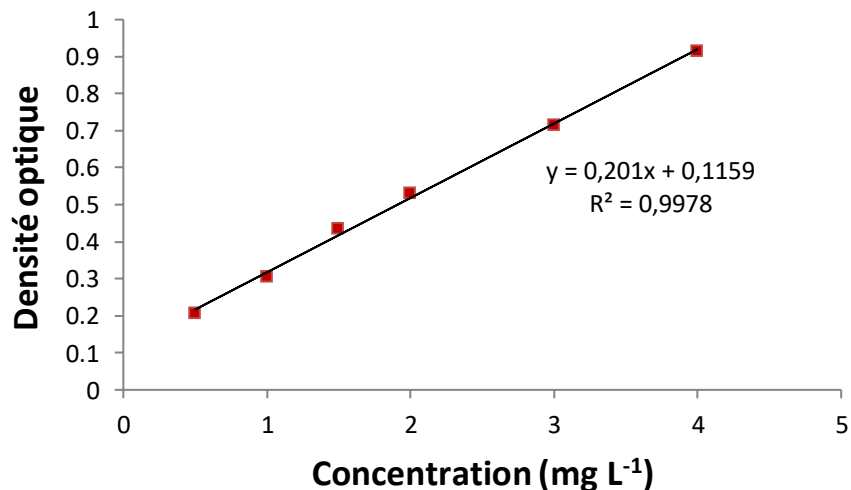
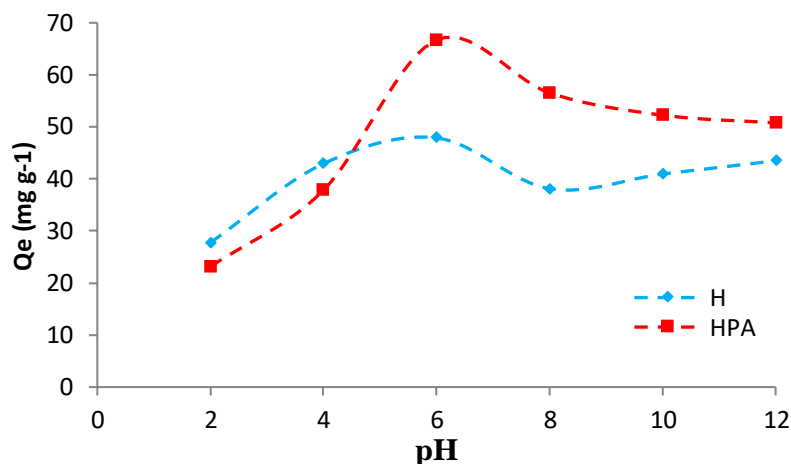


Figure II.3. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène établie à 668 nm.

#### II.4.4. Effet de pH

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



**Figure II.4.** Effet de pH de bleu de méthylène sur H et HPA.

Nous remarquons que la quantité adsorbée par le matériau de départ, H, augmente de pH 2 jusqu'à pH 6. Au delà, elle diminue. La variation est beaucoup plus importante pour le matériau HPA. La quantité adsorbée augmente fortement de pH 2 jusqu'à pH 6, pour lequel nous avons obtenu une quantité adsorbée maximale. Au-delà, elle chute. Pour la suite de l'expérimentation, le choix s'est porté sur un pH de 6, car on obtient une adsorption optimale.

#### II.4.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique, exprimée en terme de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [2]. La cinétique est représentée sur les figures II.5 et II.6.

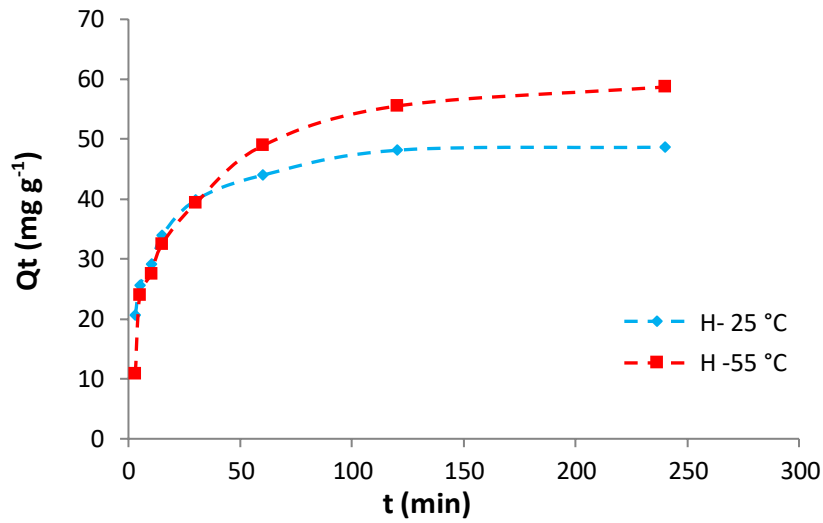


Figure II.5. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H à pH=6.

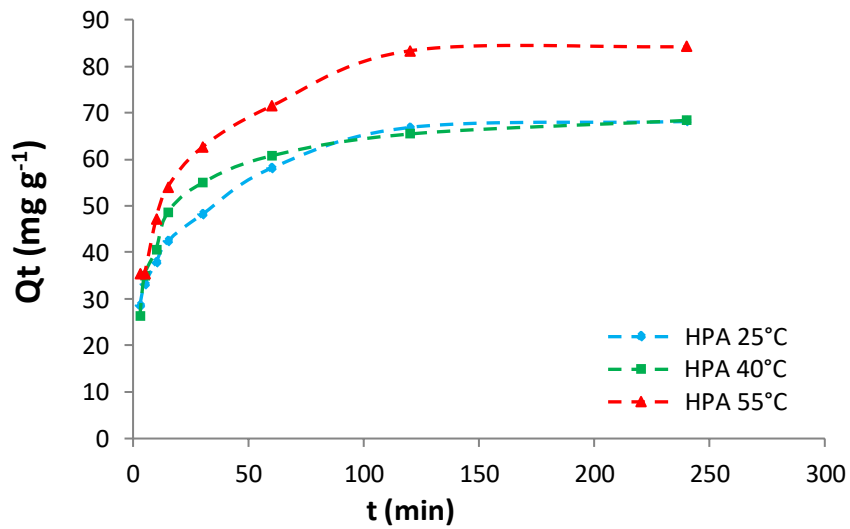


Figure II.6. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par HPA à pH=6.

L'adsorption de bleu de méthylène est rapide au cours des 30 premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. Un temps d'équilibre de 120 minutes a été trouvé pour différents systèmes, tels que chloramphenicol-halloysite lixiviée [3], reactive black 5-dolomie [4] et rouge Congo-halloysite modifiée [5]. Pour HPA, la capacité d'adsorption en fonction de la température évolue ainsi:  $Adsorption_{55} > Adsorption_{40} \cong Adsorption_{25}$ .

#### II.4.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] 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 :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.3)$$

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

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (II.4)$$

Où :  $Q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_t$ : quantité adsorbée au temps t ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$K_1$  : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\text{log} (Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $- K_1/2.303$ . Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2.

**Tableau II.2.** Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de BM.

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre					
		Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	48,13	26,03	0,032	0,969	45,9	y=-0,014x + 1,4154
	55	55,54	40,13	0,030	0,973	27,7	y=-0,0132x+1,6035
<b>HPA</b>	25	66,80	38,25	0,025	0,991	42,7	y=-0,0107x+1,5826
	40	65,42	35,34	0,035	0,960	46,0	y=-0,0154x+1,5483
	55	83,27	48,05	0,025	0,963	42,3	y=-0,0107x+1,6817

Nous constatons que ce modèle ne s'applique pas, car une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q<sub>exp</sub>, et calculées, Q<sub>ecal</sub>. Les valeurs des erreurs relatives sont très élevées, confirmant aussi la non validité de ce modèle.

#### II.4.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation [7]:

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

En considérant que : Q<sub>t</sub> = 0 à t = 0 et par intégration de l'équation II.5, on obtient:

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

Où k<sub>2</sub> est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>)

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  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.3.

**Tableau II.3.** Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de BM.

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre					
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_2$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$	Erm (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	48,13	50	0,0032	0,999	3,9	$y=0,02x+0,1255$
	55	55,54	61,73	0,0012	0,998	11,2	$y=0,0162x+0,2161$
<b>HPA</b>	25	66,80	70,42	0,0016	0,998	5,4	$y=0,0142x+0,1245$
	40	65,42	69,93	0,0021	0,996	6,9	$y=0,0143x+0,0981$
	55	83,27	86,96	0,0013	0,998	4,4	$y=0,0115x+0,0985$

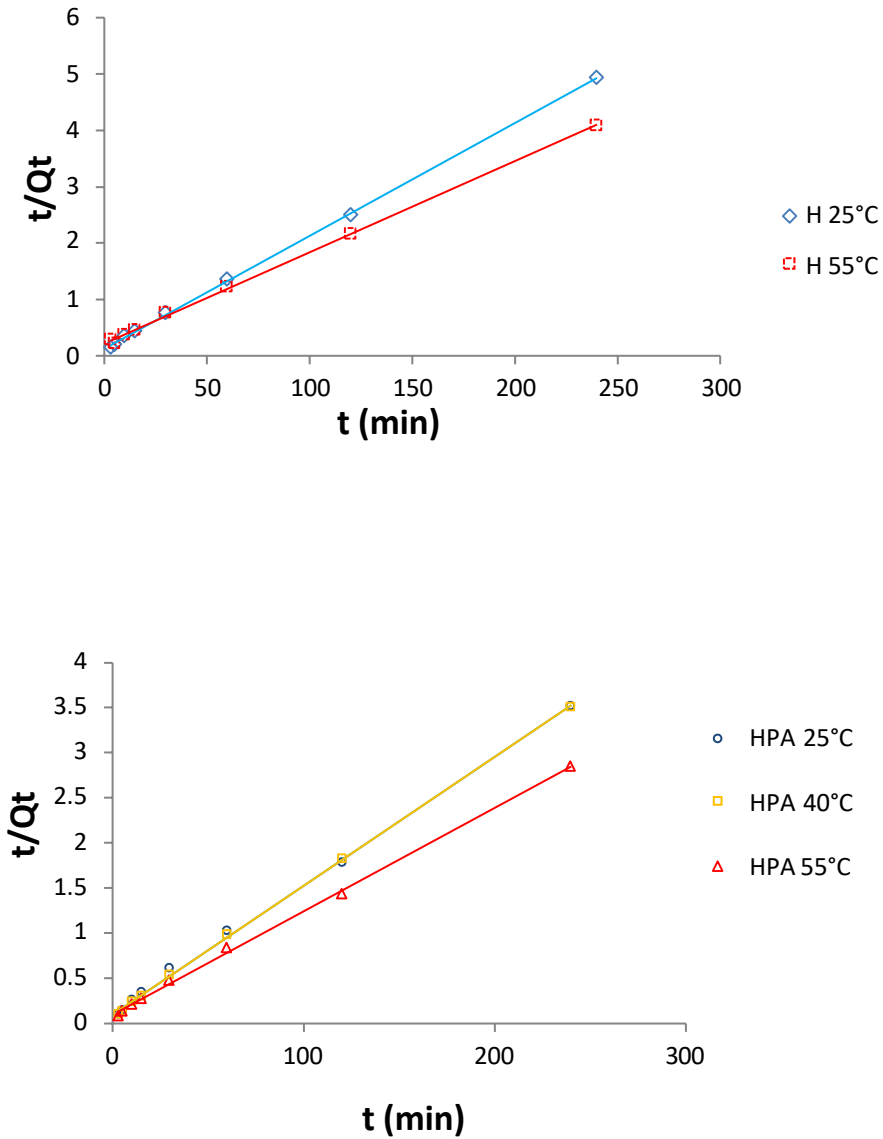


Figure II.7. Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps pour H et HPA pour différentes températures.

Les résultats montrent que l'adsorption de bleu de méthylène 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, tandis que les erreurs relatives moyennes sont faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

#### II.4.5.3. Diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'un polluant par un solide passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution ;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire ;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

Dans ce modèle proposé par Weber et Morris [8], la quantité adsorbée varie avec la racine carrée du temps. Si le modèle est conforme aux données expérimentales, on dit que la vitesse de la diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant est l'étape limitante du procédé. Soit la formule:

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

$k_{id}$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ );

$l$ : Ordonnée à l'origine concernant l'épaisseur de la couche limite. Une grande valeur de  $l$  signifie que la couche limite est épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau II.4.

**Tableau II.4.** Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM.

Echantillon	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q <sub>eexp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	<i>l</i> (mg g <sup>-1</sup> )	k <sub>id</sub> (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
<b>H</b>	25	48,13	27,963	1,9237	0,945	y = 1,9237x + 27,963
	55	55,54	21,157	3,2665	0,969	y = 3,2665x + 21,157
<b>HPA</b>	25	66,80	29,294	3,4993	0,989	y = 3,4993x + 29,294
	40	65,42	41,134	2,3206	0,953	y = 2,3206x + 41,134
	55	83,27	39,264	4,0685	0,994	y = 4,0685x + 39,264

Le tableau II.4 montre que le modèle de diffusion intra-particulaire s'applique pour H et HPA, car les valeurs de R<sup>2</sup> sont assez correctes. Les valeurs de la couche limite, *l*, sont ≠ 0, ce qui montre que la diffusion interne n'est pas l'unique facteur qui régit l'adsorption de BM.

#### II.4.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich convient pour des systèmes ayant une surface adsorbante hétérogène. Elle s'applique lorsqu'on a affaire à un processus activé, c'est à dire que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de température. Elle s'exprime comme suit:

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

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [9] supposent  $\alpha\beta t \gg 1$ .

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

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

(II.10)

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

$\alpha$  : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

$\beta$  : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg).

Les résultats relatifs au modèle d'Elovich sont regroupés dans le tableau II.5.

**Tableau II.5.** Paramètres relatifs à l'adsorption de BM selon le modèle d'Elovich.

Echantillon	Température (°C)	Modèle d'Elovich				
		$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> .min <sup>1/2</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Équation linéaire
<b>H</b>	25	48,13	58,266	0,1474	0,971	y= 6,7859x+14,589
	55	55,54	14,239	0,0936	0,977	y=10,683x+3,1072
<b>HPA</b>	25	66,80	54,816	0,1027	0,984	y=9,7391x+16,826
	40	65,42	70,433	0,1035	0,969	y=9,6607x+19,193
	55	83,27	57,168	0,0795	0,979	y=12,586x+19,044

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

#### II.4.6. Isothermes et affinité

Les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures II.8 et II.9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant,  $Q_e$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ), en fonction de la quantité de BM restante en solution à l'équilibre,  $C_e$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ). 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. [10], en quatre principales classes, pour les solutions diluées. Les isothermes expérimentales obtenues sont globalement 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 HPA. Pour les deux matériaux, l'adsorption augmente avec la température pour des concentrations de solution élevées. Autrement, la température favorise la fixation de bleu de méthylène, lorsqu'on a affaire à des solutions concentrées, de sorte que les forces d'interaction mises en jeu soient complexes.

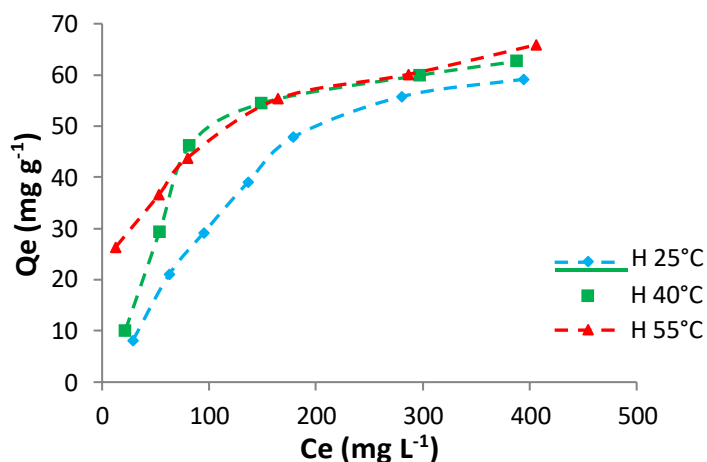


Figure II.8. Isothermes d'adsorption de BM par H.

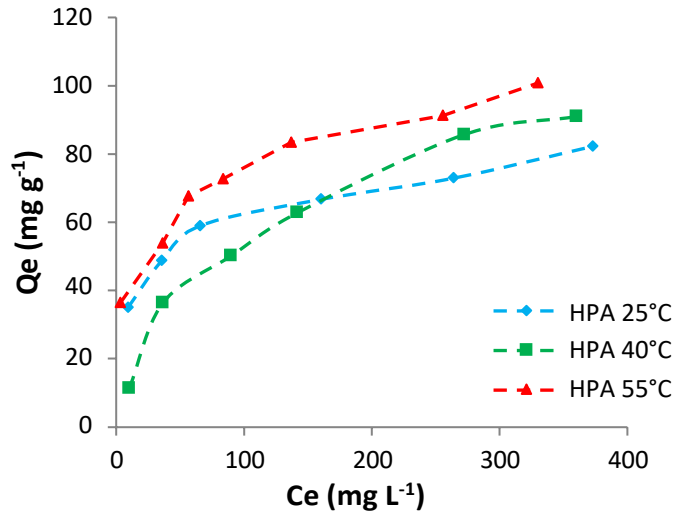


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de BM par HPA.

L'affinité d'adsorption est la quantité de bleu de méthylène adsorbée par H et HPA, 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.

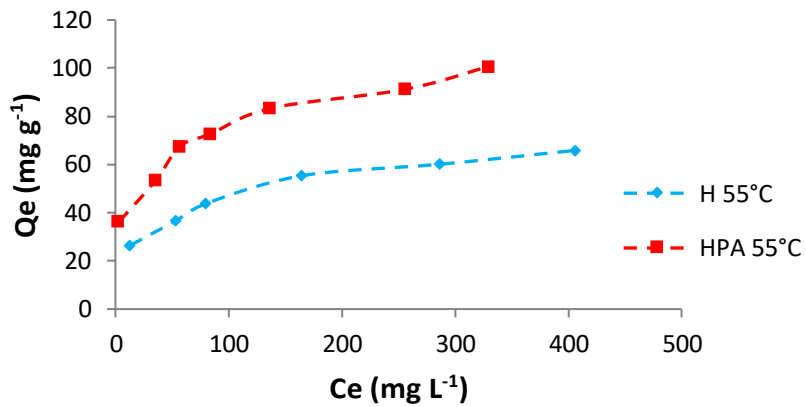


Figure II.10. Affinité de H et HPA vis-à-vis de BM, à 55 °C.

L'affinité de HPA pour le bleu de méthylène est 1,5 supérieure à celle de H. En d'autres termes, l'intercalation introduit dans le matériau HPA une fraction organique qui contribue à l'adsorption de BM.

## **II.4.7. Description des isothermes**

### II.4.7.1. Généralités

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 par la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination,  $R^2$ , ainsi que sur l'erreur relative moyenne. L'erreur relative moyenne,  $Erm$  (%), qui est une fonction qui minimise la distribution des erreurs fractionnaires à travers tout l'intervalle de quantités adsorbées. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$Erm(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_e - Q_{cal}}{Q_e} \right| \quad (II.11)$$

Avec:

$Erm(\%)$ : Erreur relative moyenne

$n$ : nombre de points expérimentaux

$Q_e$ : quantité adsorbée, à l'équilibre, expérimentale (mg/g)

$Q_{cal}$ : quantité adsorbée, à l'équilibre, calculée à partir du modèle (mg/g).

#### II.4.7.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple à appliquer dont l'équation est donnée par [11]:

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

Avec:  $Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) ( $\text{mg g}^{-1}$ )

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

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

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

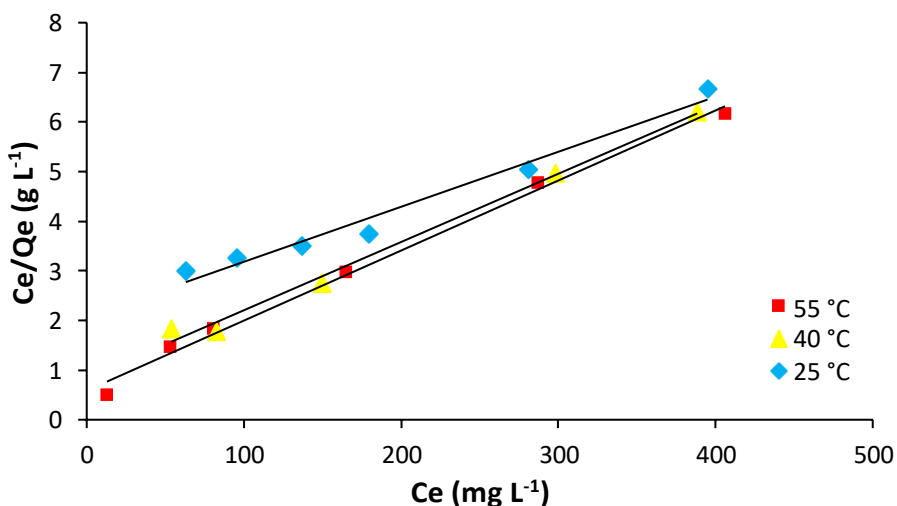
$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.13})$$

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.6.

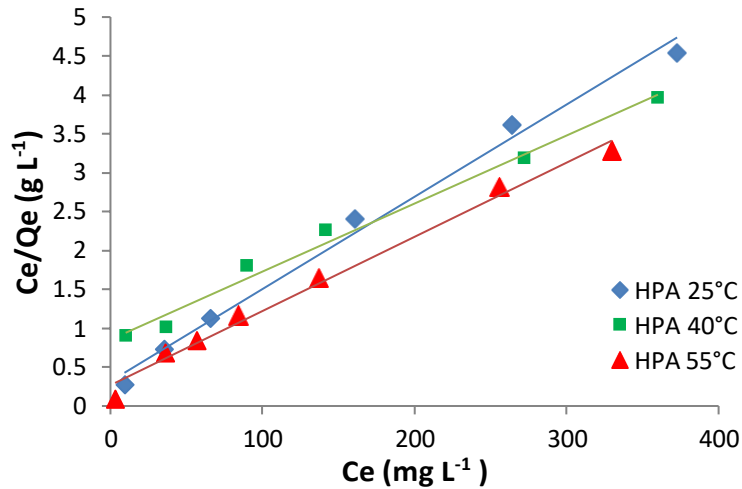
**Tableau II.6.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	Température (°C)	Isotherme de Langmuir				
		Q <sub>m</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	K <sub>L</sub> (L mg <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	90,09	0,00535	0,975	6,1	y = 0,0111x + 2,0746
	40	72,99	0,01649	0,992	7,7	y = 0,0137x + 0,831
	55	70,92	0,0241	0,994	9,9	y = 0,0141x + 0,5855
<b>HPA</b>	25	84,03	0,0374	0,991	9,8	y = 0,0119x + 0,3182
	40	114,94	0,0102	0,998	6,6	y = 0,0087x + 0,854
	55	105,26	0,0356	0,988	5,9	y = 0,0095x + 0,2665

Nous remarquons que les valeurs de R<sup>2</sup> du modèle de Langmuir sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales des matériaux H et HPA, car elles sont ≥ 0,98, et celles de Erm sont ≤ 10 %. A cet effet, nous avons comparé nos données expérimentales à celles du modèle de Langmuir (Figure II.11a,b). Un bon accord entre les isothermes expérimentales et théoriques a été trouvé.



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



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

#### II.4.7.3. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich ne repose sur aucune base théorique. Toutefois, l'expérience a montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de micropolluants par différents solides. Le modèle de Freundlich est donné par [12]:

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

Avec :  $Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g<sup>-1</sup>)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre (mg L<sup>-1</sup>)

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g<sup>-1</sup>)

$n$  : 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 [13]. 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.7.

**Tableau II.7.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	Température (°C)	Isotherme de Freundlich				
		K <sub>F</sub>	n	R <sup>2</sup>	Erm (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	2,15	1,74	0,944	7,4	y = 0,574x + 0,7664
	40	9,18	3,00	0,824	10,3	y = 0,3337x + 2,2165
	55	13,10	3,67	0,989	2,7	y = 0,2724x + 2,5688
<b>HPA</b>	25	22,01	4,52	0,987	2,5	y = 0,2211x + 3,0913
	40	3,70	1,77	0,959	11,5	y = 0,5656x + 1,3073
	55	27,28	4,54	0,977	3,7	y = 0,2202x + 3,306

Nous remarquons que l'isotherme de Freundlich ne représente pas l'ensemble de nos points, car des valeurs de Erm (%) sont supérieures à 10%.

## II.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

L'étude thermodynamique est réalisée sur la base de l'équation de Van't Hoff. Les valeurs des paramètres thermodynamiques sont déterminées à partir de:

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

Où: K<sub>d</sub>: Coefficient de distribution

$\Delta H^\circ$ : Enthalpie (Joule mol<sup>-1</sup>)

$\Delta S^\circ$ : Entropie (Joule mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)

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

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

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ . Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ :

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

Les grandeurs thermodynamiques sont regroupées dans le tableau II.8.

**Tableau II.8.** Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de BM par H et HPA.

Echantillon	Grandeurs thermodynamiques				
	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	2,19	49,017	-12,44	-13,17	-13,91
HPA	8,80	74,326	-13,34	-14,46	-15,57

L'adsorption de bleu de méthylène par H et HPA 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. Toutefois, il s'agit d'une physisorption car les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont inférieures à 84 kJ mol<sup>-1</sup> [14]. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont négatives, ce qui indique que le processus est spontané quelque soit la température. Plus la valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative, plus l'adsorption devient facile. Elle diminue avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui prouve que l'énergie thermique rend l'adsorption de bleu de méthylène 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 bleu de méthylène par H et HPA est spontanée à haute température.

## II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.9 compare la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée par l'halloysite intercalée, HPA, par rapport à d'autres adsorbants.

**Tableau II.9.** Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.

Adsorbants	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	Références
<b>Zeolite/NaOH</b>	1,1	[15]
<b>Biochar à partir de déchets municipaux</b>	33,3	[16]
<b>Kaolin</b>	52,8	[17]
<b>WO<sub>3</sub> NPs</b>	57,8	[18]
<b>Diatomite</b>	72,0	[19]
<b>Huile de coque de thé</b>	85,7	[20]
<b>Zr(IV)-MOF</b>	91,0	[21]
<b>HPA</b>	100,7	Cette étude

Les résultats montrent que HPA présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à celle d'autres matériaux tels que biochar, zéolite, kaolin et diatomite.

## II.7. DESORPTION ET REGENERATION

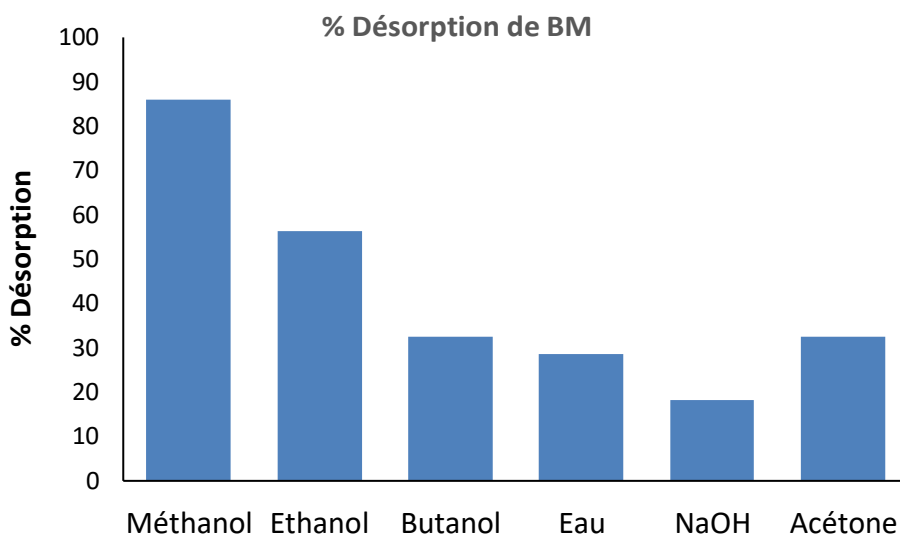
Pour les expériences de désorption et régénération, nous avons considéré respectivement six éluants et sept cycles d'adsorption/désorption. Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau II.10.

**Tableau II.10.** Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

<b>1/Désorption (Bleu de méthylène)</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solvants</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
120	400	Méthanol Ethanol Butanol H <sub>2</sub> O NaOH Acétone	6	55
<b>2/ Régénération (HPA)</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solvant</b>	<b>Nombre de cycles</b>	<b>Température de désorption (°C)</b>
120	400	Méthanol	1 2 3 4 5 6 7	55
Adsorbant: HPA.				

### II.7.1. Désorption de bleu de méthylène par différents solvants

Pour la désorption, six éluants ont été utilisés pour éliminer le bleu de méthylène. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain thermostaté à 55 °C, 20 mg de HPA ont été mélangés avec 20 ml de solution de bleu de méthylène, à pH= 6, et à la concentration de 400 mg/L. Après agitation, séparation et séchage, le matériau contenant le bleu de méthylène est mis en contact avec chacun des éluants. Après agitation, on dose la quantité de BM libérée dans la solution, par spectrophotométrie visible. Les résultats sont représentés sur la figure II.12.



**Figure II.12.** Désorption de bleu de méthylène à partir de HPA via différents éluants.

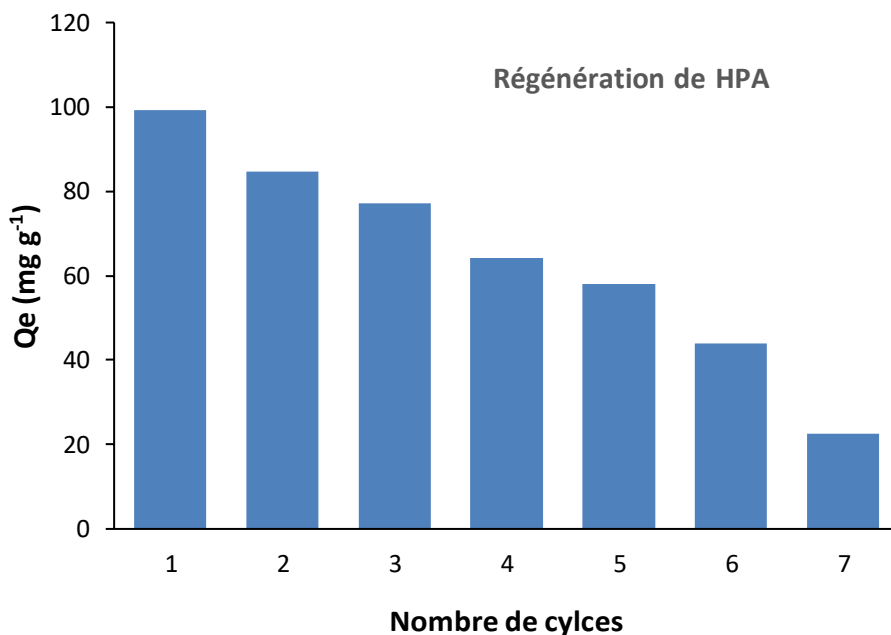
NaOH est l'éluant le moins efficace dans la récupération de bleu de méthylène, tandis que le méthanol est le plus efficace. La capacité de désorption décroît, en effet, comme suit:

méthanol > éthanol > butanol ...

Le méthanol est une molécule polaire et soluble dans les milieux aqueux et organique. Le taux de désorption des alcools ci-dessus évolue conformément à la polarité, masse molaire et encombrement. La réduction de la masse molaire améliore la performance de désorption [22].

### II.7.2. Régénération par le méthanol

L'étude de la régénération a été effectuée à travers différents cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le meilleur éluant qui est le méthanol. Les résultats sont représentés sur la figure II.13.



**Figure II.13.** Régénération de HPA vis-à-vis de bleu de méthylène par le méthanol, à 55°C.

L'étude a consisté à l'évaluation de sept cycles d'adsorption– désorption. Durant tout le processus, la capacité d'adsorption a évolué au fur et à mesure du déroulement des cycles. Du premier au septième cycle, elle était respectivement de 98,5%, 84,1%, 76,6%, 63,8%, 57,7%, 43,8% et 22,3%. L'organohalloysite HPA a ainsi maintenu presque 60% de sa capacité d'adsorption initiale au cinquième cycle, ce qui en fait un adsorbant très prometteur.

## **II.8. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de récupérer le bleu de méthylène par une organohalloysite à partir de la phase aqueuse. Ce matériau a été obtenu suite à l'intercalation d'un composé organophosphoré dans l'halloysite. L'étude cinétique a montré que l'adsorption de BM est rapide au cours des 30 premières minutes, quelque soit le matériau considéré. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. L'adsorption de BM suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre avec une contribution de ceux de diffusion intraparticulaire et d'Elovich. Les isothermes expérimentales mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain. D'après la classification de Giles et al., elles sont de type L et sont décrites par le modèle de Langmuir. L'adsorption de BM obéit à un processus endothermique et spontané. L'étude de désorption a montré que le bleu de méthylène est aisément désorbé de HPA par le méthanol, tandis que cette organohalloysite maintient sa capacité d'adsorption durant cinq cycles.

## **RÉFÉRENCES**

- [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) 147-156.
- [3] M. Khelifa, S. Mellouk, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism, *Microporous Mesoporous Materials* 348 (2023) 112412.

- [4] 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, *J. Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 695–708.
- [5] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTR spectroscopy, and mechanism studies. *Inter. J. Env. Sci. Technol.* 16 (2019) 4253–4260.
- [6] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [7] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361–1403.
- [12] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [13] W. J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.

- [14] 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. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.040>.
- [15] A. K. Prajapati, M. K. Mondal, Comprehensive kinetic and mass transfer modeling for methylene blue dye adsorption onto CuO nanoparticles loaded on nanoporous activated carbon prepared from waste coconut shell, *J. Mol. Liq.*, 307 (2020) 112949.
- [16] K. Y. Hor, J. M. C. Chee, M. N. Chong, B. Jin, C. Saint, P. E. Poh, R. Aryal, Evaluation of physicochemical methods in enhancing the adsorption performance of natural zeolite as low-cost adsorbent of methylene blue dye from wastewater, *J. Clean. Prod.*, 118 (2016) 197–209.
- [17] S. Adhikari, S. Mandal, D. Sarkar, D. Kim, G. Madras, Kinetics and mechanism of dye adsorption on ZnO nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 420 (2017) 472–482.
- [18] M. M. Mabel, T. R. Sundararaman, N. Parthasarathy, J. Rajkumar, Chitin beads from *Peneus* sp. shells as a biosorbent for methylene blue dye removal. *Pol. J. Environ. Stud.*, 28 (2019) 2253–2259.
- [19] E. C. Peres, J. C. Slaviero, A. M. Cunha, A. Hosseini-Bandegharaei, G. L. Dotto, Microwave synthesis of silica nanoparticles and its application for methylene blue adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (1) (2018) 649–659. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.062>.
- [20] D. A. G. Sumalinog, S. C. Capareda, M. D. G. de Luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, *J. Environ. Manag.*, 210 (2018) 255–262.
- [21] R. R. Pawar, P. Gupta, S. Y. Sawant, B. Shahmoradi, S. M. Lee, Porous synthetic hectorite clay-alginate composite beads for effective adsorption of methylene blue dye from aqueous solution, *Int. J. Biol. Macromol.*, 114 (2018) 1315–1324.
- [22] M. A. Fard, B. Barkdoll, Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.*, 249 (2018) 193–202.

## **CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE**

### **III.1. INTRODUCTION**

La planification d'expériences est une stratégie permettant une meilleure organisation des essais associés à la recherche scientifique ou industrielle, dans le but d'aboutir à des conclusions éclairées et rationnelles de manière efficace et économique. Ceci est rendu possible en fournissant le meilleur protocole expérimental pour modéliser ou prédire les réponses en fonction de facteurs variables selon le modèle attendu [1].

#### **III.1.1. Principe**

Les plans d'expériences permettent l'étude de nombreux facteurs tout en maintenant le nombre des essais à des hauteurs raisonnables, c'est pourquoi l'une de leurs applications principales est la recherche des facteurs influents. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision sur les résultats [2].

#### **III.1.2. Terminologies**

Le plan d'expériences est un puissant outil de collecte et d'analyse de données qui peut être utilisé dans diverses situations expérimentales. Il permet de manipuler plusieurs facteurs d'entrée, en déterminant leur effet sur un résultat souhaité (réponse). En manipulant plusieurs entrées en même temps, le plan d'expérience peut identifier les interactions importantes qui peuvent être omises lors de l'expérimentation d'un facteur à la fois. Toutes les combinaisons possibles peuvent être étudiées (factorielle complète) ou seulement une partie des combinaisons possibles (factorielle fractionnaire).

Avant de commencer, il est nécessaire d'introduire quelques terminologies d'un plan d'expérience :

**La réponse :** est le résultat expérimental correspondant à la mise en place du paramètre du processus [3].

**Les facteurs :** les sources qui influencent la fonction caractéristique ou la fonction objective. Ils peuvent être changés pour améliorer les performances du système [4].

**Les niveaux :** les valeurs qu'un facteur ou une variable de conception peut avoir [4]. En général, leurs variations sont limitées entre deux bornes appelées respectivement : niveau bas (-1) et niveau haut (+1) qui définissent le domaine d'étude des facteurs.

**La fonction caractéristique :** Les réponses du système qui doivent être maximisées ou minimisées [4].

**L'interaction :** est la différence de réponse entre les niveaux d'un facteur qui diffère d'un niveau à un autre des autres facteurs [5].

## **III.2. METHODOLOGIE**

Les principales étapes de la méthode des plans d'expériences peuvent être résumées en [2]:

### **a- La préparation de l'étude qui consiste à**

- Définir l'objectif de l'étude ;
- Choisir la réponse qui va nous permettre d'atteindre l'objectif ;
- Rechercher les facteurs qui pourraient être influents sur la réponse ;
- Définir les niveaux des facteurs ;
- Savoir s'il ya existence ou non d'interactions entre les facteurs.

### **b- Le choix du plan d'expériences**

### **c- L'expérimentation**

Si l'on désire obtenir une évaluation de l'erreur expérimentale pour tester la significativité des coefficients du modèle, il faut faire de vraies répétitions, c'est-à-dire qu'il faut refaire l'ensemble de manipulations que l'on réalise pour chaque essai.

### **d- L'interprétation des résultats**

Les connaissances théoriques et pratiques du sujet traité sont indispensables à une bonne interprétation.

### **e- L'arrêt ou la poursuite de l'étude**

Si l'objectif a été bien défini, l'arrêt de l'étude coïncide avec son atteinte. Dans le cas où le résultat souhaité n'a pas été atteint, on essaye de changer de domaine ou d'appliquer un modèle plus élaboré [2].

## **III.3. DIFFERENTS TYPES DE PLANS [6, 7]**

Les plans d'expériences peuvent être classés en trois catégories. Les deux premières couvrent les facteurs indépendants. La troisième est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants.

Par définition, les facteurs indépendants sont des facteurs dont on peut choisir les niveaux comme on le désire. Les facteurs dépendants sont des facteurs dont les niveaux sont liés entre eux par une relation [2].

- **Plans de criblage**

Ces plans permettent de découvrir les facteurs les plus influents sur une réponse donnée. On distingue les plans fractionnaires et les plans factoriels complets qui sont aussi utilisés dans la modélisation.

- **Plans de modélisation**

Ils servent à obtenir une relation précise entre la variation des facteurs retenus et celle de la réponse. Les plans composites s'avèrent très pratiques pour maîtriser le nombre d'essais et une modélisation du second degré.

- **Plans de mélanges**

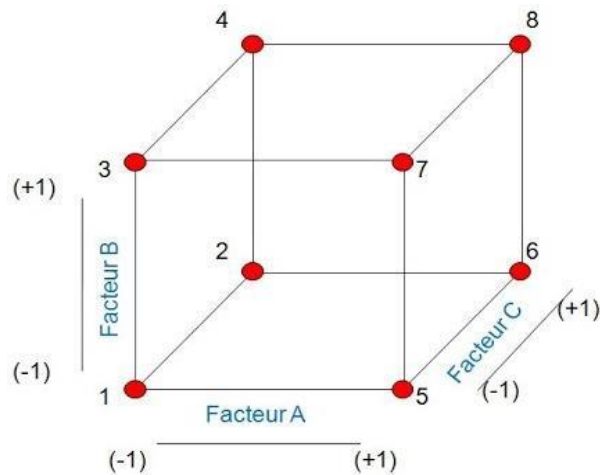
Ce sont des plans particuliers adaptés aux facteurs dépendants. Ils sont surtout utilisés pour étudier l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

#### **III.4. PLAN FACTORIEL**

L'une des méthodes de plans d'expériences la plus simple est le plan factoriel [4]. Ce dernier permet d'étudier les effets que peuvent avoir plusieurs facteurs qualitatifs et/ou quantitatifs, simultanément, sur une réponse [8]. L'objectif est d'identifier les facteurs qui ont un effet significatif sur la réponse, ainsi que d'étudier l'effet des interactions [3].

##### **III.4.1. Plan factoriel complet à 2 niveaux**

Le plan factoriel complet tient compte de toutes les combinaisons possibles ou limites du domaine d'étude : c'est le nombre maximal d'essai pour le plan d'expériences factoriel. Le nombre d'essai  $N$  se calcule d'après la formule suivante :  $N=2^k$  où  $k$  est le nombre de facteurs. Le fait de limiter les niveaux à deux est de mener une expérience factorielle complète, laquelle réduit le nombre de traitements et permet d'étudier tous les facteurs ainsi que leurs interactions. La figure III.1 montre graphiquement un plan factoriel complet pour trois facteurs.



**Figure III.1.** Plans factoriels complets 2<sup>3</sup>.

Les avantages de la conception factorielle complète sont nombreux, on y cite :

- 1/ Seuls deux niveaux sont requis pour chaque facteur, le test est facile à contrôler et le risque d'erreur est minimisé.
- 2/ Il traite toutes les combinaisons possibles de niveaux de facteurs et garantit les meilleurs résultats.
- 3/ La modélisation mathématique est instantanée [5].

Cependant, au-delà de 5 facteurs, le nombre d'expériences devient rapidement très important. Par exemple, pour 7 facteurs, il faudrait un total de 128 expériences. Pour diminuer le nombre des essais en conservant la possibilité d'étudier tous les facteurs, les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux ont été proposés.

#### **III.4.2. Plans factoriels fractionnaires**

Le plan factoriel fractionnaire est une fraction d'un plan factoriel complet. Un plan factoriel fractionnaire est construit de manière à pouvoir encore identifier les principaux effets.

En général, il peut être décrit par :  $N = 2^{k-p}$

Où :

- N est le nombre d'expériences.

- k est le nombre de facteurs à étudier.
- p est la taille de la fraction

Par conséquent,  $N = 2^{4-1}$  signifie que quatre facteurs seront examinés en  $2^3 = 8$  exécutions.

**III.5. APPLICATION DU PLAN FACTORIEL POUR L'ADSORPTION DE BM**

Les différents facteurs pris en considération durant cette étude, accompagnés de leurs domaines de variations minimales et maximales, sont reportés dans le tableau III.1. Ces paramètres ont été choisis en raison de leurs influences sur le processus d'adsorption.

**Tableau III.1.** Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.

Facteur	Symbole	Domaine et Niveaux	
		-1	+1
Température (°C)	T	25	55
Temps (min)	t	15	120
Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	C	100	200

En prenant en considération les valeurs du tableau III.1, une matrice d'expériences est construite afin de regrouper toutes les combinaisons possibles de niveaux, pour chaque facteur d'entrée. Le tableau III.2 représente la matrice de notre plan factoriel à 2 niveaux.

**Tableau III.2.** Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de BM par HPA.

Essaie	Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q ads (mg g <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	-1	52,85
2	+1	-1	-1	59,01
3	-1	+1	-1	55,65
4	+1	+1	-1	67,53
5	-1	-1	+1	42,38
6	+1	-1	+1	66,68
7	-1	+1	+1	53,97
8	+1	+1	+1	83,35

Une fois la matrice établie, l'analyse du plan factoriel est entamée afin d'obtenir une modélisation complète de l'adsorption de bleu de méthylène par HPA, en déterminant les effets des trois facteurs ainsi que leurs interactions sur la variation de la réponse.

### III.5.1. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique effectuée grâce au logiciel Minitab18 permet d'établir les paramètres qui régissent l'adsorption de BM par l'organohalloysite (Tableau III.3).

**Tableau III.3.** Analyse statistique des résultats expérimentaux.

Terme	Effet	Coeff	Coeff Ert	Valeur de T	Valeur de P	FIV
Constante	/	60,18	0,08	752,22	0,001	/
Temps	17,93	8,97	0,08	112,06	0,006	1,00
Température	9,90	4,95	0,08	61,84	0,010	1,00
Concentration	2,84	1,42	0,08	17,72	0,036	1,00
Température*Temps	2,70	1,35	0,08	16,87	0,038	1,00
Température*Concentration	8,91	4,46	0,08	55,69	0,011	1,00
Temps*Concentration	4,24	2,12	0,08	26,47	0,024	1,00

Le tableau III.3 regroupe différents coefficients qui permettent une compréhension statistique de cette planification où l'interprétation de ces données offre une lecture complémentaire à l'expérimentation.

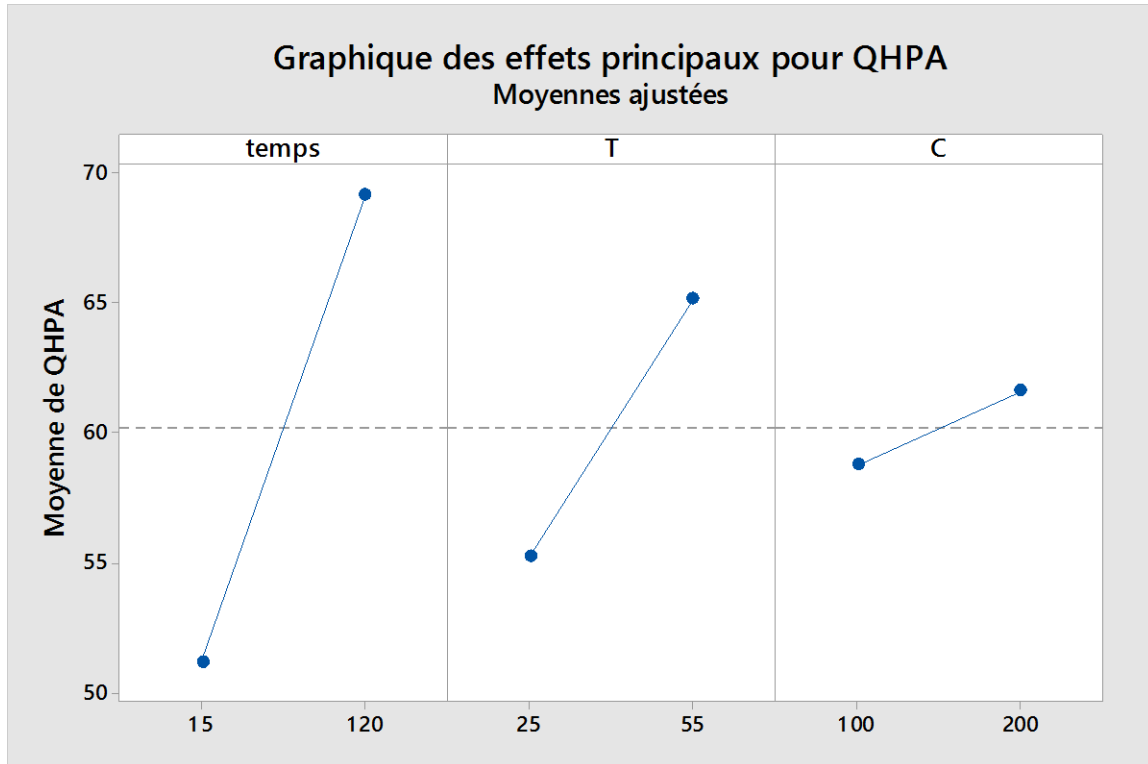
Les deux premières colonnes représentent respectivement l'effet global et l'effet moyen (Coeff.) de tous les termes sur la réponse. Ils décrivent l'importance et le sens de la relation facteurs/réponse : plus l'effet du facteur sur la réponse augmente plus son influence est grande comme l'effet du temps. Le signe du coefficient indique la direction de cette relation : un effet positif est l'augmentation de la réponse lors du passage du facteur de -1 à +1.

Le coeff. Ert est l'erreur type du coefficient il indique la précision lors de son l'estimation. La valeur de T mesure le rapport entre le coeff et son erreur type et permet de calculer la valeur de P. Cette dernière permet de déterminer si l'association entre la réponse et chacun des termes du modèle est statistiquement significative, en comparant la valeur de P du terme au seuil de signification fixé à 0,05. Un paramètre significatif est un paramètre qui a une valeur de P inférieure à 0,05 et, donc, où la variation de sa valeur génère une variation dans la réponse à 95% de certitude.

Dans notre étude, tous les facteurs étudiés, ainsi que leurs interactions ont une valeur de P inférieure à 0,05. Par conséquent, ils sont tous statistiquement significatifs.

#### III.5.1.1. Influence de chaque effet

Le graphique des effets principaux permet d'afficher les moyennes des données et, par conséquent, de comprendre l'influence des facteurs sur la réponse continue. La figure III.2 montre l'effet de chacun des trois facteurs sur la réponse.

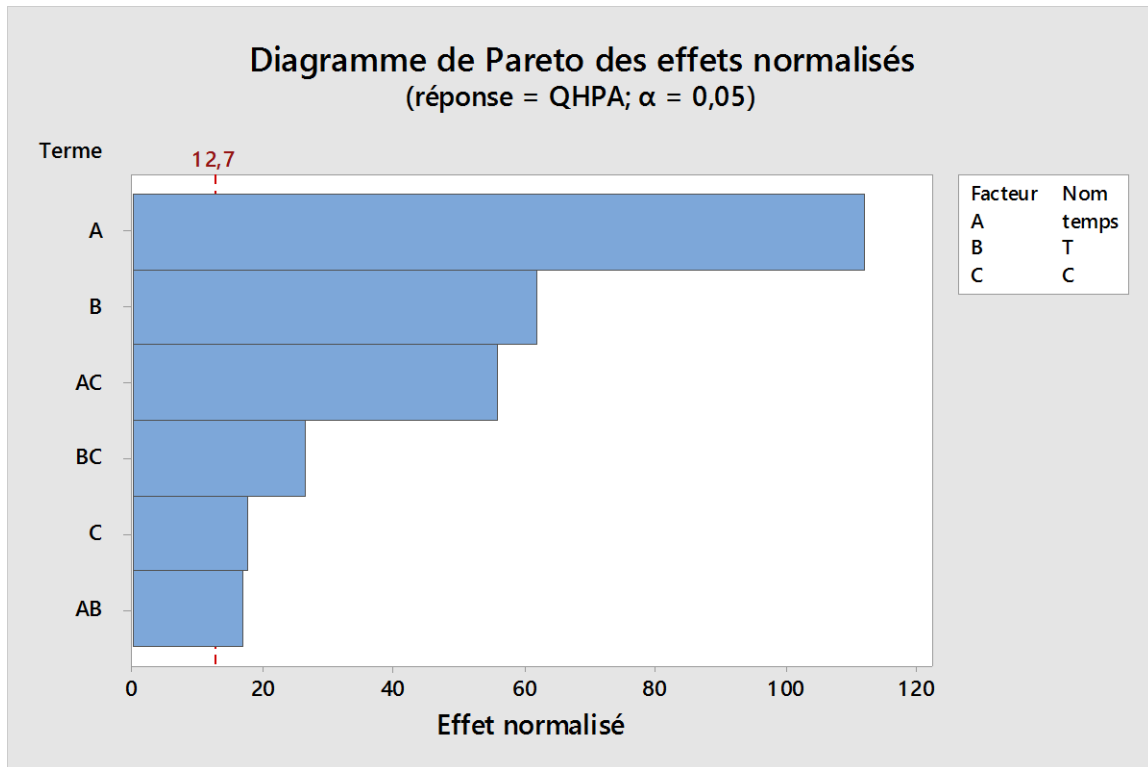


**Figure III.2.** Influence de chaque effet sur la réponse.

En se basant sur les données de la figure III.2, les trois facteurs ont un effet global positif, ce qui signifie que l'adsorption est meilleure à leurs niveaux +1. Le temps de contact a l'effet le plus important, suivi par la température et la concentration. Afin de confirmer ce constat, le diagramme de Pareto est l'un des moyens les plus simples et efficaces.

#### III.5.1.2. Diagramme de Pareto

Ce diagramme sert à classer les facteurs ainsi que leurs interactions selon le degré d'influence sur la réponse du modèle. L'histogramme obtenu (Figure III.3) montre la contribution de chaque facteur ou interaction sur la variation de quantité adsorbée par ordre d'influence décroissant [9]. Pour ce diagramme, l'interaction d'ordre 3 a été négligée en raison de sa faible influence. Une grande influence de cette interaction est rarement rencontrée [10].



**Figure III.3.** Diagramme de Pareto.

D'après le diagramme, les paramètres facteurs et interactions étudiés dépassent la ligne rouge et sont, donc, significatifs. Hamdi et al. [11] ont trouvé que le temps de contact, la concentration initiale et leur interaction sont significatifs pour l'adsorption de bleu de méthylène. Un résultat similaire a été trouvé par Setiabudi et al. [12], pour les facteurs concentration et température, ainsi que leur interaction.

Le diagramme de Pareto confirme les résultats montrés sur la figure III.2. L'effet des facteurs évolue selon la séquence suivante :

Effet de temps > Effet de température > effet de concentration.

Pour les interactions, la séquence évolue comme suit :

temps\*concentration > température\*concentration > temps\*température

Cette dernière séquence peut être mieux visualisée grâce au diagramme des interactions qui permet de déterminer à quel point l'influence d'un facteur sur la réponse varie selon le niveau du second facteur.

#### III.5.1.3. Diagramme des interactions

Une interaction entre  $\alpha$  et  $\beta$  se produit lorsque l'effet du facteur  $\alpha$  est différent, selon le niveau du facteur  $\beta$  dont il est question. Le graphique des interactions, appliqué à cette étude, est illustré sur la figure III.4.

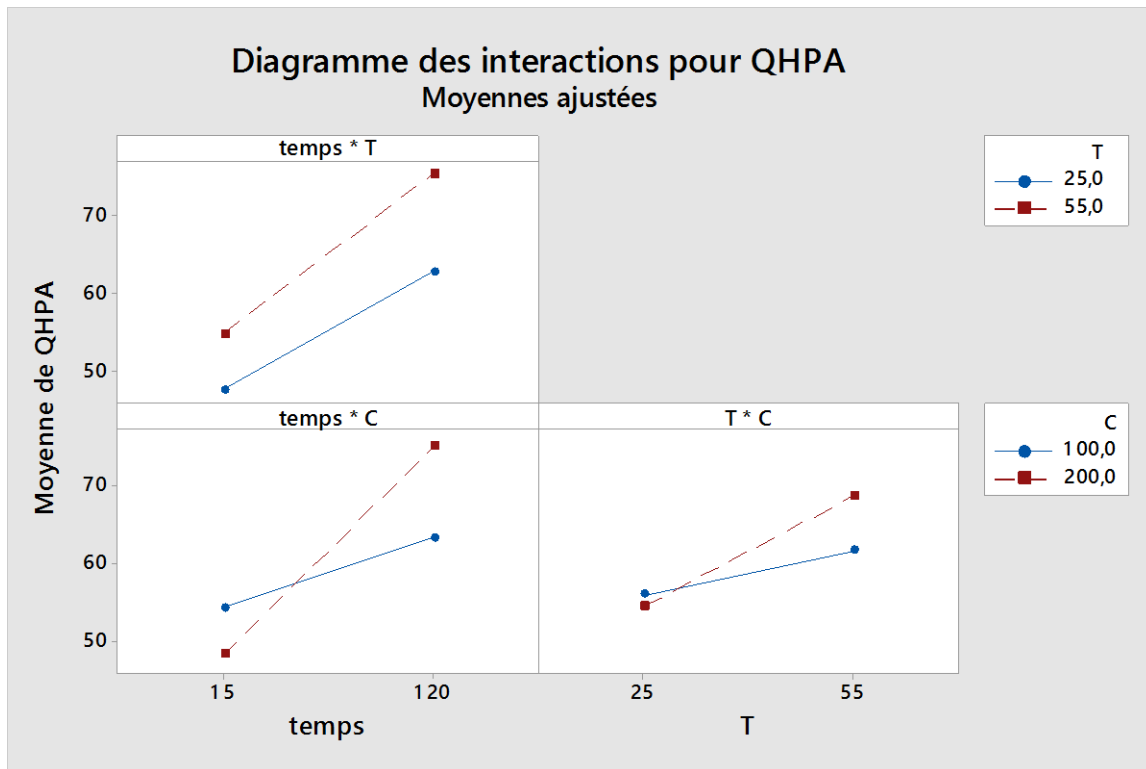


Figure III.4. Diagramme des interactions.

L'interaction la plus significative temps\*concentration s'explique par le fait que le matériau a besoin de plus de temps pour adsorber une concentration élevée, par rapport à une concentration plus basse. En effet, le matériau atteint son équilibre au bout de 120 min pour les deux concentrations, à la différence qu'à partir de 15 min, l'adsorption n'est pas aussi importante pour une solution moins concentrée que pour une solution chargée en molécules. Par conséquent, une concentration de 200 mg L<sup>-1</sup> augmente plus entre 15 et 120 min que 100 mg L<sup>-1</sup> qui n'augmente que modérément.

L'adsorption de BM par HPA est endothermique. Selon le diagramme des interactions, la variation de température de 25 à 55 °C génère plus d'effets sur la quantité adsorbée pour une concentration de 200 mg L<sup>-1</sup> que pour 100 mg L<sup>-1</sup>. Ceci peut être expliqué par une occupation plus grande de sites d'adsorption pour une concentration supérieure, en raison de la présence d'un grand nombre de molécules d'adsorbats : chaque site d'adsorption a besoin d'énergie.

Ainsi, une température plus élevée impacte plus l'adsorption où les sites les plus actifs seraient impliqués.

La troisième interaction est celle entre le temps et la température. D'après la figure III.4, après 15 min d'adsorption, l'écart entre 25 et 55 °C n'est pas aussi conséquent qu'à 120 min. C'est le résultat de l'activation thermique. L'effet température amène plus d'influence pour un temps supérieur où une majorité de sites d'adsorption sont concernés. Ainsi, ils sont activés grâce à l'apport de l'énergie thermique et l'adsorption augmente créant un écart en quantités adsorbées entre les deux temps considérés.

#### III.5.1.4. Graphique de contour

Un graphique de contour affiche une vue en deux dimensions dans laquelle des points ayant la même réponse sont reliés, pour produire des lignes de contour de réponses constantes. De plus, il permet d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables [3]. Il offre une estimation sur la réponse à travers la variation de ses deux facteurs. La figure III.5 est une représentation en deux dimensions des deux paramètres les plus significatifs : le temps de contact et la température. La concentration, le facteur le moins influant, a été maintenue au niveau 0 c'est-à-dire 150 mg L<sup>-1</sup>.

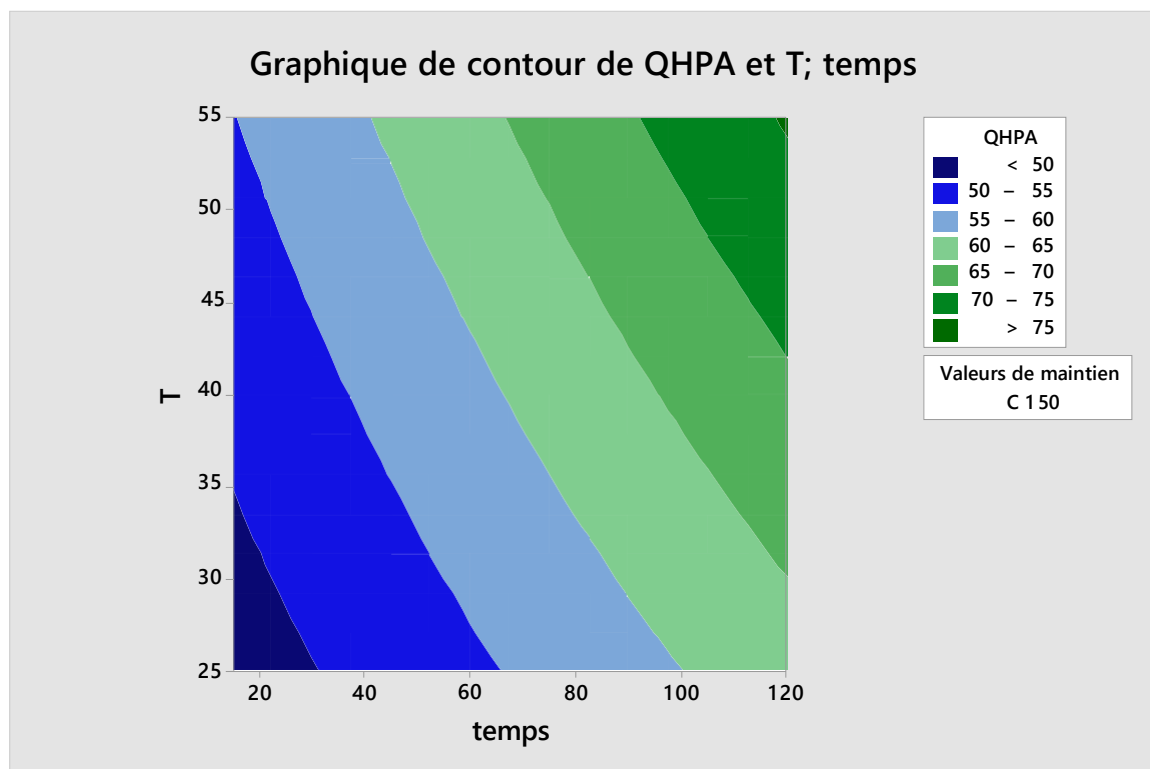


Figure III.5. Graphique de contour à une température de 40 °C.

Ce graphique de contour confirme que les meilleures quantités sont adsorbées aux niveaux maximaux de la température et du temps de contact. Il confirme que l'effet du temps est plus visible aux hautes températures, où les contours sont plus nombreux causant une meilleure amélioration que pour les températures les plus basses.

### III.5.2. Modélisation mathématique

La modélisation, c'est l'ensemble du processus qui permet l'intervention des mathématiques dans une science basée sur l'expérience ou l'observation. En modélisation, deux approches s'opposent en liant une réponse (les résultats expérimentaux) aux facteurs (les variables d'études considérées).

Une modélisation mathématique est nécessaire pour mettre en évidence la liaison pouvant exister entre la réponse, notée  $y$ , et plusieurs facteurs notés  $X_1, X_2, \dots, X_n$ .

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots n} x_i x_j \dots x_n \quad (\text{III.1})$$

Modéliser une réponse sert à calculer ensuite toutes les réponses appartenant au domaine d'étude, sans passer par l'expérimentation. Le modèle mathématique obtenu est le suivant :

$$\begin{aligned} Q_{\text{ads}} = & 69,957 - 0,2094 \text{ Température} - 0,15238 \text{ temps} - 0,19914 \text{ Concentration} \\ & + 0,001714 \text{ Température} * \text{temps} + 0,002823 \text{ Température} * \text{Concentration} \\ & + 0,001697 \text{ temps} * \text{Concentration} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Afin de vérifier sa fiabilité, ce modèle devra être validé par les paramètres d'ajustement et les erreurs relatives.

#### III.5.2.1. Ajustement du modèle

L'ajustement du modèle obtenu est déterminé par les valeurs des paramètres regroupées dans le tableau III.4.

**Tableau III.4.** Les paramètres d'ajustement du modèle.

S	R <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> (ajust)	R <sup>2</sup> (prév)
0,23	99,99 %	99,97 %	99,69 %

Avec :

S : mesuré en unités de la variable de réponse, S représente la distance entre les valeurs de données et les valeurs ajustées. Plus S est petit, mieux le modèle décrit la réponse.

$R^2$  : Plus la valeur  $R^2$  est élevée, plus le modèle est ajusté aux données.

$R^2$  (ajust) : contrairement à  $R^2$ , La valeur de  $R^2$  ajusté intègre le nombre de prédicteurs dans le modèle, uniquement s'ils apportent un plus, pour permettre de choisir le modèle correct.

$R^2$  (prév) : La valeur  $R^2$  prévu permet de déterminer la capacité du modèle à prévoir la réponse pour de nouvelles observations. Les modèles ayant des valeurs de  $R^2$  prévu élevées ont une meilleure capacité de prévision.

L'analyse a donné une valeur de S faible, indiquant des valeurs calculées avec peu d'incertitudes. Les valeurs de  $R^2$  sont toutes très satisfaisantes : le  $R^2$  ajusté indique le bon choix des facteurs et le  $R^2$  prévu indique la bonne capacité du modèle à prédire les valeurs qui n'ont pas servi dans la matrice initiale. C'est-à-dire qu'à partir de l'équation III.2, il est possible de déterminer les valeurs de la quantité absorbée théoriquement, car les paramètres choisis sont adéquats.

#### III.5.2.2. Erreurs relatives du modèle

Pour appuyer ces résultats, les erreurs relatives aux valeurs théoriques et expérimentales sont estimées. C'est un bon indicateur pour évaluer la justesse du modèle (Tableau III.5).

**Tableau III.5.** Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats planifiés.

Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q exp (mg g <sup>-1</sup> )	Q ads (mg g <sup>-1</sup> )	Err (%)
25	15	100	52,85	52,77	0,155
25	15	200	42,38	42,46	0,182
25	120	100	59,01	59,09	0,129
25	120	200	66,68	66,59	0,130
55	15	100	55,65	55,73	0,137
55	15	200	53,97	53,88	0,159
55	120	100	67,53	67,44	0,128
55	120	200	83,35	83,42	0,084

Le tableau III.5 donne des erreurs relatives très satisfaisantes et l'erreur relative moyenne est de 0,14 %. Ces erreurs très faibles étaient attendues, sachant que ces résultats ont servi à la construction de la matrice.

### Chp III. Planification des expériences appliquée à l'adsorption de bleu de méthylène

Le vrai challenge est de vérifier la fiabilité de ce modèle avec des valeurs qui n'ont pas été incorporées dans la matrice initiale. Le  $R^2$  prévu du modèle est de 99,67%. Cette valeur suggère que le modèle peut prédire les valeurs avec justesse, sans recourir aux expérimentations. Pour confirmer cette hypothèse, le tableau III.6 calcule les erreurs relatives obtenues pour les expériences qui ont été réalisées précédemment (chapitre II) mais qui n'ont pas servi à la planification des expériences, à l'instar de l'isotherme à 40 °C.

**Tableau III.6.** Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats non planifiés.

Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q exp (mg g <sup>-1</sup> )	Q ads (mg g <sup>-1</sup> )	Err (%)
25	30	200	48,10	45,91	4,56
25	60	200	58,05	52,80	9,04
40	15	200	48,56	32,05	0,80
40	30	200	54,92	34,33	5,31
40	60	200	60,72	38,88	1,73
40	120	200	65,43	48,09	4,94
55	30	200	62,55	58,10	7,11
55	60	200	71,38	66,54	6,78

Avec de faibles erreurs relatives et une erreur relative moyenne de 5,03 %, pour les résultats non planifiés, ce modèle est adéquat avec l'expérience et décrit convenablement l'expérimentation étudiée. Il est fiable pour une prévision de qualité.

Les valeurs de  $R^2$  obtenues pour cette planification, l'erreur relative moyenne de tout le modèle et l'influence logique des facteurs et interactions qui régissent cette expérimentation suggèrent que la planification réalisée est parfaitement représentative de l'adsorption de BM par HPA.

### **III.6. CONCLUSION**

Afin d'appuyer les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption de bleu de méthylène par l'halloysite intercalée, les plans d'expériences ont offert une lecture statistique qui enrichit la compréhension. Un plan factoriel complet à 2 niveaux et 3 facteurs est utilisé. Le temps de contact a donné le meilleur effet suivi de la température et de la concentration. L'interaction entre facteurs la plus importante est celle entre la concentration et le temps de contact : une concentration élevée génère une augmentation plus importante, jusqu'au temps d'équilibre, qu'une concentration faible. L'interaction température-temps montre que les 2 facteurs ont une vraie importance dans l'adsorption qui réagit différemment entre les 2 températures à différent temps. Le graphique de contour donne une lecture complémentaire et confirme les résultats du diagramme des interactions. En plus, le modèle mathématique obtenu a donné des erreurs relatives insignifiantes pour les résultats qui ont servi à construire la matrice. Il est également pertinent pour les résultats qui n'ont pas été incorporés dans la planification. Ce fait témoigne de sa grande fiabilité qui résulte d'un choix judicieux des facteurs étudiés et d'une modélisation appropriée. Enfin, les paramètres d'adéquation du modèle sont très satisfaisants et confirment que la planification a été parfaitement menée.

**REFERENCES**

- [1] J. Goupy, Introduction aux Plans d'expériences, Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
- [2] Casajus, Hubert. Étude de la polymérisation enzymatique de la malolactonates en présence de lipases, (2017).
- [3] Site web: <https://www.minitab.com/fr-fr/>
- [4] Design of experiments, Analytic methods for design practice, Springer, London, (2007).
- [5] N. Boudjeniba-Bouzaouit, Etude par simulation numérique de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidique. Thèse de magister. Université Badji Mokhtar–Annaba, Algérie (2012).
- [6] R. L. Plackett, J. P. Burman, The design of optimum multifactorial experiments, *Biometrika*, 33 (1946)
- [7] M. Pillet Maurice, Introduction aux Plans d'expériences par la méthode Taguchi, les Editions d'organisation, Paris, (1992) 224.
- [8] M. S. Daas, Plan experiences. Cours. Université de Constantine, Algérie (2020).
- [9] B. Assaad, Contribution à la prise en compte des aspects thermiques des machines électriques dans un environnement mécatronique, Centre Technique des Industries Mécaniques Université de Technologie de Compiègne, (2015) 100.
- [10] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, (2010).  
[http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010\\_Tours\\_Hoinard\\_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf](http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf)
- [11] L. Hamdi, L. Boumehdi-Toumi, Z. Salem, K. Allia, Full factorial experimental design applied to methylene blue adsorption onto Alfa stems. *Desalination and Water Treatment*, 57(13) (2015) 6098–6105. doi:10.1080/19443994.2015.1029003.
- [12] H. D. Setiabudi, R. Jusoh, S. F. R. M. Suhaimi, S. F. Masrur, Adsorption of methylene blue onto oil palm (*Elaeis guineensis*) leaves: Process optimization, isotherm, kinetics and thermodynamic studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 63 (2016) 363–370. doi:10.1016/j.jtice.2016.03.035.

### CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier un minéral argileux de type 1:1, une halloysite, par un composé organophosphoré (PA), et de l'utiliser dans l'adsorption de bleu de méthylène (BM). Après intercalation avec PA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de 15,2 Å, pour un taux d'intercalation de 42%. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. L'adsorption de BM est rapide au cours des 30 premières minutes, quelque soit le matériau considéré. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact. L'adsorption de BM suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre avec une contribution de ceux de diffusion intraparticulaire et d'Elovich. Les isothermes expérimentales sont de type L, d'après la classification de Giles et al. L'affinité de HPA pour BM est beaucoup plus grande que celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 100,7 et 65,9 mg g<sup>-1</sup>, soit un rapport de 1,5. En d'autres termes, l'intercalation introduit dans le matériau HPA une fraction organique qui contribue à l'adsorption de contaminants organiques, tel que BM. La modélisation des isothermes a été menée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales de H et HPA suit convenablement le modèle de Langmuir. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques a révélé que l'adsorption est un processus endothermique et spontané, à haute températures, avec un système adsorbat- adsorbant désordonné. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de BM. L'étude de la régénération a montré que HPA maintient sa capacité d'adsorption durant cinq cycles.

Afin d'appuyer les résultats de l'expérimentation, les plans d'expériences ont offert une lecture statistique qui enrichit la compréhension. Un plan factoriel complet à 2 niveaux et 3 facteurs est utilisé. Le temps de contact a donné le meilleur effet suivi de la température et de la concentration. L'interaction entre facteurs la plus importante est celle entre la concentration et le temps de contact. Le modèle mathématique obtenu est le suivant :

## Conclusion générale

---

$$Q_{\text{ads}} = 69,957 - 0,2094 * \text{Température} - 0,15238 * \text{temps} - 0,19914 * \text{Concentration} \\ + 0,001714 * \text{Température} * \text{temps} + 0,002823 * \text{Température} * \text{Concentration} \\ + 0,001697 * \text{temps} * \text{Concentration}$$

Ce modèle décrit très bien l'expérimentation réalisée et a donné des résultats fiables, à la fois pour les résultats planifiés et non planifiés, avec des valeurs des paramètres d'ajustement très satisfaisants et des erreurs relatives faibles. Au final, la planification menée décrit parfaitement l'adsorption de bleu de méthylène par HPA.