



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 des procédés des matériaux**

**Thème**

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

Présenté par

1- BELKHODJA Maroua

Soutenu le 24/06/ 2023 devant le jury composé de :

Présidente :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur :	MEKHATRIA Djilali	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-rapporteur:	KHELIFA Mounir	Docteur en G. chimique	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2022/2023

# *Dédicaces*

*Je dédie ce travail à*

*À mes très chers parents Pour leur patience et leur réconfort dans Les  
moments de doute et de découragement.*

*À mes frères mohamed abderahmen et abdenacor*

*À toutes mes copines : douaa, Salem, Souhila, Hakima, Imen, Rahila  
, Soumia, Batoula.*

*À tous mes enseignants.*

*À tous mes collègues Et amies pour leurs conseils et leur soutien  
précieux.*

*À tous ceux qui me sont chers*

*À tous ceux qui m'ont soutenue durant la réalisation de ce mémoire.*

*Maroua*

## **Remerciements**

*Avant tout, je remercie Dieu Tout-Puissant de m'avoir donnée le courage, la force et la patience afin d'achever ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M) dirigé par Madame **NEMCHI Fadéla**, Professeure à l'université de Mostaganem. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à **Monsieur KHELIFA Amine**, Professeur à l'Université de Mostaganem pour son soutien tout le long de la réalisation de ce mémoire, pour sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements, ainsi que d'avoir mis tous les moyens à ma disposition afin d'accomplir ce modeste travail..*

*Je suis honorée par la présence de **Madame MAROUF Kheira**, Professeure à l'université de Mostaganem, en tant que présidente du jury de soutenance. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude d'avoir accepté de présider le jury en dépit de ses nombreuses occupations.*

*Mes remerciements vont également à **Monsieur MEKHATRIA Djilali**, Maître de Conférences B à l'université de Mostaganem, pour avoir aimablement accepté d'examiner ce travail.*

*Un grand merci à mon co-encadrant **KHELIFA MOUNIR**, docteur en génie des procédés, spécialité génie chimique, à l'université de Mostaganem, pour m'avoir dirigée et orientée durant mon séjour au laboratoire SEA2M, pour son suivi constant et ses encouragements incessants.*

*Je tiens aussi à remercier **Monsieur AMAR Amine**, doctorant à l'Université de Mostaganem, pour son suivi constant et ses encouragements.*

*Mes remerciements vont également au personnel du laboratoire SEA2M.*

*Enfin, j'exprime ma reconnaissance envers ma famille et mes amies qui m'ont apportée leur soutien affectif et moral tout au long de mon cursus.*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	4
CHAPITRE II. ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE PAR ARGILE..... DE TYPE 1:1 MODIFIEE CHIMIQUEMENT	.24
CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE..... A L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE	51
CONCLUSION GENERALE.....	65

## INTRODUCTION GENERALE

Le problème de la pollution des eaux et des sols demeure entier, car de nombreuses activités industrielles continuent de générer divers polluants, causant une nuisance majeure. Les eaux usées industrielles et les polluants produits par l'utilisation intensive d'engrais chimiques, de pesticides, de métaux lourds et de colorants sont les principales causes de la pollution de l'environnement [1].

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

Parmi les procédés de traitements physico-chimiques, l'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus efficaces et les plus éprouvées, potentiellement applicables dans le traitement des eaux usées [3]. Elle est 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 [4-9]. Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé en raison de sa capacité à adsorber les polluants organiques [10]. Cet adsorbant a toutefois un coût élevé et reste difficile à régénérer [11].

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. La modification chimique par attaque acide est une méthode de choix car elle permet d'obtenir des argiles ayant une bonne surface spécifique [13].

L'objectif de notre mémoire de fin d'études est de modifier chimiquement une argile de type 1:1 par attaque acide avec  $H_2SO_4$ , de la caractériser par adsorption d'azote à 77 K 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. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver l'influence des paramètres tels que concentration, temps de contact et température sur l'adsorption du bleu de méthylène.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres:

- **Chapitre I:** englobe une étude bibliographique concernant les argiles, le colorant bleu de méthylène et son adsorption.
- **Chapitre II:** consiste en une étude expérimentale de l'adsorption en tenant compte des paramètres sus-cités.
- **Chapitre III:** planification des expériences en utilisant le logiciel MINITAB 18.

Ce mémoire s'achève par une conclusion générale reprenant l'essentiel des résultats.

## REFERENCES

- [1] R. Somma, V. Kumar, J. Barco, Surface water, groundwater, and soil pollution: sustainable water and soils resources management and human health risk assessment and ecology”, Chemosphere, (2023) 139295.
- [2] N.B. Singh, N.P. Singh, A.K. Singh, J-P Lellouche, Nanocomposites for dye remediation from aqueous solutions, in Biogenic Sustainable Nanotechnology, Micro and Nano Technologies, (2022) 249-266.
- [3] W. Wang, A. Wang, Perspectives on green fabrication and sustainable utilization of adsorption materials for wastewater treatment, Chemical Engineering Research and Design, 187 (2022) 541-548.
- [4] A. Khelifa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach, Adsorption de CO<sub>2</sub> par des zeolithes X échangees par des cations bivalents. Annales de Chimie Science des Matériaux, 26 (2001) 55-66.
- [5] 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.

- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] A. Khalfa, S. Mellouk, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Removal of catechol from water by modified dolomite: performance, spectroscopy, and mechanism, *Water Science Technology* 77.7 (2018) 1920–1930.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] F. Salvador, N. Martin-Sanchez, M.J. Sanchez-Montero, J. Montero, C. Izquierdo, Regeneration of activated carbons contaminated by phenol using supercritical water, *The Journal of Supercritical Fluids*, 74 (2013) 1-7.
- [12] H. Guan, Y. Zhao, 9 - Decontamination application of nanoclays in Clay Nanoparticles Properties and Applications, *Micro and Nano Technologies*, 2020, 203-224.
- [13] F. Bessaha, K. Marouf-khelifa, I. Batonneau-gener, A. Khelifa, Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 14609–14621.

# CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. ARGILES

Une argile est générée majoritairement par altération de roches, puis est en perpétuelle évolution sur des temps à l'échelle géologique. Le mot argile est récent, il vient du grec Argilos, dérivé d'Argos, qui veut dire blanc. Ces matériaux sont utilisés dans différents domaines : céramique fine, matériaux de construction ... Certaines argiles, très pures, permettent de rendre la pâte à papier blanche. Dans les peintures, l'ajout en tant que charges minérales permet d'obtenir la rhéologie souhaitée ainsi que la stabilité des suspensions. En fonderie, elles servent à réaliser des moules. Leur intégration dans les polymères améliore les propriétés mécaniques (aux chocs) et thermique (au feu) du composite obtenu, suivie d'une transformation chimique. Différents types d'argiles (verte, blanche et rouge, principalement) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [1].

### I.1.1. Structure des minéraux argileux

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou occupé par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé « unité structurale ».

Couche tétraédrique : le plan ou la couche tétraédrique, noté Te est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium. Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement  $\text{Si}^{4+}$ , peut être substitué par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ .

Couche octaédrique : noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium, les cations octaédriques sont généralement  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  [2]. Une distance entre les couches appelées distances interfoliaires soit vide soit occupé par des cations et des molécules d'eau.

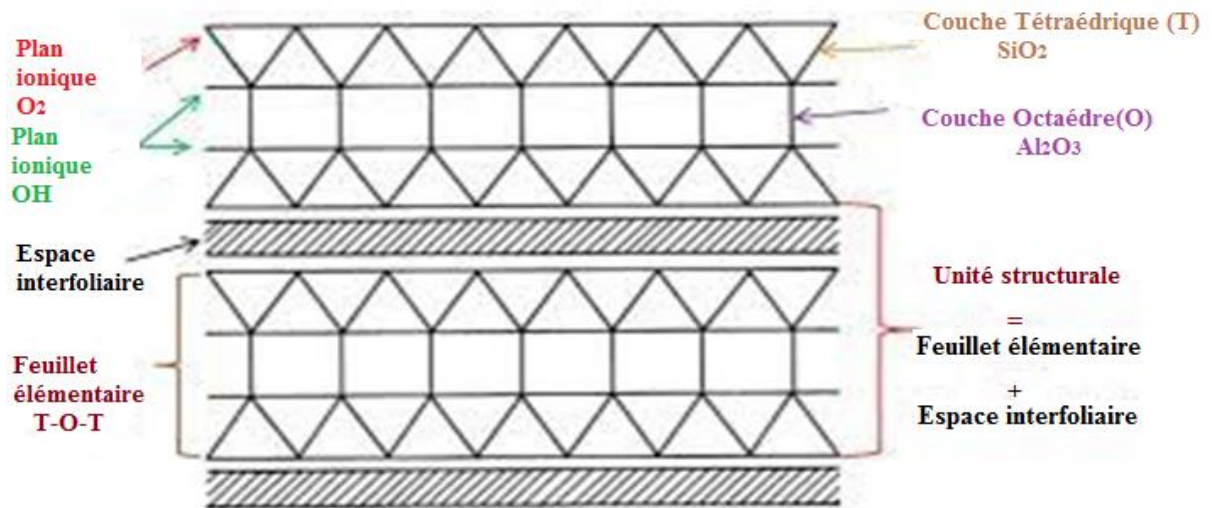


Figure I.1. Structure élémentaire de feuillet d'argile [3].

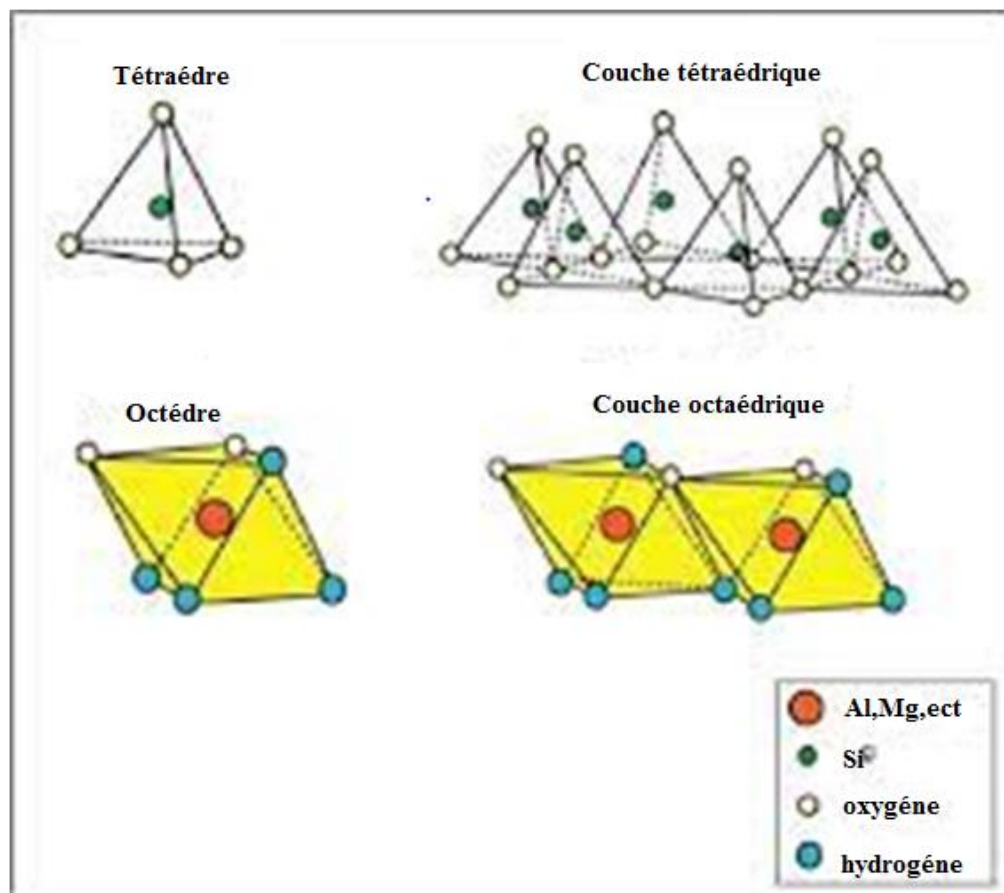


Figure I.2. Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique.

### I.1.2. Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont constitués d'une couche tétraédrique bidimensionnelle de composition  $T_2O_5$  (T pouvant être  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). Ces tétraèdres sont liés à des octaèdres aluminiques et/ou magnésiens [4]. Ces différentes couches constituent un feuillet élémentaire. Les minéraux argileux sont ainsi des aluminosilicates hydratés, de structure bidimensionnelle, constitués d'un empilement de feuillets de structure bien définie.

#### ➤ Minéraux de type TO

Chaque feuillet des minéraux TO ou 1:1 est constitué d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O) (Figure I.3). L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 7 et 7,4 Å. La kaolinite  $Si_2O_5Al_2(OH)_4$  dioctaédrique et la chrysotile  $Si_2O_5Mg_3(OH)_4$  trioctaédrique sont des exemples de structure TO.

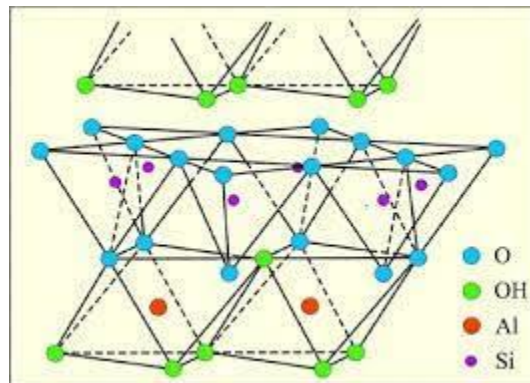
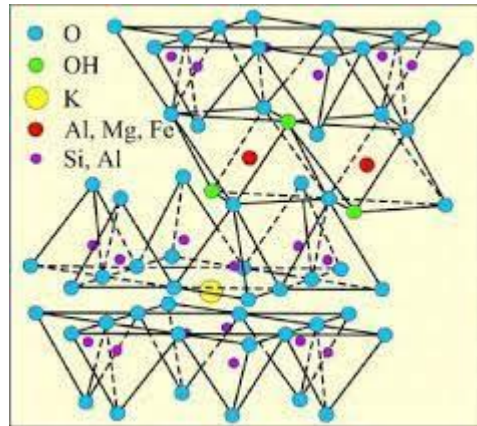


Figure I.3. Minéral argileux de type 1:1.

#### ➤ Minéraux de type TOT

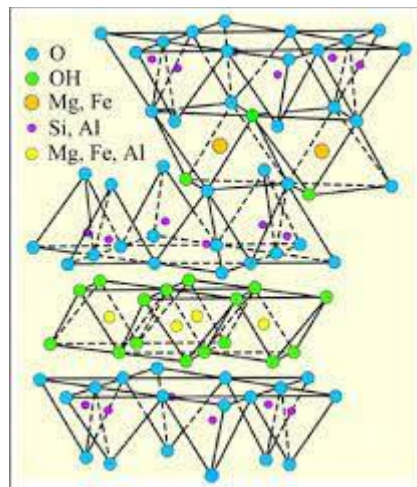
Les minéraux TOT ou 2:1 se caractérisent par la présence de deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique (Figure I.4). L'épaisseur de l'espace basal est comprise entre 10 et 16 Å. Les smectites (ex : montmorillonite dioctaédrique et saponite trioctaédrique) et les micas sont des minéraux TOT couramment utilisés dans la fabrication des abrasifs.



**Figure I.4.** Structure de minéral argileux de type 2 :1.

➤ **Minéraux de type TOTO**

Une couche octaédrique est associée aux couches caractérisant un motif TOT. Les minéraux ainsi formés sont dits TOTO ou 2:1:1 (Figure I.5). L'épaisseur de l'espacement basal est d'environ 14 Å.

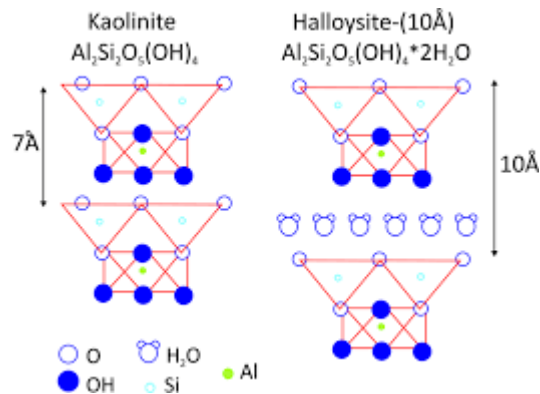


**Figure I.5.** Représentation schématique de chlorite.

**I.1.3. Minérale argileux 1:1 de type halloysite**

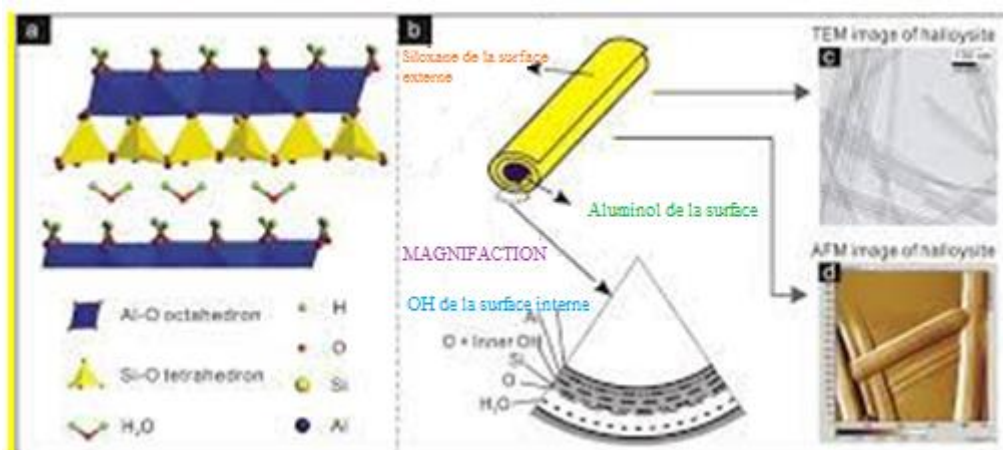
Le nom halloysite (H) a été attribué en hommage au belge Omalius d'Halloy. C'est une variété hydratée de la kaolinite, nommée également endellite, de formule chimique :  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + n\text{H}_2\text{O}$ . La structure de ce minéral est semblable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

ions ainsi que des molécules organiques peuvent également prendre place. La cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la Figure I.6 [5].



**Figure I.6.** Structures de kaolinite et halloysite.

L'hydrate d'halloysite (lorsque  $n = 2$ ) est appelé "halloysite (10 Å)", avec une couche de molécules d'eau entre plusieurs couches, et la notation "10 Å" indique la valeur  $d_{001}$ . La structure déshydratée des halloysites (lorsque  $n = 0$ ) est appelée "halloysite (7 Å)" est obtenue par la perte de molécules d'eau sous l'influence d'un léger chauffage et/ou d'un environnement vide. Leurs surfaces externes sont constituées de groupes Si–O–Si et leurs surfaces internes sont en Al–OH. Ajusté comme un tétraèdre et enroulé du fait du décalage entre ces deux feuillets (Figure I.7).



**Figure I.7.** Structure de l'halloysite.

L'halloysite possède une surface spécifique plus élevée et un volume total de pores plus grand que ceux de la kaolinite. Ceci est dû aux différents types de pores disponibles dans l'halloysite. On distingue ainsi : - les mésopores formés dans le tube lors de la déshydratation, résultant des couches enroulées [6, 7] - les lumens inhérents à la cavité intérieure des cristaux tubulaires (Figure I.7). - les vides formés entre les particules agglomérées (50-100 nm) [8, 9].

#### **I.1.4. Modification des argiles de type 1:1**

Les argiles de type 1 :1 modifiées suscitent à nouveau un regain d'intérêt, depuis qu'elles ont été à l'origine de l'obtention de matériaux nanocomposites susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle [10-12]. Par rapport à la kaolinite, l'halloysite se distingue par la présence de Si–O–Si, sur la paroi externe des tubes et des groupes aluminol, Al–O–H sur la paroi interne des tubes qui délimite un vide, appelé lumen. Ces différentes possibilités font que l'halloysite, une fois modifiée, peut révéler d'intéressantes propriétés physicochimiques.

## **I.2. ADSORPTION**

L'adsorption est définie comme étant un phénomène physico-chimique qui est spécifié en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles, aussi comme étant un phénomène de surface où des molécules se fixent sur la surface solide d'un substrat selon divers processus. A partir de type des phases adjacentes, on peut spécifier cinq types d'interface : gaz-solide; gaz-liquide; liquide-liquide; liquide-solide; et solide-solide. L'adsorption aura lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant [13].

### **I.2.1. Types d'adsorption**

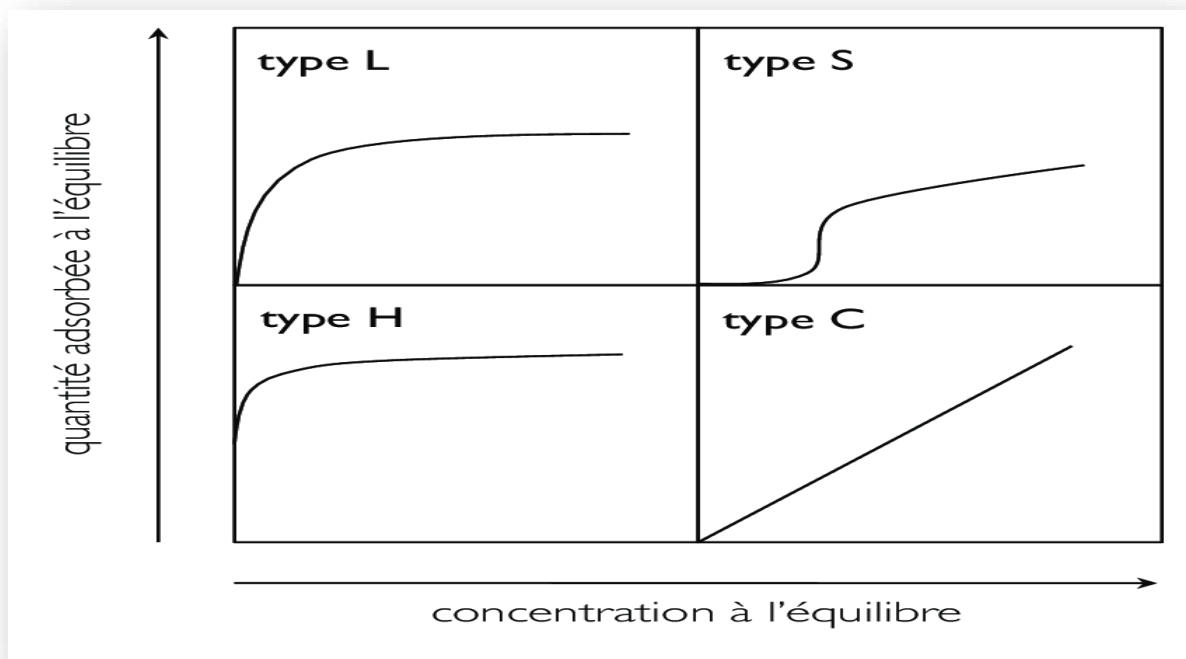
On distingue les adsorptions physique et chimique qui dépendent de la nature des liaisons formées ainsi que de la quantité d'énergie dégagée [14].

I.2.1.1. Physisorption (adsorption physique) : La physisorption met en jeu des liaisons faibles de type forces de Van der Waals, il se produit bien avant que le fluide n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante, à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est non spécifique et en général réversible, où l'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales [15].

I.2.1.2. Chimisorption (adsorption chimique) : L'adsorption chimique entraîne un transfert d'électrons entre le solide et le gaz. C'est une véritable réaction chimique [15].

### I.2.2. Classification des isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure I.8 présente cette classification [28].



**Figure I.8.** Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al..

### I.2.3. Différents types d'adsorbants

L'efficacité d'élimination a été décrite comme fortement dépendante de la sélection des paramètres de fonctionnement tels que la concentration initiale de l'adsorbât, dosage de l'adsorbât. Pour cette raison, les comparaisons entre différentes études ne sont pas possibles. Par conséquent, les comparaisons entre les différents documents de recherche ne sont pas possibles. En revanche, la capacité maximale d'adsorption donne une meilleure indication de l'efficacité de l'adsorbant. La capacité maximale d'adsorption exprime mieux le potentiel intrinsèque de l'adsorbant pour le BM. Les adsorbants ont été classés comme :

**Classe A :** Les biosorbants sont une classe d'adsorbants dérivés de la biomasse et d'autres biomatériaux qui ne subissent pas de dégradation thermochimique. biomatériaux qui ne subissent aucune décomposition thermochimique avant d'être utilisés.

La principale caractéristique des biosorbants est qu'ils conservent la composition originale du biomatériau source. composition originale du biomatériau source. Dans le cas de la biomasse, les constituants commencent à se dégrader à plus de 300 °C [16].

**Classe B :** Le charbon actif (CA) est un matériau carboné très poreux produit par la carbonisation et l'activation de la biomasse.

produit par la carbonisation et l'activation de la biomasse [17]. 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 :** Le biochar est le résidu du traitement thermochimique de la biomasse tel que pyrolyse [18,19], la gazéification à l'air [20,21], la gazéification à la vapeur [22, 23] et la carbonisation en autoclave [24,25]. Le biochar est différent de l'AC.

Habituellement, ces processus thermochimiques sont menés avec un intérêt plus grand pour les produits fluides (par exemple, le charbon de bois).

l'intérêt pour les produits fluides (espèces liquides et gazeuses), ce qui fait que le charbon produit est considéré comme un résidu . Bien que le biochar soit un matériau pyrogène

**Classe D :** Les argiles et leurs minéraux sont des matériaux terrestres naturels dont les particules sont de petite taille et dont la structure en couches poreuses présente une grande surface.[26]. Cela permet de fortes interactions physiques et chimiques avec des espèces dissolues telles que la MB dans les milieux aqueux [27].

**Classe E :** Les polymères sont des substances comportant de longues chaînes répétées d'une unité chimique spécifique (appelée monomère) [28]. Les polymères naturels et synthétiques ont été utilisés comme adsorbants. Les résines sont des solides ou des liquides

**Classe F :** Les nanoparticules sont une classe de matériaux dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm [29]. En raison de leur très petite taille, elles possèdent de grandes surfaces [30]. Les matériaux présentant une grande surface seront toujours privilégiés pour les applications adsorptives car l'adsorption est un phénomène de surface.

**Classe G :** l'adsorbants composites. Un composite est un matériau contenant deux ou plusieurs composants chimiquement et/ou physiquement dissemblables afin de posséder des propriétés ou des caractéristiques uniques pour une application spécifique [31,32]. Sur cette base, une classe unique a été attribuée à ces types d'adsorbants dans l'analyse. Une grande

variété de composites adsorbants ont été mis au point pour l'adsorption des MB et leurs compositions couvrent toutes les classes d'adsorbants.

### I.3. COLORANTS

#### I.3.1. Généralités

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps, est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude.) ou même animales (carmin tiré de la cochenille) [33].

#### I.3.2. Colorants synthétiques

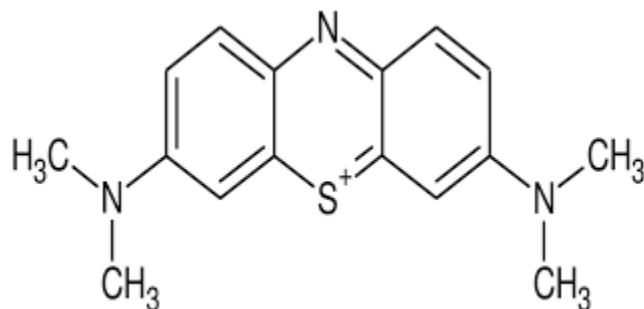
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats

##### I.3.2.1. Bleu de méthylène

- Définition

Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure, de formule brute:  $C_{16}H_{18}ClN_3S$  (Figure I.9). Sa masse molaire est de 319,852 g/mol. Il est soluble dans l'eau (50 g/L à 20 °C) et plus légèrement dans l'alcool (10 g/L dans l'éthanol à 20 °C

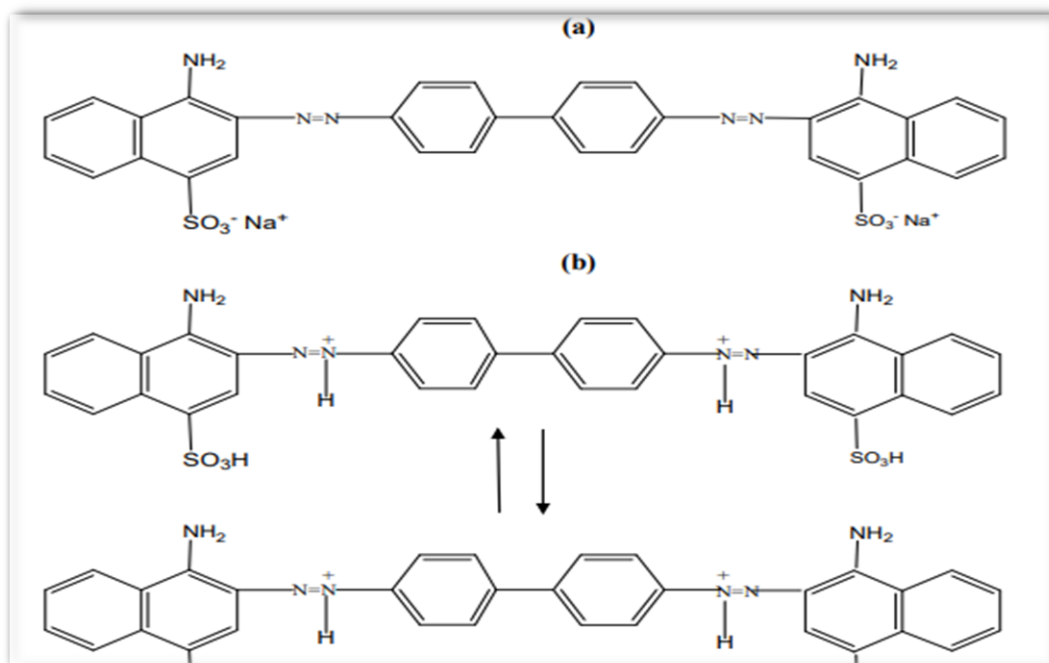
- Structure du bleu de méthylène



**Figure I.9.** : Structure chimique du bleu de méthylène(formule chimique:).

- **Propriété acido-basique**

Le bleu de méthylène est un antiseptique et un antioxydant. Dans le cas d'intoxications par des nitrates, nitrites, chlorates, une injection de bleu de méthylène peut réduire la méthémoglobine en hémoglobine : c'est un antidote.



**Figure I.10.** Structure du Bleu de méthylène à : (a) pH > 5,2 et (b) pH < 5,2

Les propriétés physico-chimiques du Bleu de méthylène sont illustrées dans le tableau I.2.

**Tableau I.1.** Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

Formule Brute	C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S
Nom IUPAC	bis-(diméthylamino)- 3,7 phenazathionium chlorure
Synonymes	CHLORURE DE Méthylthioninium
N° CAS	61-73-4
Masse Molaire	319 ,852 ± 0,022 g mol <sup>-1</sup>
Apparence	Poudre vert foncé
Température de fusion	Supérieure à 190 °C

Pression d'ébullition	760 mm Hg
Solubilité	40 g l <sup>-1</sup> à 20 °C

- Utilisations
- Le MB est utilisée pour estimer le gonflement des roches, ce qui est utilisé comme un test rapide pour évaluer la qualité du sable de fonderie dans l'industrie textile [34].
- Le colorant MB est utilisé pour le traitement photodynamique du cancer [35].
- Il est également utilisé comme matériau potentiel dans les cellules solaires à colorant [36,37], les condensateurs [38], les capteurs [39,40], les piles à combustible microbiennes [41], etc.
- utilisé pour détecter les tumeurs neuroendocrines, telles que l'insulinome [42].
- **Toxicité**
- Le MB est toxique, cancérigène et non biodégradable et peut constituer une menace sérieuse pour la santé humaine et avoir des effets destructeurs sur l'environnement.
- la santé humaine et des effets destructeurs sur l'environnement [43,44].
- Les contacts de la MB avec la peau peuvent provoquer des rougeurs et des démangeaisons [45].
- La MB présente plusieurs risques pour la santé humaine, tels que détresse respiratoire, troubles abdominaux, cécité, troubles digestifs et
- digestifs et mentaux [46,47].

#### **I.4. BIBLIOGRAPHIE SUR L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE**

Nous avons reporté une étude bibliographique sur l'adsorption de bleu de méthylène par les différentes classes d'adsorbants.

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
Biosorbant à partir de feuilles d' <i>Elaeis guineensis</i>	88,7	500,0	6,0	53,0	Langmuir	2,590	[48]
Cosses de <i>Lathyrus sativus</i> + H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98,9	113,2	5,0	5,0	Langmuir	38,640	[49]
Cônes de <i>Pinus radiata</i>	100,0	136,7	7,0	35,0	Langmuir	0,338	[50]
Coquille de <i>Terminalia catappa</i> /Acide nitrique	90,6	88,62	5,0	25,0	Experiments	69,880	[51]

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
AC à partir de marc de café usagé	99,6	986,8	11,0	30,0	Sips	704,2	[52]
AC de la carapace de crevette	100,0	826,4	9,0	20,0	Langmuir	560,6	[53]
AC du gâteau de presse aux dattes	98,5	613,8	7,0	25,0	Langmuir	2632,0	[54]
AC de la pierre d' <i>Elaeagnus</i>	98,4	324,7	7,0	45,0	Langmuir	1588,0	[55]

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
Biochar modifié à partir d'Eichornia crassipes	99,5	395,0	10,0	30,0	Experiments	57,08	[56]
Biochar à partir de bois de chêne	98,2	97,5	7,0	50,0	Langmuir	245,70	[57]
Biochar de bambou	80,0	184,1	5,0	25,0	Langmuir	298,60	[58]
Hydrochar de bambou	–	1212,0	–	50,0	Langmuir	28,19	[59]

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
Terre de diatomée modifiée	99,2	164,3	8,0	25,0	Dubinin-Radushkevich	195,0	[60]
Birnessite	99,1	113,0	9,0	40,0	Langmuir	211,3	[61]
Serpentine	94,6	58,48	10,0	77,0	Langmuir	43,60	[62]
Kaolinite	72,0	78,10	7,0	–	Langmuir	13,60	[63]

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
Al(III)-MOF	100,0	1666,0	6,4	25,0	Langmuir	976,0	[64]
Résine aminocarboxylate/maléique	99,4	2101,0	7,0	25,0	Experiments	3,560	[65]
Chitosane modifié	100,0	294,4	8,0	30,0	Langmuir	115,6	[66]
Macrogel d'alcool polyvinylique	94,2	181,8	6,0	25,0	Langmuir	613,8	[67]

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
Manganèse électrolytique modifié	97,3	599,0	12,0	20,0	Experiments	37,80	[68]
Nanogel d'alcool polyvinylique	95,0	416,6	6,0	25,0	Langmuir	1047,00	[69]
MnO modifié	99,8	154,0	9,0	25,0	Experiments	38,70	[70]
TiO <sub>2</sub>	93,3	9,8	6,0	25,0	Langmuir	195,0	[71]

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

Materiaux	Taux élimination (%)	Qmax (mg/g)	pH	Temp. (C°)	Isotherme	SSA (m <sup>2</sup> /g)	Ref .
Alginate/Bentonite	96,3	1309,0	6,5	25,0	Langmuir	11,00	[72]
Oxyde de graphène/lignine	99,3	1210,0	7,0	40,0	Langmuir	41,50	[73]
Biosorbant magnétique/SiO <sub>2</sub>	99,0	516,9	7,0	25,0	Langmuir	276,00	[74]
Hydroxyde double stratifié (MgAl)/Biochar	95,0	406,5	12,0	40,0	Langmuir	46,43	[75]

#### I.4. CONCLUSION

La recherche bibliographique menée a permis d'examiner différents types d'argiles et de déterminer leur principale composition minérale. Dans le premier chapitre, nous nous sommes intéressées plus particulièrement aux propriétés de l'halloysite et au principe de sa modification chimique par attaque acide. Le principe de l'adsorption, les différents types d'adsorption et les isothermes de la phase liquide sont également brièvement expliqués. Enfin, nous rapportons la structure et les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène ainsi que les différents adsorbants.

## REFERENCES

- [1] Argile, Wikipedia, <https://fr.wikipedia.org/wiki/Argile>.
- [2] Ruellon and Deletang, 1997 ; Luckham and Rossi, 1999
- [3] R. Calvet, Le sol, propriétés et fonctions. Tome I : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces , Dunod, Paris, 2003.
- [4] A. Meunier, Clays, Ed. Springer-Verlag, Berlin, 2005.
- [5] Z. Shu, Y. Chen, J. Zhou, T. Li, D. Yu, Y. Wang, Appl. Clay Sci, 112 (2015) 17.
- [6] N. Kohyama, K. Fukushima, A. Fukami, Clay Clay Miner. 26 (1978) 25.
- [7] G.J. Churchman, T.J. Davy, L.A.G. Aylmore, R.J. Gilkes, P.G. Self, Clay Miner. 30 (1995) 89.
- [8] M.X. Liu, B.C. Guo, M.L. Du, X.J. Cai, D.M. Jia, CHAPITRE I CONSIDERATIONS GENERALES 37, Nano technology, 18 (2007) 455703.
- [9] J. Forsgren, E. Jamstorp, S. Bredenberg, H. Engqvist, M. Stromme, J. Pharm. Sci. U.S. 99 (2010) 219.
- [10] R.L. Frost, J. Kristof, E. Horvath, J.T. Klopogge, Spectrochim. Acta, Part A, 56 (2000) 1191.
- [11] J.E. Gardolinski, H.P. Martins Filho, F. Wypych, Quím. Nova, 26 (2003) 30.
- [12] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron, R. Gavara, J.J. Saura, Polymer, 45 (2004) 5233.es.
- [13] F. Meunier, Adsorption et adsorbants, Adsorption - Aspects théoriques Lian-Ming SUN, J2730 v1, 2003.
- [14] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Magistère, Skikda, 2007.
- [15] F.K. Ayevid, comme exigence partielle de la maîtrise en science de l'énergie et des matériaux, mémoire de magister, université du Québec, Canada, 2015.
- [16] M. Asadieraghi, W.M.A.W. Daud, Characterization of lignocellulosic biomass thermal degradation and physiochemical structure: effects of demineralization by diverse acid solutions, Energy Convers. Manag. 82 (2014) 71–82.

- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] S.D. Ferreira, I.P. Lazzarotto, J. Junges, C. Manera, M. Godinho, E. Osorio, Steam gasification of biochar derived from elephant grass pyrolysis in a screw reactor, *Energy Convers. Manag.* 153 (2017) 163–174.
- [24] A.G. Adeniyi, J.O. Ighalo, D.V. Onifade, Biochar from the thermochemical conversion of orange (*Citrus sinensis*) peel and albedo: product quality and potential applications, *Chem. Afr.* 3 (2) (2020) 439–448.
- [25] J.O. Ighalo, D.V. Onifade, A.G. Adeniyi, Retort-heating carbonisation of almond (*Terminalia catappa*) leaves and LDPE waste for biochar production: evaluation of product quality, *Int. J. Sustain. Energy* (2021) 1–9.
- [26] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 1–18.
- [27] 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.
- [28] R.O. Ebewele. *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press, Florida, USA, 2000.

- [29] 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 FUYOYE Science Conference, Oye-ekiti, Nigeria, 2019, pp. 4–8.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] R. Perrin, J. Pscharff, *Chimie industrielle*, 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris,(1999), p 661-679
- [34] M. Manimohan, S. Pugalmani, K. Ravichandran, M.A. Sithique, Synthesis and characterisation of novel Cu(II)-anchored biopolymer complexes as reusable materials for the photocatalytic degradation of methylene blue. *RSC Adv.* 2020, 10, 18259–18279.
- [35] M.K. Uddin, A. Nasar, Decolorization of Basic Dyes Solution by Utilizing Fruit Seed Powder. *KSCE J. Civ. Eng.* 2020, 24, 345–355.
- [36] A Novel of Buton Asphalt and Methylene Blue as Dye-Sensitized Solar Cell using TiO<sub>2</sub>/Ti Nanotubes Electrode—IOPscience. Available online: (accessed on 14 May 2020).
- [37] S.M. Reda, S.A. El-Sherbieny, Dye-sensitized nanocrystalline CdS and ZnS solar cells with different organic dyes. *J. Mater. Res.* 2010, 25, 522–528.
- [38] Y. Zhang, Y. An, L. Wu, H. Chen, Z. Li, H. Dou, V. Murugadoss, J. Fan, X. Zhang, X. Mai, et al. Metal-free energy storage systems: Combining batteries with capacitors based on a methylene blue functionalized graphene cathode. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7, 19668–19675.
- [39] G. López-Carballo, V. Muriel-Galet, P. Hernández-Muñoz, R. Gavara, Gavara Chromatic Sensor to Determine Oxygen Presence for Applications in Intelligent Packaging. *Sensors* 2019, 19, 4684.
- [40] 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.* 2008, 19, 943–949.

- [41] M. Rahimnejad, G.D. Najafpour, A.A. Ghoreyshi, M. Shakeri, H. Zare, Methylene blue as electron promoters in microbial fuel cell. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 13335–13341.
- [42] M.E. Nedu, M. Tertis, C. Cristea, A.V. Georgescu, Comparative study regarding the properties of methylene blue and proflavine and their optimal concentrations for in vitro and in vivo applications. *Diagnostics* 2020, 10, 223.
- [43] L. Sun, D. Hu, Z. Zhang, X. Deng, Oxidative degradation of methylene blue via PDS-based advanced oxidation process using natural pyrite. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 2019, 16, 4773.
- [44] M. Contreras, C.D. Grande-Tovar, W. Vallejo, C. Chaves-López, Bio-Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by *Galactomyces geotrichum* KL20A. *Water* 2019, 11, 282.
- [45] 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.* 2020, 86, 1180–1190.
- [46] E. Santoso, R. Ediati, Y. Kusumawati, H. Bahruji, D.O. Sulistiono, D. Prasetyoko, Review on recent advances of carbon based adsorbent for methylene blue removal from waste water. *Mater. Today Chem.* 2020, 16, 100233.
- [47] E.A. Abdelrahman, R.M. Hegazy, R.E. El-Azabawy, Efficient removal of methylene blue dye from aqueous media using Fe/Si, Cr/Si, Ni/Si, and Zn/Si amorphous novel adsorbents. *J. Mater. Res. Technol.* 2019, 8, 5301–5313.
- [48] 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, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 63 (2016) 363–370.
- [49] I. Ghosh, S. Kar, T. Chatterjee, N. Bar, S.K. Das, Removal of methylene blue from aqueous solution using *Lathyrus sativus* husk: adsorption study, MPR and ANN modelling, *Process Saf. Environ. Prot.* 149 (2021) 345–361.
- [50] S. Debnath, N. Ballav, A. Maity, K. Pillay, Competitive adsorption of ternary dye mixture using pine cone powder modified with  $\beta$ -cyclodextrin, *J. Mol. Liq.* 225 (2017) 679–688.
- [51] L. Hevira, Zilfa, Rahmayeni, J.O. Ighalo, H. Aziz, R. Zein, *Terminalia catappa* shell as low-cost biosorbent for the removal of methylene blue from aqueous solutions, *J. Ind. Eng. Chem.* (2021).
- [52] K.W. Jung, B.H. Choi, M.J. Hwang, T.U. Jeong, K.H. Ahn, Fabrication of granular

- activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue, *Bioresour. Technol.* 219 (2016) 185–195.
- [53] X. Liu, C. He, X. Yu, Y. Bai, L. Ye, B. Wang, L. Zhang, Net-like porous activated carbon materials from shrimp shell by solution-processed carbonization and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for methylene blue adsorption, *Powder Technol.* 326 (2018) 181–189
- [54] Z. Heidarinejad, O. Rahmanian, M. Fazlzadeh, M. Heidari, Enhancement of methylene blue adsorption onto activated carbon prepared from Date press cake by low frequency ultrasound, *J. Mol. Liq.* 264 (2018) 591–599.
- [55] Ü. Geçgel, O. Üner, G. Gokara, Y. Bayrak, Adsorption of cationic dyes on activated carbon obtained from waste *Elaeagnus* stone, *Adsorpt. Sci. Technol.* 34 (9–10) (2016) 512–525.
- [56] Y. Xu, Y. Liu, S. Liu, X. Tan, G. Zeng, W. Zeng, Y. Ding, W. Cao, B. Zheng, Enhanced adsorption of methylene blue by citric acid modification of biochar derived from water hyacinth (*Eichornia crassipes*), *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 23 (23) (2016) 23606–23618.
- [57] A.A. Babaei, S.N. Alavi, M. Akbarifar, K. Ahmadi, A. Ramazanpour Esfahani, B. Kakavandi, Experimental and modeling study on adsorption of cationic methylene blue dye onto mesoporous biochars prepared from agrowaste, *Desalin. Water Treat.* 57 (56) (2016) 27199–27212.
- [58] 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.
- [59] B. Li, J. Guo, K. Lv, J. Fan, Adsorption of methylene blue and Cd(II) onto maleylated modified hydrochar from water, *Environ. Pollut.* 254 (Pt. B) (2019), 113014.
- [60] E.A. Mohamed, A.Q. Selim, A.M. Zayed, S. Komarneni, M. Mobarak, M.K. Seliem, Enhancing adsorption capacity of Egyptian diatomaceous earth by thermo-chemical purification: methylene blue uptake, *J. Colloid Interface Sci.* 534 (2019) 408–419.
- [61] 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.
- [62] M. Shaban, M.R. Abukhadra, A.A.P. Khan, B.M. Jibali, Removal of Congo red, methylene blue and Cr(VI) ions from water using natural serpentine, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 102–116.
- [63] W. Gao, S. Zhao, H. Wu, W. Deligeer, S. Asuha, Direct acid activation of kaolinite and its effects on the adsorption of methylene blue, *Appl. Clay Sci.* 126 (2016)

98–106.

- [64] M. Saghanejhad Tehrani, R. Zare-Dorabei, Highly efficient simultaneous ultrasonic-assisted adsorption of methylene blue and rhodamine B onto metal organic framework MIL-68(Al): central composite design optimization, *RSC Adv.* 6 (33) (2016) 27416–27425.
- [65] S.A. Ali, I.Y. Yaagoob, M.A.J. Mazumder, H.A. Al-Muallem, Fast removal of methylene blue and Hg(II) from aqueous solution using a novel super-adsorbent containing residues of glycine and maleic acid, *J. Hazard. Mater.* 369 (2019) 642–654.
- [66] W. Wang, H. Bai, Y. Zhao, S. Kang, H. Yi, T. Zhang, S. Song, Synthesis of chitosan cross-linked 3D network-structured hydrogel for methylene blue removal, *Int. J. Biol. Macromol.* 141 (2019) 98–107.
- [67] K.R. Shoueir, A.A. Sarhan, A.M. Atta, M.A. Akl, Macrogel and nanogel networks based on crosslinked poly (vinyl alcohol) for adsorption of methylene blue from aqua system, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 5 (2016) 62–73.
- [68] J. Shu, R. Liu, H. Wu, Z. Liu, X. Sun, C. Tao, Adsorption of methylene blue on modified electrolytic manganese residue: kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 82 (2018) 351–359.
- [69] K.R. Shoueir, A.A. Sarhan, A.M. Atta, M.A. Akl, Macrogel and nanogel networks based on crosslinked poly (vinyl alcohol) for adsorption of methylene blue from aqua system, *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 5 (2016) 62–73.
- [70] Y. Xu, B. Ren, R. Wang, L. Zhang, T. Jiao, Z. Liu, Facile preparation of rod-like MnO nanomixtures via hydrothermal approach and highly efficient removal of methylene blue for wastewater treatment, *Nanomaterials* 9 (1) (2018).
- [71] A. Mohammad, A.A. Karimi, Methylene blue removal using surface-modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles a comparative study on adsorption and photocatalytic degradation, *J. Water Environ. Nanotechnol.* 2 (2) (2017) 118–128.
- [72] A. Oussalah, A. Boukerroui, A. Aichour, B. Djellouli, Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: adsorption and reusability studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 124 (2019) 854–862.
- [73] Z. Wu, W. Huang, X. Shan, Z. Li, Preparation of a porous graphene oxide/alkali lignin aerogel composite and its adsorption properties for methylene blue, *Int. J. Biol. Macromol.* 143 (2020) 325–333.
- [74] H. Mittal, R. Babu, A.A. Dabbawala, S.M. Alhassan, Low-temperature synthesis of magnetic carbonaceous materials coated with nanosilica for rapid adsorption of methylene blue, *ACS Omega* 5 (11) (2020) 6100–6112.
- [75] L. Meili, P.V. Lins, C.L.P.S. Zanta, J.I. Soletti, L.M.O. Ribeiro, C.B. Dornelas, T. L. Silva, M.G.A. Vieira, MgAl-LDH/biochar composites for methylene blue removal by adsorption, *Appl. Clay Sci.* 168 (2019) 11–20.

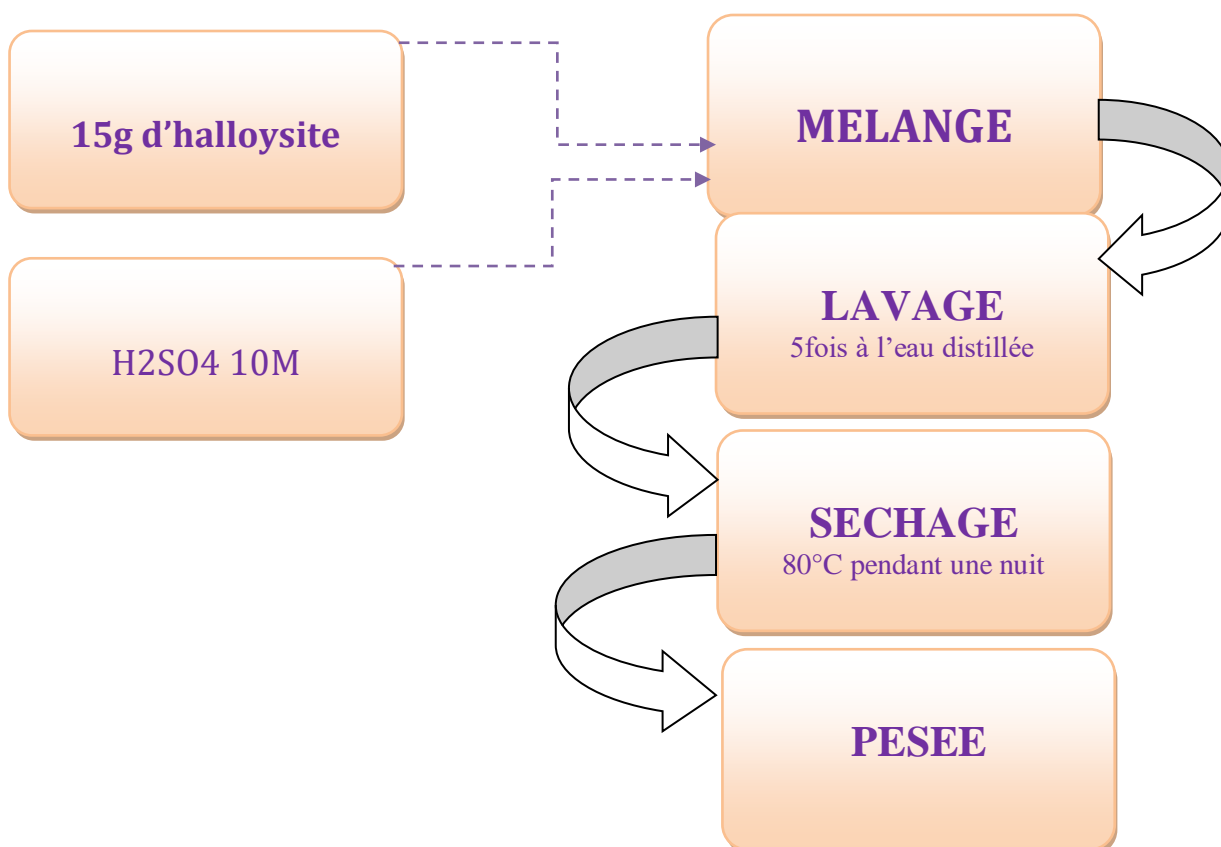
## CHAPITRE II. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 MODIFIÉE PAR H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### II.1. INTRODUCTION

Cette partie expérimentale porte sur l'adsorption du bleu de méthylène par une argile 1:1 modifiée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Différents paramètres ont été considérés, à savoir le pH, le temps de contact, la température et la concentration de la solution. L'étude de désorption a été réalisée en mettant en oeuvre six éluants, tandis que la régénération a été menée en considérant sept cycles d'adsorption-désorption.

### II.2. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE

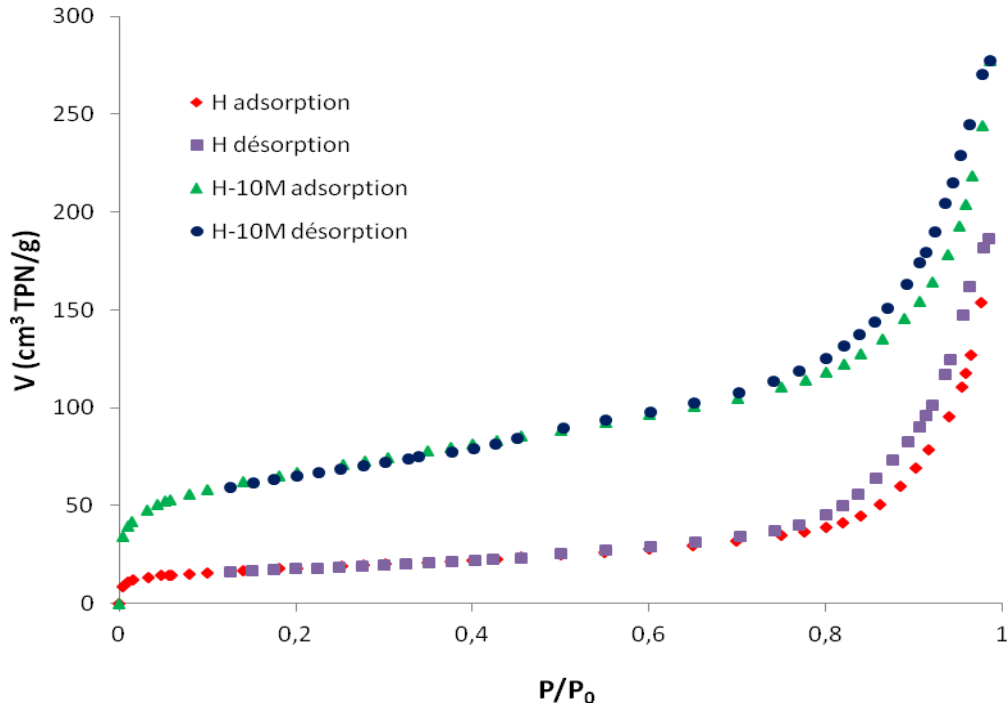
L'halloysite a été activée en faisant réagir 15 g d'argile avec une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 M, à 70 °C, pendant 4 heures dans un agitateur magnétique. L'échantillon a ensuite été filtré, lavé 4 fois avec l'eau distillée puis placé dans une étuve à 80 °C, pendant une nuit. Les conditions opératoires sont résumées sur la figure II.1.



**Figure II.1.** Conditions opératoires lors de la préparation de H-10M.

### II.3. CARACTERISATION PAR BET

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique, ASAP 2010. Les isothermes relatives à l'halloysite brute, H, et traitée chimiquement, H-10M, sont représentées sur la figure II.2, en coordonnées volume adsorbé ( $\text{cm}^3 \text{ TPN/g}$ ) =  $f(\text{pression relative})$ .



**Figure II.2.** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par halloysite brute, H, et H-10M.

Pour les deux isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait, les solides halloysitiques présentent une structure mésoporeuse. Par ailleurs, la quantité adsorbée par H est plus faible que celle adsorbée par H-10M. Pour confirmer ce fait, nous avons calculé l'aire spécifique en utilisant l'équation de Brunauer, Emmet et Teller (BET), représentée comme suit :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (\text{II.1})$$

où :

V : quantité d'adsorbant fixée à la pression P exprimée en  $\text{cm}^3 \text{ TPN}$  par gramme

$P_s$  : pression de vapeur saturée du gaz

$V_m$  : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche  $E_1$  et de liquéfaction  $E_L$ . Elle est égale à:

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.2})$$

Pour utiliser l'équation de BET, on trace  $P/V(P_s - P)$  en fonction de  $P/P_s$ , dans l'intervalle 0,05 et 0,30. On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B. L'aire spécifique est obtenue par la formule ci-dessous:

$$SU = \frac{0,2687 \cdot S}{(A + B)} \quad (\text{II.3})$$

Les résultats de ces calculs figurent dans le tableau II.1.

**Tableau II.1.** Aire spécifique selon la méthode de BET.

Echantillon	SU (BET) ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Coefficient de détermination	Equation des isothermes
<b>Halloysite brute</b>	63,0	$R^2 = 0,9997$	$y = 0,0688x + 0,0002$
H-10M	239,8	$R^2 = 1$	$y = 0,018x + 0,0001$

La surface spécifique de l'argile traitée chimiquement a augmenté de presque 4 fois par rapport à celle non modifiée, car, H-10M subit une extraction des cations  $\text{Al}^{+3}$  de sa charpente halloysitique, d'où un plus grand volume disponible pour l'adsorption de  $\text{N}_2$ .

## II.4. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE

### II.4.1. Mode Opératoire

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:

$$Q_e = (C_i - C_e).V/ M \quad (\text{II.4})$$

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.2.

**Tableau II.2.** Conditions considérées durant l'adsorption de bleu de méthylène.

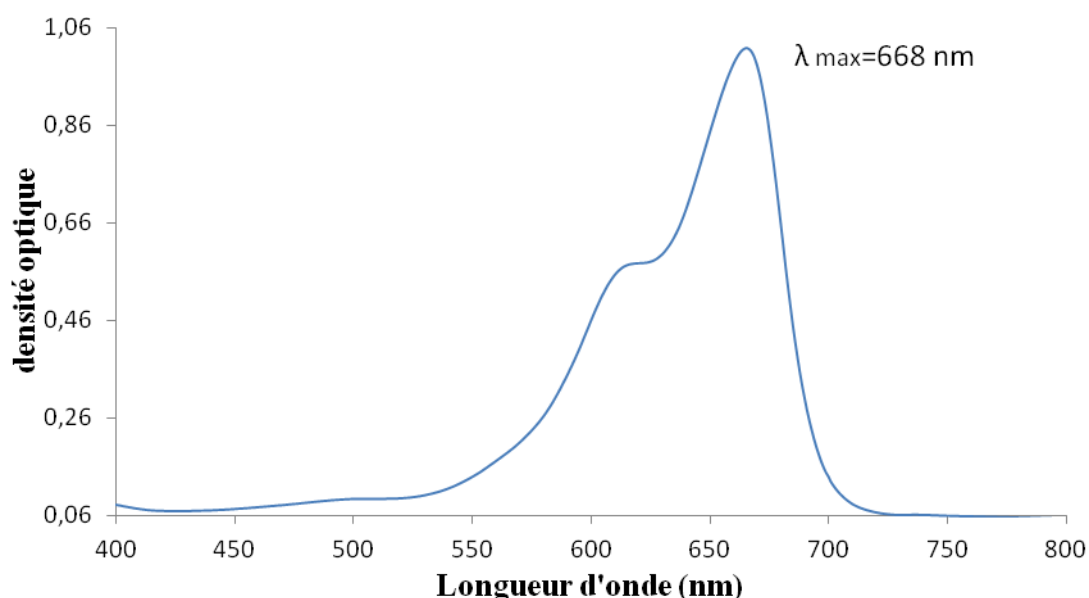
<b>1/ pH</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat ( $\text{mg L}^{-1}$ )	Concentration de l'adsorbant ( $\text{g L}^{-1}$ )	<b>pH de la solution</b>	Température ( $^{\circ}\text{C}$ )
120	200	1	<b>2</b> <b>4</b> <b>6</b> <b>8</b> <b>10</b> <b>12</b>	25
<b>2/ Cinétique</b>				
<b>Temps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

3/ Isotherme				
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 H-10M.				

#### 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.3).

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.3.** 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.4), avec un coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, égal à 0,9978.

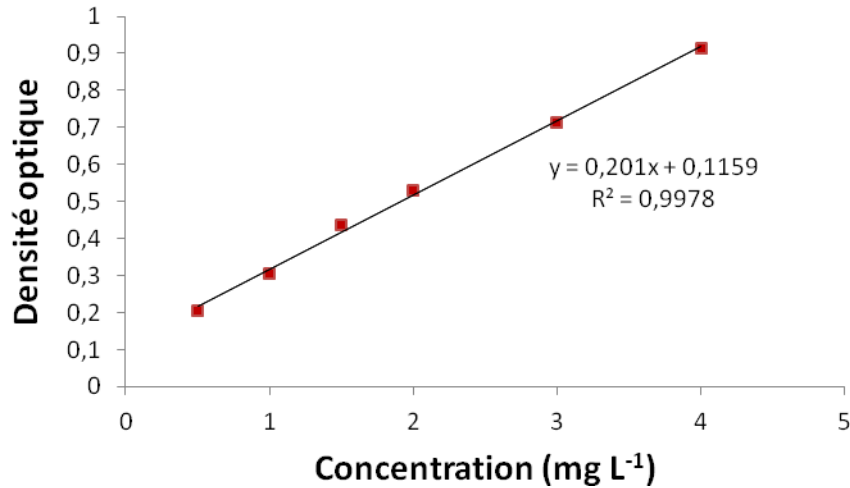


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène établie à 668 nm.

### II.4.4. Influence du pH

La figure II.5 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

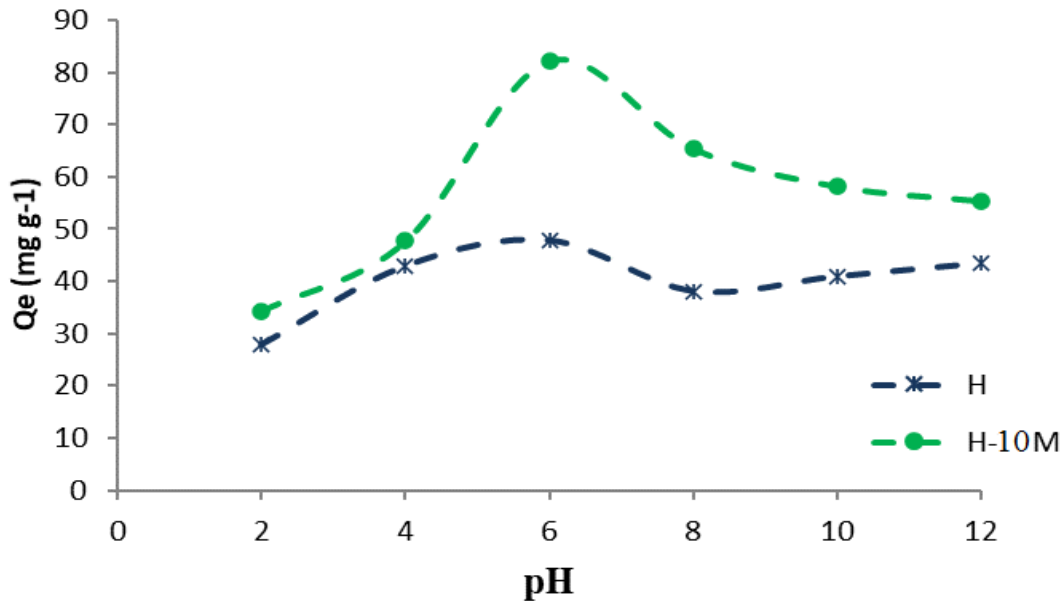


Figure II.5. Influence du pH sur la quantité de bleu de méthylène adsorbée par H et H-10M.

Nous remarquons que la quantité adsorbée par le matériau de départ, H, augmente de pH 2

jusqu'à pH 6. Au delà, elle fluctue. La variation est beaucoup plus importante pour le matériau H-10M. La quantité adsorbée augmente fortement de pH 2 jusqu'à pH 6, pour lequel nous avons obtenu une quantité adsorbée maximale. Au-delà, elle diminue. 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 d'adsorption décrit la quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact [1]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [2]. La cinétique est représentée sur les figures II.6 et II.7.

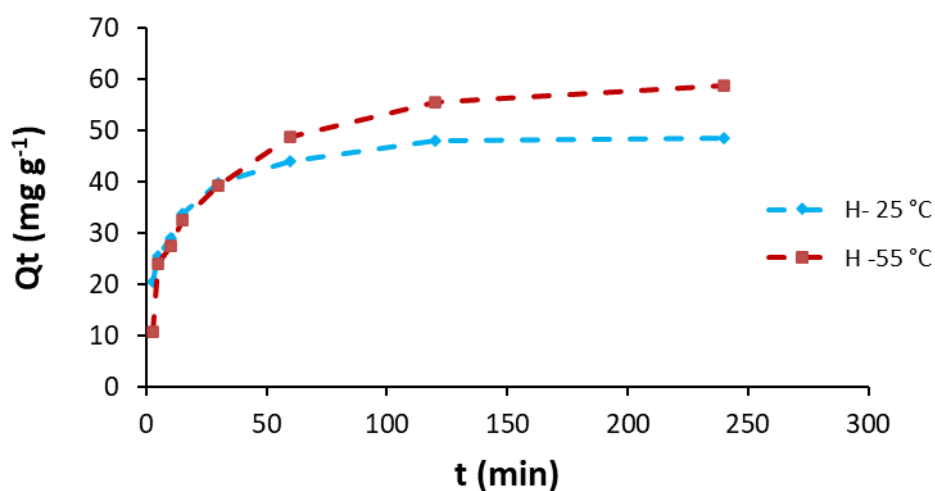


Figure II.6. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H à pH 6.

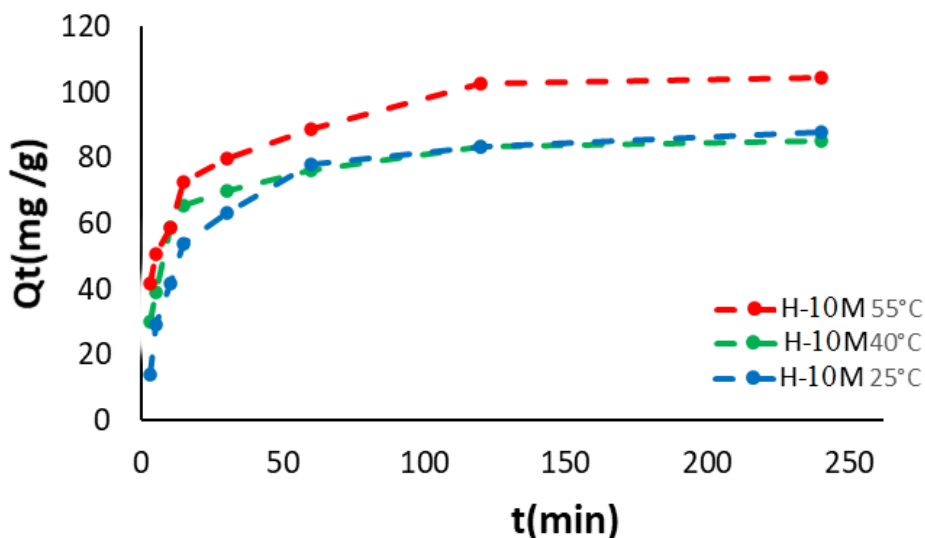


Figure II.7. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H-10M à pH 6.

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 le H-10M, 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 :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (II.5)$$

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

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (II.6)$$

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.3.

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre						
	T (°C)	Q <sub>eexp</sub> ( $\text{mg g}^{-1}$ )	Q <sub>ecal</sub> ( $\text{mg g}^{-1}$ )	K <sub>1</sub> ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	Erreur relative (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	48,13	26,03	0,032	0,9686	45,9	$y = -0,014x + 1,4154$
	55	55,53	40,13	0,030	0,9729	27,7	$y = -0,0132x + 1,6035$
<b>H-10M</b>	25	83,27	67,08	0,043	0,9843	19,4	$y = -0,0186x + 1,8266$
	40	83,52	42,13	0,032	0,8668	49,6	$y = -0,0141x + 1,6246$
	55	102,82	55,28	0,025	0,9252	46,2	$y = -0,0108x + 1,7426$

Nous constatons que ce modèle ne s'applique pas, car une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{exp}$ , et calculées,  $Q_{cal}$ . 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]:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (II.7)$$

En considérant que :  $Q_t = 0$  à  $t = 0$  et par intégration de l'équation II.7, on obtient:

$$t / Q_t = (1/ k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (II.8)$$

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

La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie par:

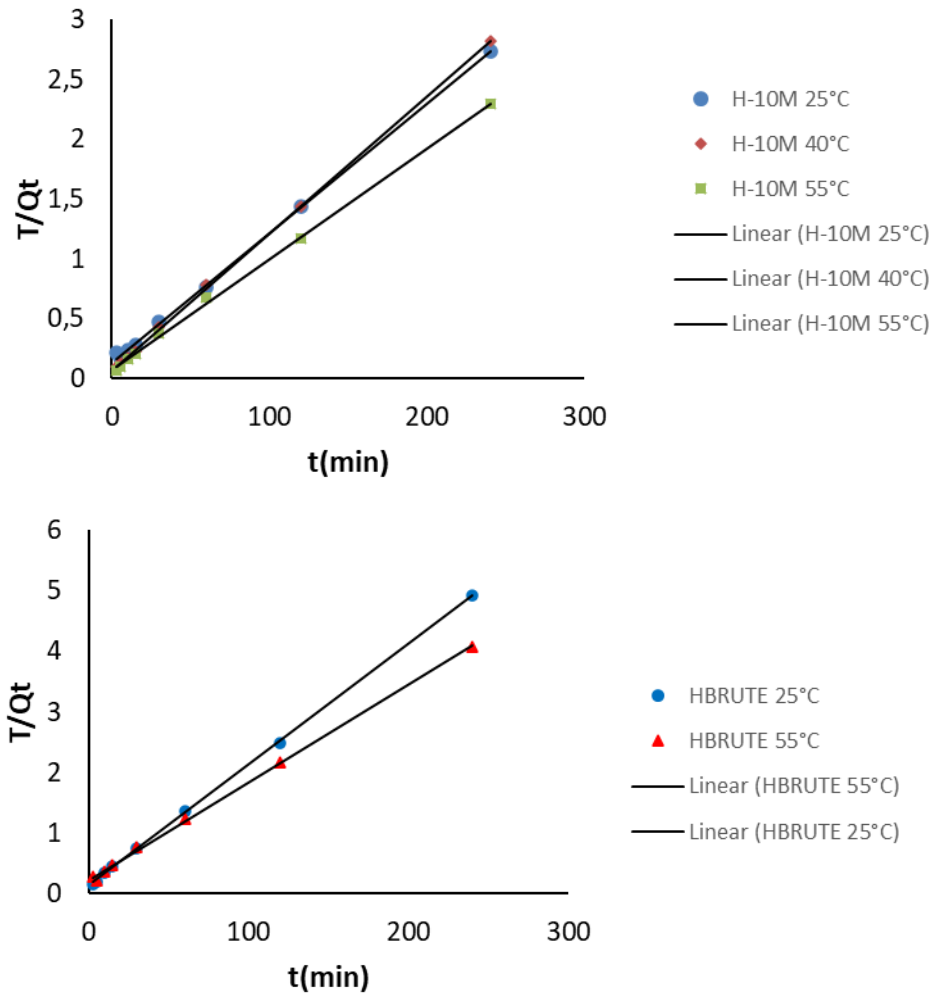
$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (II.9)$$

$h$ ,  $Q_e$  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.8). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4.

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

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre							
	T (°C)	Qe exp (mg g <sup>-1</sup> )	Qe cal (mg g <sup>-1</sup> )	h (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Erreur relative (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	48,13	50,00	7,5	0,0032	0,999	3,9	y = 0,02x + 0,1255
	55	55,53	61,73	3,8	0,0012	0,998	11,2	y = 0,0162x + 0,2161
<b>H-10M</b>	25	83,27	92,59	8,57	0,0009	0,9994	11,2	y = 0,0108x + 0,137
	40	83,52	86,96	15,12	0,0019	0,9998	4,1	y = 0,0115x + 0,0695
	55	102,82	107,53	15,02	0,0012	0,9989	4,6	y = 0,0093x + 0,0724

Les résultats démontrent que l'adsorption du bleu de méthylène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les quantités adsorbées expérimentalement et théoriquement sont cohérentes, les coefficients de détermination,  $R^2$ , étant supérieurs à 0,99, et les erreurs relatives moyennes sont faibles. Selon ce modèle, l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.



**Figure II.8.** Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps pour H-10M et H, à  $T= 25, 40$  et  $55\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 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:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.10})$$

$k_{id}$ : 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.5.

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

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	Q <sub>exp</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	$l$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
<b>H</b>	25	48,1	27,963	1,9237	0,945	$y = 1,9237x + 27,963$
	55	55,5	21,157	3,2665	0,969	$y = 3,2665x + 21,157$
<b>H-10M</b>	25	83,3	40,103	4,2105	0,92	$y = 4,2105x + 40,103$
	40	83,5	92,240	1,4484	0,5318	$y = 1,4484x + 92,24$
	55	102,8	56,206	4,2508	0,9997	$y = 4,2508x + 56,206$

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intraparticulaire pour H et H-10M n'est pas du tout applicable, car certaines valeurs de R<sup>2</sup> sont faibles.

#### II.4.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'une des plus utilisées. Elle convient pour des systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. 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 [9]:

$$Q_t/dt = \alpha \exp (-\beta Q_t) \quad (\text{II.11})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [10] 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.11 devient:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha.\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.12})$$

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.6.

**Tableau II.6.** 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>H-10M</b>	25	83,3	19,365	0,059	0,984	y=9,7391x+16,826
	40	83,52	84,292	0,080	0,969	y=9,6607x+19,193
	55	102,8	90,407	0,066	0,979	y=12,586x+19,044

Nous remarquons que le modèle d'Elovich convient globalement, car les valeurs de  $R^2$  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 d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures II.9 et II.10, 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. [11], 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 H-10M. 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.

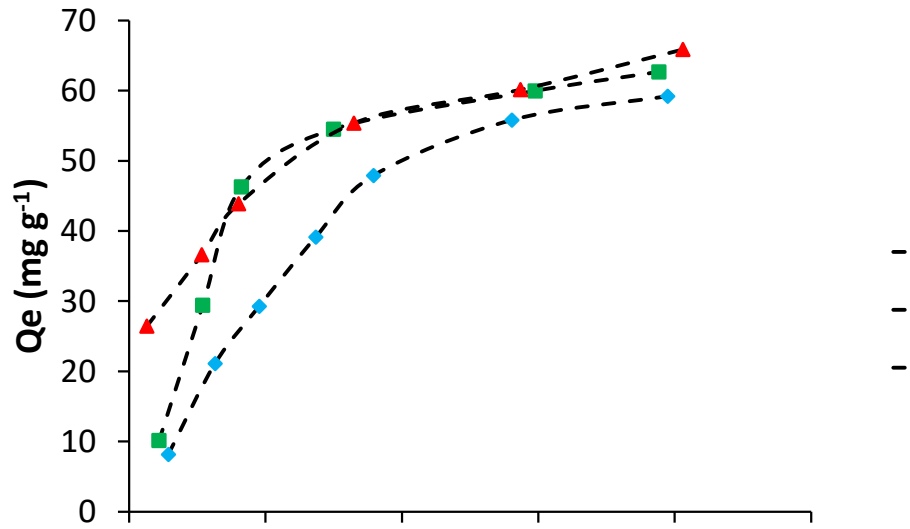


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par H.

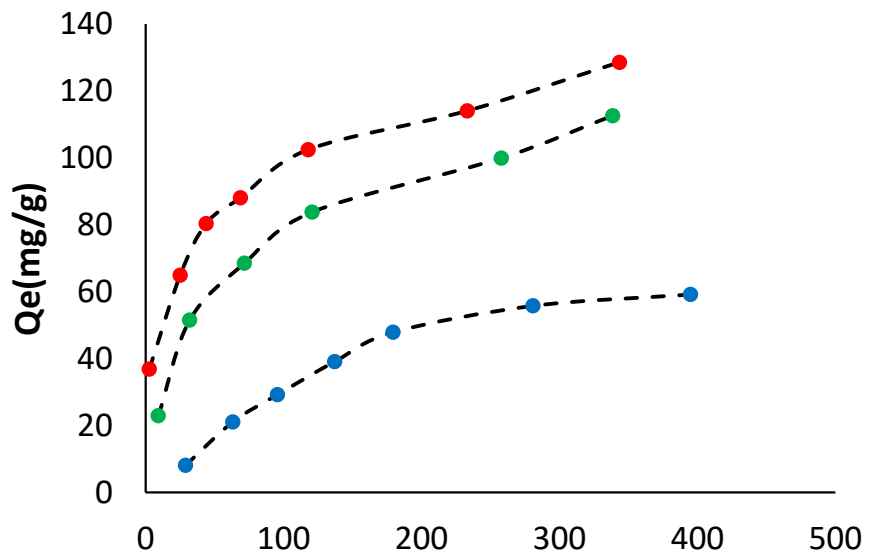
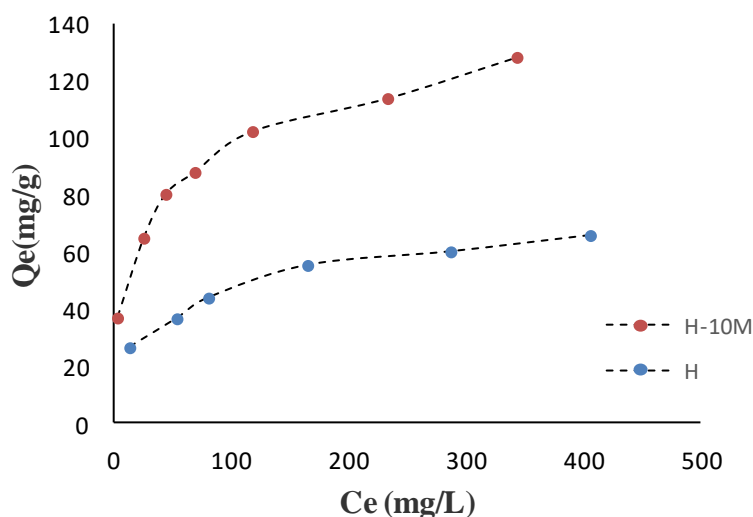


Figure II.10. Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène par H-10M.

#### II.4.7. Affinité

L'affinité d'adsorption est la quantité de bleu de méthylène adsorbée par H et H-10M, 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.11.



**Figure II.11.** Affinité de H et H-10M vis à vis de bleu de méthylène, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de H-10M pour le bleu de méthylène est plus grande par rapport à celle de H. En d'autres termes, l'attaque acide avec  $H_2SO_4$  a libéré l'espace intérieur, d'où une meilleure adsorption.

#### II.4.8. Comparaison avec d'autres adsorbants

Le tableau II.7 compare la quantité maximale de BM adsorbée par H-10M par rapport à d'autres adsorbants.

**Tableau II.7.** Tableau de comparaison des quantités de bleu de méthylène adsorbées.

Adsorbent	Qm (mg g <sup>-1</sup> )	Références
Zeolite/NaOH	1,1	[12]
Biochar à partir de déchets municipaux	33,3	[13]
Kaolin	52,8	[14]
WO <sub>3</sub> NPs	57,8	[15]
Diatomite	72,0	[16]
Huile de coque de thé	85,7	[17]
Zr(IV)-MOF	91,0	[18]
H-10M	128	Cette étude

Les résultats montrent que H-10M présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à celle d'autres matériaux tels que biochar, zéolite, kaolin et diatomite.

## II.4.9. Description des isothermes

### II.4.9.1. 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 :

$$Erm(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_e - Q_{cal}}{Q_e} \right| \quad (II.13)$$

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.4.9.2. 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 [19]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (II.14)$$

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

$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g<sup>-1</sup>)

$C_e$  : 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:

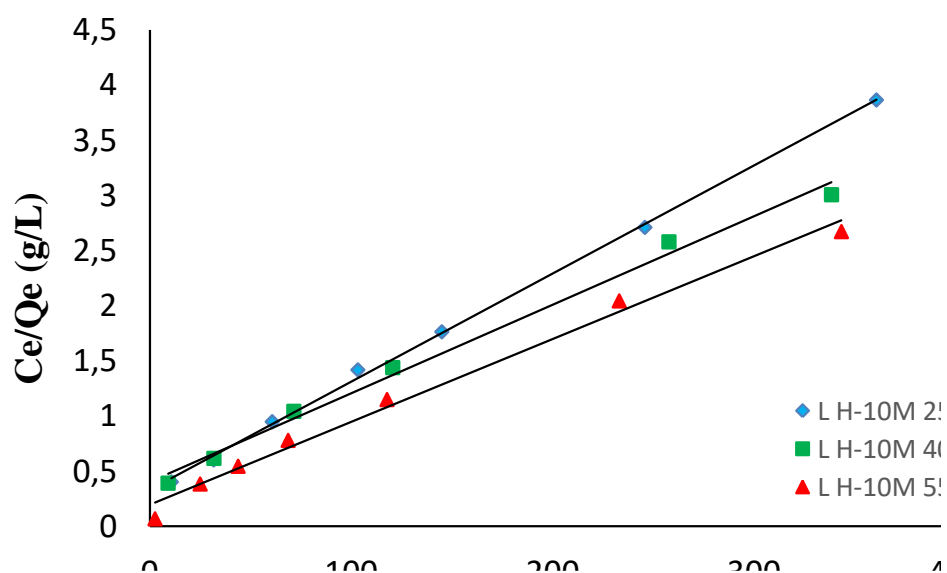
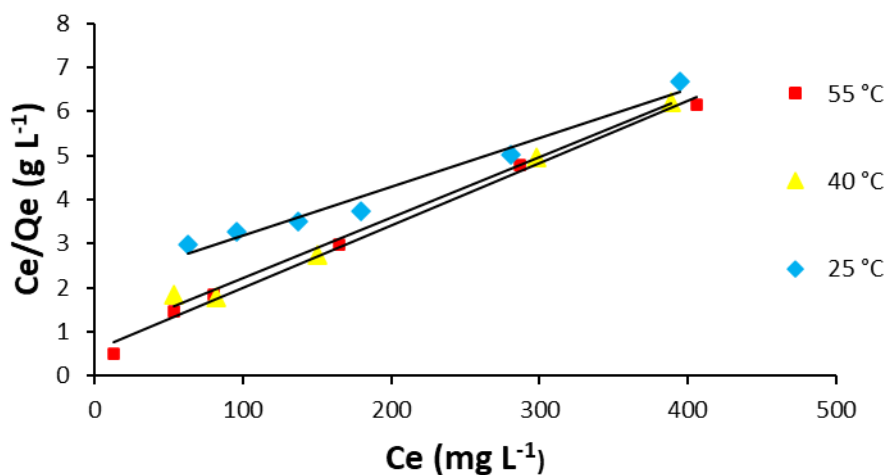
$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.15})$$

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.8.

**Tableau II.8.** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	$Q_m$ (mg $\text{g}^{-1}$ )	$K_L$ (L $\text{mg}^{-1}$ )	$R^2$	Erm (%)	Equation linéaire
<b>H</b>	25	90,09	0,00535	0,975	6,1	$y = 0,0111x + 2,0746$
	40	72,99	0,0165	0,9921	7,7	$y = 0,0137x + 0,831$
	55	70,92	0,0241	0,994	9,9	$y = 0,0141x + 0,5855$
<b>H-10M</b>	25	102,04	0,0296	0,9989	3,6	$y = 0,0098x + 0,3314$
	40	125,00	0,0198	0,9925	7,4	$y = 0,008x + 0,4036$
	55	133,33	0,0382	0,9904	4,8	$y = 0,0075x + 0,1965$

Nous remarquons que les valeurs de  $R^2$  du modèle de Langmuir sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales des matériaux H et H-10M, car elles sont  $\geq 0,98$ , et celles de Erm sont  $\leq 10\%$ . A cet effet, nous avons comparé nos données expérimentales à celles du modèle de Langmuir (Figure II.12). Un bon accord entre les isothermes expérimentales et théoriques a été trouvé.



**Figure II.12.** Isothermes linéarisées de H et H-10M selon les données expérimentales (.....) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

#### II.4.9.3. 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 [20]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.16})$$

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

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

$K_F$  : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption ( $\text{L g}^{-1}$ )

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

Des valeurs de  $n > 1$  indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption [21]. 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.9.

**Tableau. II.9.** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	$K_F$	$n$	$R^2$	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>H-10M</b>	25	13,795	2,87	0,9349	12,3	$y = 0,3479x + 2,6243$
	40	10,515	2,38	0,9637	9,6	$y = 0,4194x + 2,3528$
	55	29,550	3,94	0,9950	2,5	$y = 0,2541x + 3,3861$

Nous remarquons que l'isotherme de Freundlich ne représente pas l'ensemble de nos points, car certaines valeurs de  $R^2$  sont faibles.

#### II.4.10. Grandeurs thermodynamiques

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un processus thermique [22] qui peut être exothermique ou endothermique. La fonction thermodynamique impliquée est l'enthalpie,  $\Delta H^\circ$ , et l'entropie,  $\Delta S^\circ$ . Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de van't Hoff [23]:

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R \cdot T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (\text{II.17})$$

Où:  $K_d$ : Coefficient de distribution

$\Delta H^\circ$ : Enthalpie ( $\text{kJ mol}^{-1}$ )

$\Delta S^\circ$ : Entropie ( $\text{Joule mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits ( $8,314 \text{ Joule mole}^{-1} \text{K}^{-1}$ )

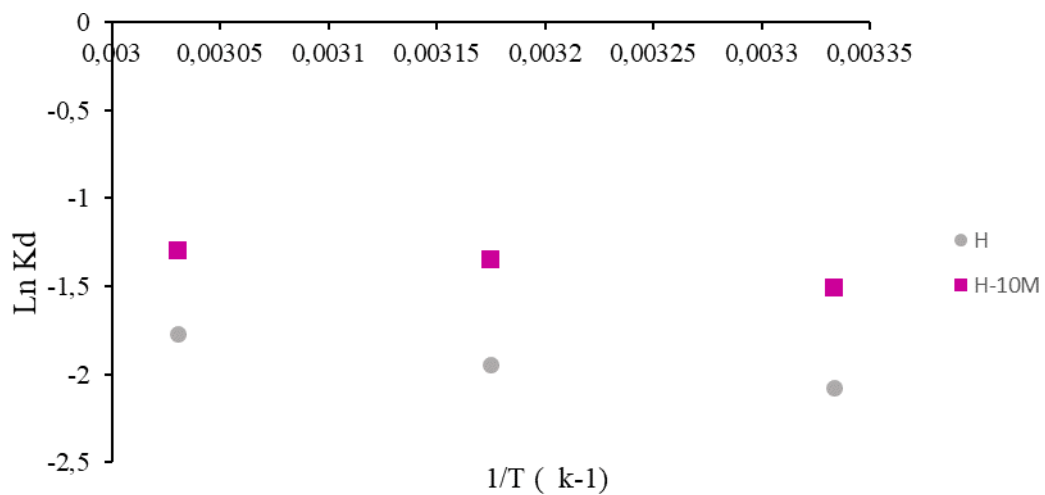
Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = 1000 * Q_e / C_e \quad (\text{II.18})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  (Figure II.13). 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,  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.19})$$

Les grandeurs thermodynamiques sont regroupées dans le tableau II.10.



**Figure. II.13.** Evolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ .

**Tableau II.10.** Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de BM par H et H-10M.

Echantillon	$\Delta H^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (J mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>H</b>	2,19	49,017	-12,44	-13,17	-13,91
<b>H-10M</b>	10,05	80,072	-13,810	-15,011	-16,21

L'adsorption de bleu de méthylène par H et H-10M 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> [24]. 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 H-10M est spontanée à haute température.

## II.5. 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.11.

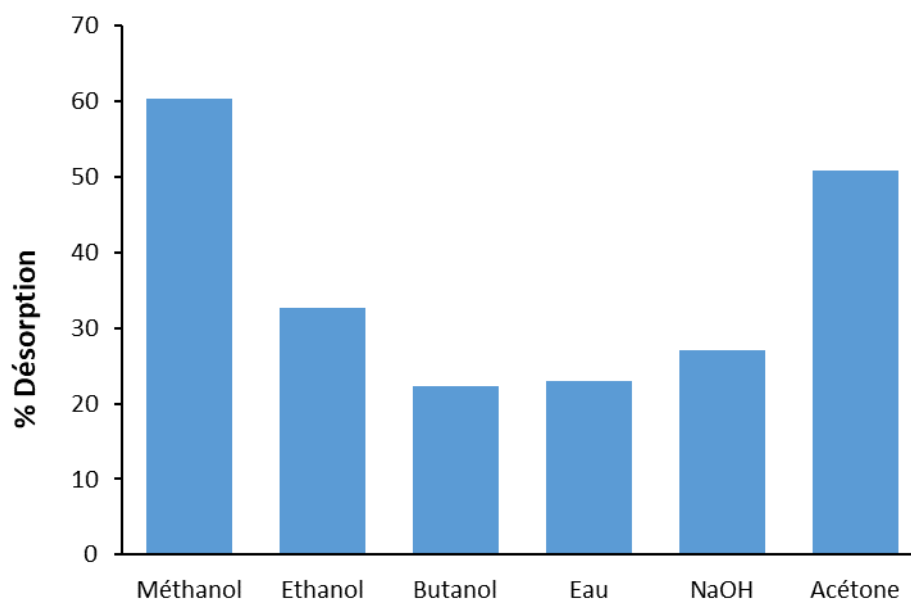
**Tableau II.11.** Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

<b>1/Désorption (Bleu de méthylène)</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L <sup>-1</sup> )	Solvants	pH de solution	Température (°C)
120	400	<b>Méthanol</b> <b>Ethanol</b> <b>Butanol</b> <b>NaOH</b> <b>H<sub>2</sub>O</b> <b>Acétone</b>	6	55
<b>2/ Régénération (H-10M)</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L <sup>-1</sup> )	Solvant	Nombre de cycles	Température de désorption (°C)
120	400	Méthanol	<b>1</b> <b>2</b> <b>3</b> <b>4</b> <b>5</b> <b>6</b> <b>7</b>	55
Adsorbant: H-10M.				

**II.5.1. 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 H-10M 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.14.



**Figure II.14.** Désorption de bleu de méthylène à partir de H-10M via différents éluants.

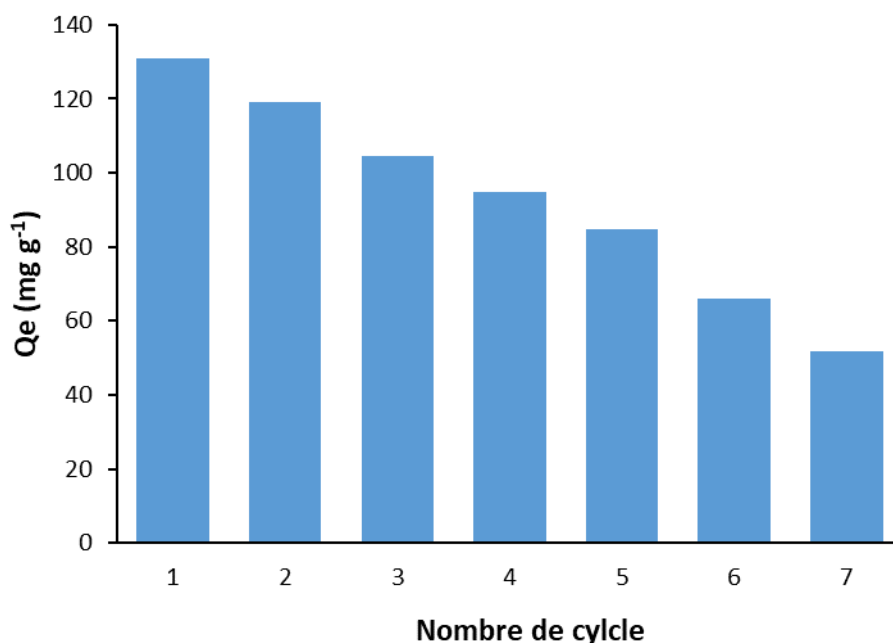
Le butanol est l'éluant le moins efficace pour la récupération du bleu de méthylène, tandis que le méthanol est le plus efficace. La capacité de désorption décroît, en effet, comme suit:

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 [25].

### **II.5.2. 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.15.



**Figure II.15.** Régénération de H-10M par le méthanol vis-à-vis de l'adsorption de bleu de méthylène, à 25°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. Le matériau H-10M a maintenu sa capacité d'adsorption durant cinq cycles, car pour ce dernier, il a maintenu 65% de la capacité d'adsorption initiale.

## II.6. CONCLUSION

L'halloysite a été modifiée chimiquement par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10M, caractérisée par adsorption/désorption d'azote, à 77 K, et utilisée dans l'adsorption de bleu de méthylène. Le dosage a été réalisé par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde caractéristique de 668 nm. Une étude cinétique a montré que 120 minutes suffisent pour atteindre l'équilibre. Quatre modèles cinétiques ont été utilisés pour déterminer les paramètres et le mécanisme qui contrôlent le phénomène d'adsorption. Les résultats ont montré que l'adsorption suit les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich. Cela signifie que l'adsorption de BM dépend du couple adsorbat-adsorbant et est un processus activé, c'est à dire que l'augmentation de température favorise la fixation des molécules. Les isothermes expérimentales sont en forme de L et sont décrites par le modèle de Langmuir. L'adsorption de BM par H et H-10M suit un processus endothermique, désordonné et spontané. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de BM, tandis que H-10M a maintenu sa capacité d'adsorption durant cinq cycles.

## REFERENCES

- [1] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [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, FTIR 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] M. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] M. M. Mabel, T. R. Sundararaman, N. Parthasarathy, J. Rajkumar, Chitin beads from *peneaus sp.* shells asa biosorbent for methylene blue dye removal. *pol. j. environ. stud.*, 28 (2019) 2253–2259.
- [16] 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](https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.062).
- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [20] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [21] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [22] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [23] J.H. van 't Hoff, *Études de dynamique chimique (Studies in dynamic chemistry)*, 1884.
- [24] 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.
- [25] 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 DU BLEU DE METHYLENE**

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

Le plan d'expériences (DOE) est la stratégie optimale développée à l'origine par R.A. Pêcheur à la station agricole de Rothamstead en Angleterre au début des années 1920. L'accent est mis sur l'utilisation de méthodes scientifiques pour concevoir, mener, analyser et interpréter les données d'essais et d'expériences contrôlées, et ces conceptions garantissent qu'un modèle hypothétique est maximisé à partir d'un nombre minimum d'essais. Il serait en mesure de prédire les réponses avec précision. En plus, les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles.

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour y parvenir, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [1]. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles : celle de l'espace expérimental et celle de la modélisation mathématique des paramètres étudiés [2].

### **III.2. PLAN D'EXPERIENCE**

Le plan d'expériences est un puissant outil de collecte et d'analyse de données qui peut être utilisé dans diverses situations expérimentales. Cela vous permet de manipuler plusieurs éléments d'entrée et de déterminer leur impact sur le résultat souhaité (réponse). En traitant plusieurs entrées simultanément, le plan d'expériences peut identifier les interactions importantes qui pourraient être manquées lors de l'expérimentation d'un élément à la fois. Vous pouvez tester toutes les combinaisons possibles (factorielle complète) ou seulement certaines des combinaisons possibles (factorielle partielle).

Avant de commencer il est nécessaire d'introduire certaines notions de bases (Tableau.III.1).

**Tableau.III.1** Définitions de quelques terminologies d'un plan d'expérience

<b>Terminologies dans DOE</b>	<b>Définition</b>
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].

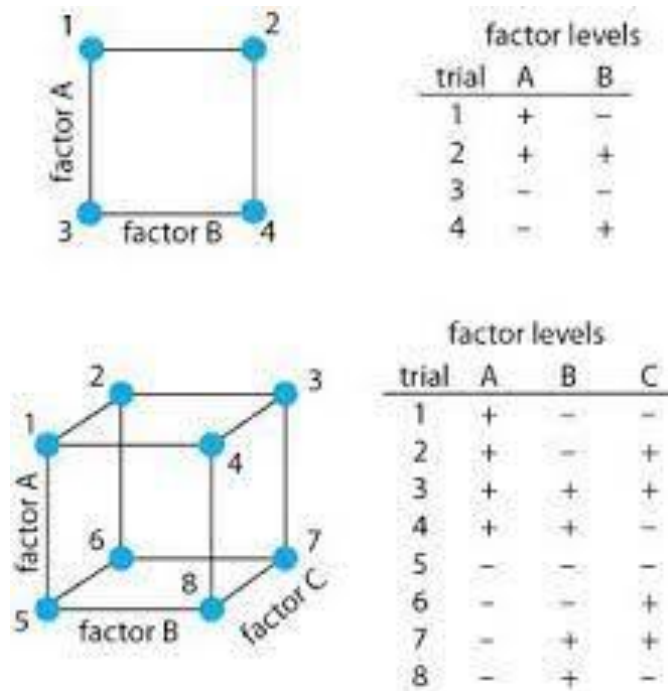
### **III.3. PLANS FACTORIELS**

L'une des méthodes DOE les plus simples est la conception factorielle. Ce dernier est un type de plan expérimental qui permet l'étude simultanée des effets de multiples facteurs qualitatifs et/ou quantitatifs sur les réponses. L'objectif de ces programmes est d'identifier les facteurs ayant un impact significatif sur la réponse et d'étudier leurs effets d'interaction.

#### **III.3.1. Plan factoriel complet à 2 niveaux**

Dans cette étude, une conception factorielle a été utilisée pour identifier et évaluer l'effet de chaque paramètre (facteur) sur l'adsorption de la tétracycline. Trois facteurs ont été pris en compte : Concentration, temps de contact, température. Chacun peut prendre deux niveaux. -1 et +1 Ayant trois facteurs prenant chacun deux niveaux, et comme on pense que le modèle du premier degré avec interactions (modèle PDAI) est suffisant pour expliquer les résultats, il convient de choisir un plan d'expériences factoriel complet 2<sup>3</sup> [6].

La figure III.1 montre graphiquement deux plans factoriels complets pour deux et trois facteurs.



**Figure III.1.** Plans factoriels complets  $2^2$  et  $2^3$ .

Les avantages d'une conception factorielle complète sont nombreux. Je cite :

- Les conceptions factorielles sont faciles à créer.
- Le calcul des effets et des interactions est très simple et ne nécessite pas d'outils informatiques sophistiqués.
- L'interprétation des résultats peut être faite par n'importe quel expérimentateur et ne nécessite pas une connaissance approfondie des statistiques. La modélisation mathématique est instantanée.
- Les résultats obtenus lors de la conception initiale peuvent être utilisés partiellement ou totalement pour explorer d'autres zones du domaine expérimental ou pour créer des modèles mathématiques de haut niveau. Le seul inconvénient de ces plans est que le nombre d'essais peut rapidement augmenter. Par exemple, pour examiner 6 éléments, il faut 64 expériences. C'est hors de portée.

### III.3.2. Plans factoriels fractionnaires

Comme son nom l'indique, 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.

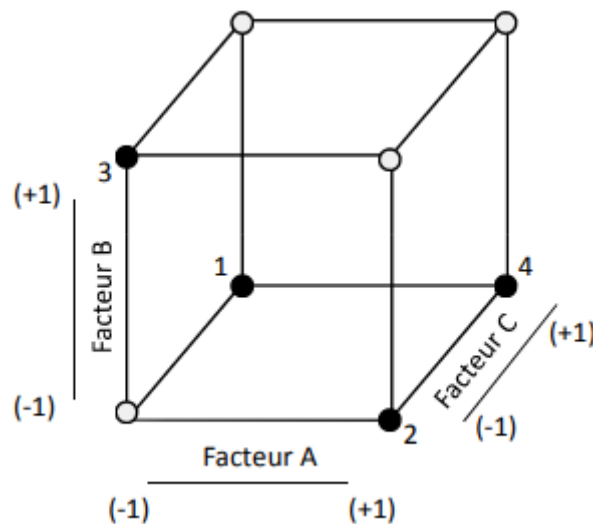
En général, un plan factoriel fractionnaire peut être décrit par :  $N = 2^{k-p}$

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.

Les expériences sont sélectionnées en utilisant une sélection symétrique des angles, des diagonales et des diagonales opposées (figure III.2).



**Figure III.2.** Plan factoriel fractionnaire  $2^{3-1}$

#### III.4. APPLICATION DU PLAN FACTORIELLE POUR L'ADSORPTION DU BM

Les différents facteurs pris en compte dans cette étude sont présentés dans le tableau III.2 ainsi que les plages de variation minimale et maximale. Ces paramètres ont été choisis pour influencer le processus d'adsorption.

**Tableau III.2.** 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 utilisant les valeurs du tableau III.2, une matrice empirique est construite qui résume toutes les combinaisons possibles de niveaux pour chaque facteur d'entrée. Le tableau III.3 montre la matrice pour un plan factoriel à deux niveaux.

**Tableau III.3.** Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption du BM par H-10M.

Essaie	Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Q ads (mg g <sup>-1</sup> )
1	-1	-1	-1	42,40
2	+1	-1	-1	52,21
3	-1	+1	-1	63,98
4	+1	+1	-1	80,36
5	-1	-1	+1	53,87
6	+1	-1	+1	72,55
7	-1	+1	+1	82,18
8	+1	+1	+1	102,43

Une fois la matrice créée, une analyse factorielle est initiée pour obtenir une modélisation complète de l'adsorption du bleu de méthylène par H-10M en identifiant les effets et les interactions des trois facteurs sur la variabilité de la réponse.

#### III.4.1. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique réalisée à l'aide du logiciel Minitab18 nous permet d'identifier les paramètres qui contrôlent l'adsorption du bleu de méthylène par l'halloysite traitée chimiquement. Le tableau III.4 résume les résultats statistiques obtenus.

**Tableau III.4.** Analyse statistique des résultats expérimentaux.

Terme	Effet	Coeff	Coeff Ert	Valeur de T	Valeur de P
Constante	/	56,81	1,18	48,15	0,013
Température	16,280	3,75	1,18	3,18	0,194
Temps	26,980	13,18	1,18	11,17	0,057
Concentration	18,020	16,16	1,18	13,69	0,046
Température*Temps	5,01	2,50	1,18	2,12	0,281
Température*Concentration	-4,37	-2,18	1,18	-1,85	0,315
Temps*Concentration	10,42	5,21	1,18	4,42	0,142

Le tableau III.4 regroupe différents coefficients qui permettent une compréhension statistique de cette planification où l'interprétation de ces données offre une lecture complémentaire à l'expérimentation.

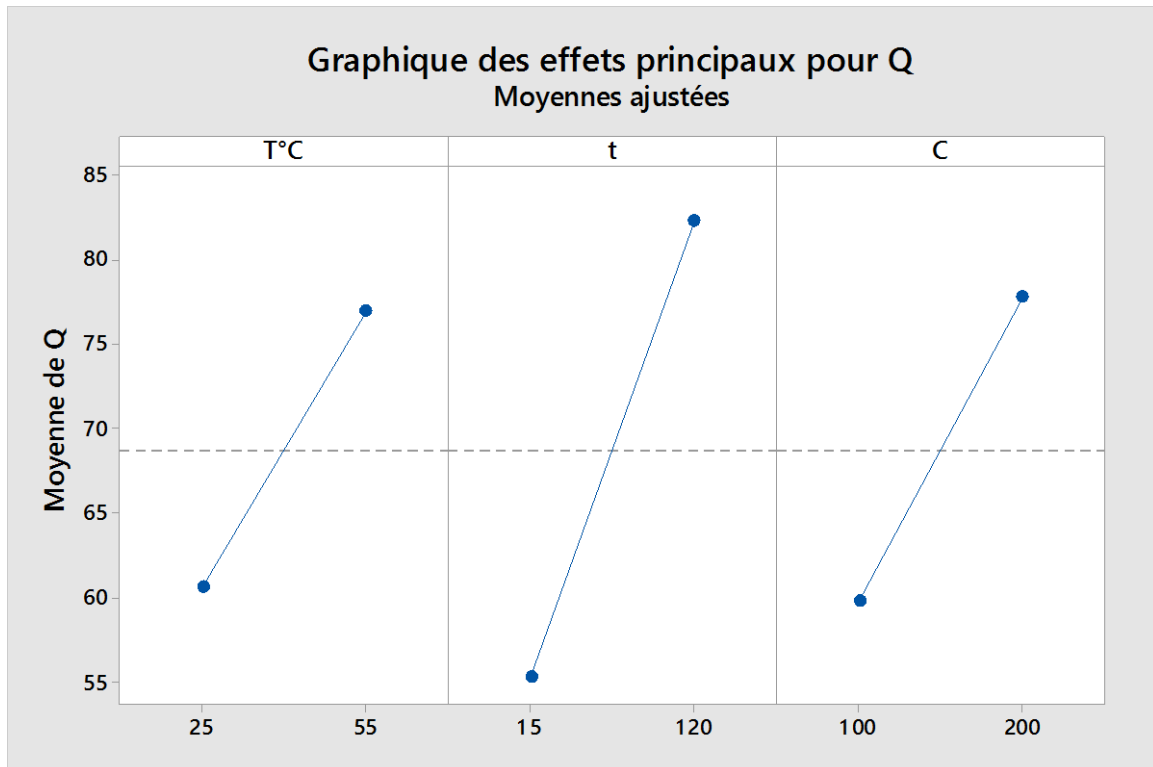
Les deux premières colonnes représentent respectivement l'effet global et l'effet moyen (Coeff.) de tous les termes sur la réponse. Ils décrivent l'importance et le sens de la relation facteurs/réponse : plus l'effet du facteur sur la réponse augmente plus son influence est grande comme l'effet du temps. 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 la constante ont une valeur de P inférieure à 0,05. Par conséquent, ils sont tous statistiquement significatifs. Toutefois, aucune des interactions présentes n'est significative.

#### III.4.1.1 Influence de chaque effet

Un graphique des effets principaux est utilisé pour montrer les moyennes des données qui déterminent l'effet d'un facteur sur une réponse continue. La figure III.3 montre l'effet de chacun des trois facteurs sur la réponse.

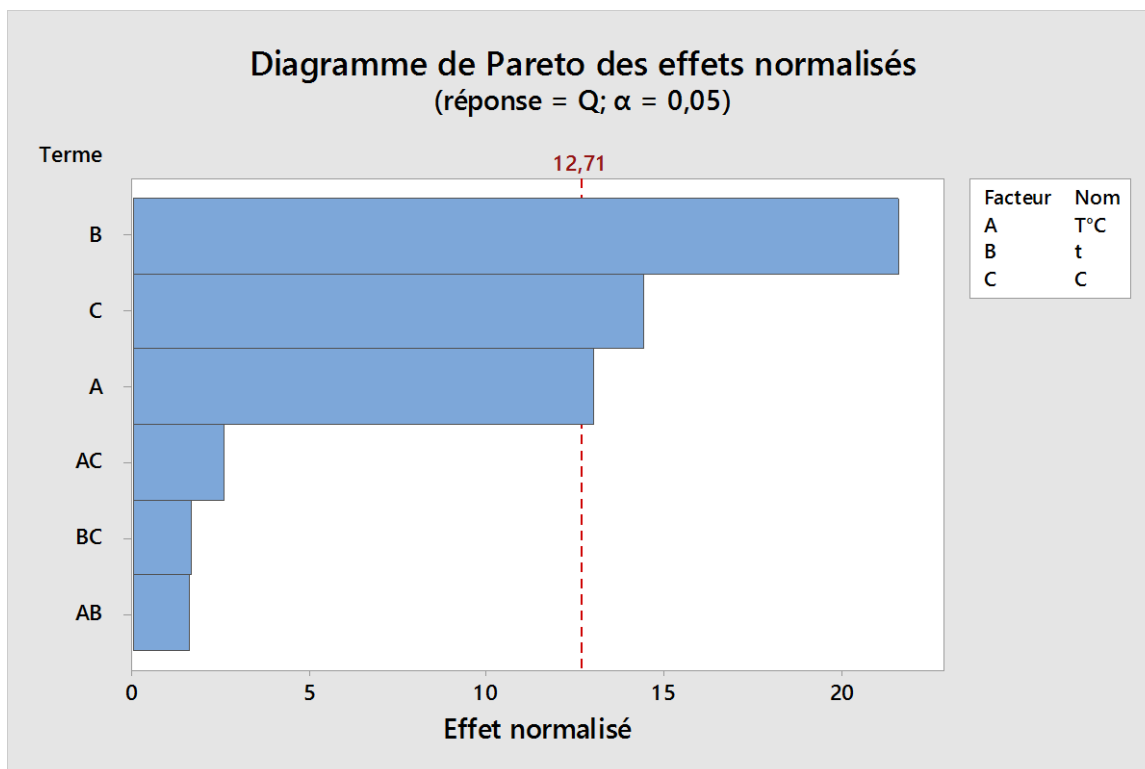


**Figure III.3.** Influence de chaque effet sur la réponse.

Sur la base des données de la figure III.3, les trois facteurs ont un effet globalement positif. Autrement dit, leur augmentation améliore la réponse. Le temps de contact est le facteur le plus influent sur la quantité adsorbée. Ce résultat s'explique par la capacité d'adsorption élevée, à l'équilibre, du H-10M. La concentration et la température ont un effet qui se rapproche. Le diagramme de Pareto est l'un des moyens les plus simples et les plus efficaces de confirmer ces observations.

### 1) Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto permet de classer les facteurs ainsi que leurs interactions selon leurs niveaux d'influence sur les réponses du modèle. L'histogramme obtenu (Fig. III.4) montre la contribution de chaque facteur ou interaction sur la variation de la réponse, Y, par ordre d'influence décroissant [7].



**Figure III.4.** Diagramme de Pareto.

Ce diagramme confirme les résultats entrevus à partir de la figure III.3, à savoir que le temps de contact a la plus grande influence sur la quantité de  $H_2SO_4$  adsorbée par H-10M.

Dans cette étude, on a négligé l'interaction entre les trois facteurs, appelée interaction de 3ème ordre. D'après Hoinard [8], l'existence de cette dernière suppose un système complexe et se rencontre très rarement. Or, le système étudié ne l'est pas et les résultats obtenus et démontrés dans la suite de ce chapitre confirment ce constat. En plus, utiliser un tel modèle, c'est-à-dire négliger les interactions supérieures à l'ordre 2, revient à considérer que cette interaction est négligeable devant les effets des facteurs. Dans notre expérience, elle est inférieure à 1% de l'influence des effets et des interactions d'ordre 2. De façon pragmatique, ceci peut être une première étape dans l'analyse des résultats. La valeur, ainsi négligée, se retrouve compensée par celle de la constante [9]. Par ailleurs, le coefficient de détermination sans l'ordre 3 est de 99,88%.

Les 3 facteurs ont une valeur d'effet normalisé qui dépassent la ligne référence, en rouge, et sont, donc, significatifs avec une séquence évoluant comme suit :

L'effet du temps > l'effet de la concentration > l'effet de la température

Aucune des interactions n'est significative.

#### III.4.1.2. Influence des interactions

La dépendance de l'influence d'un facteur sur l'importance d'un autre facteur s'appelle une interaction. Cette interaction est représentée sur le schéma (Figure III.5.) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les lignes sont parallèles, plus le degré d'interaction est faible.

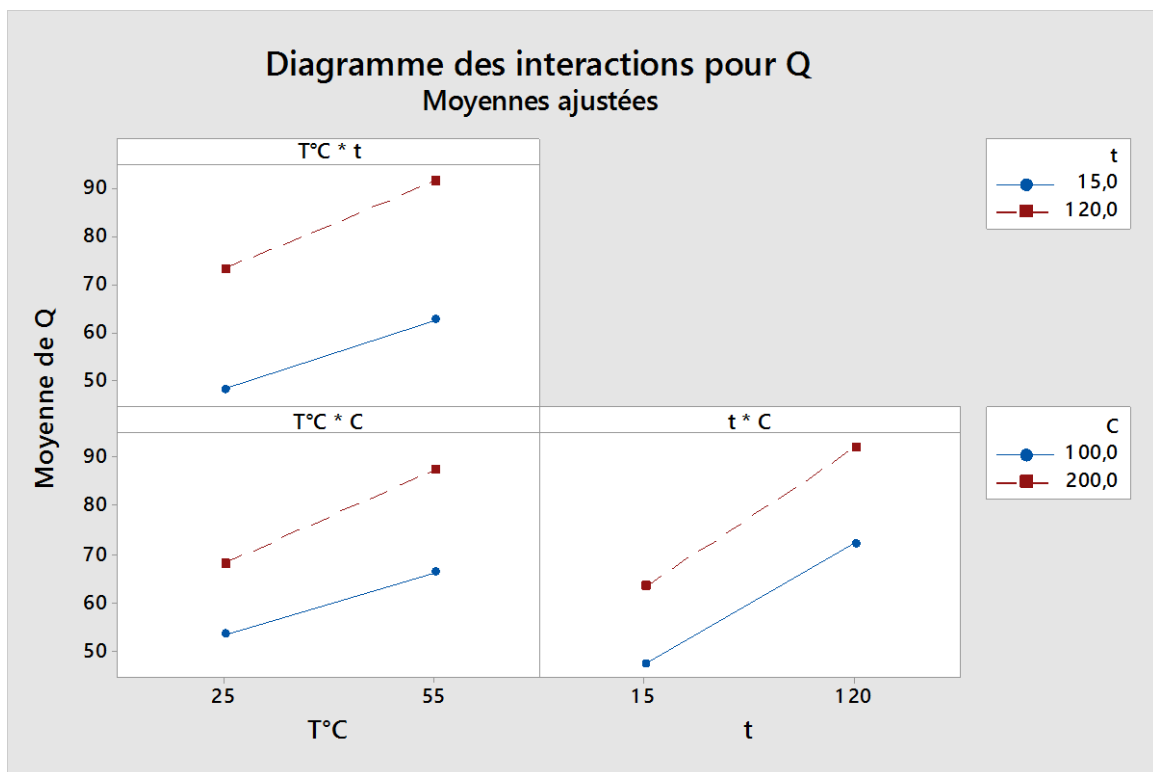


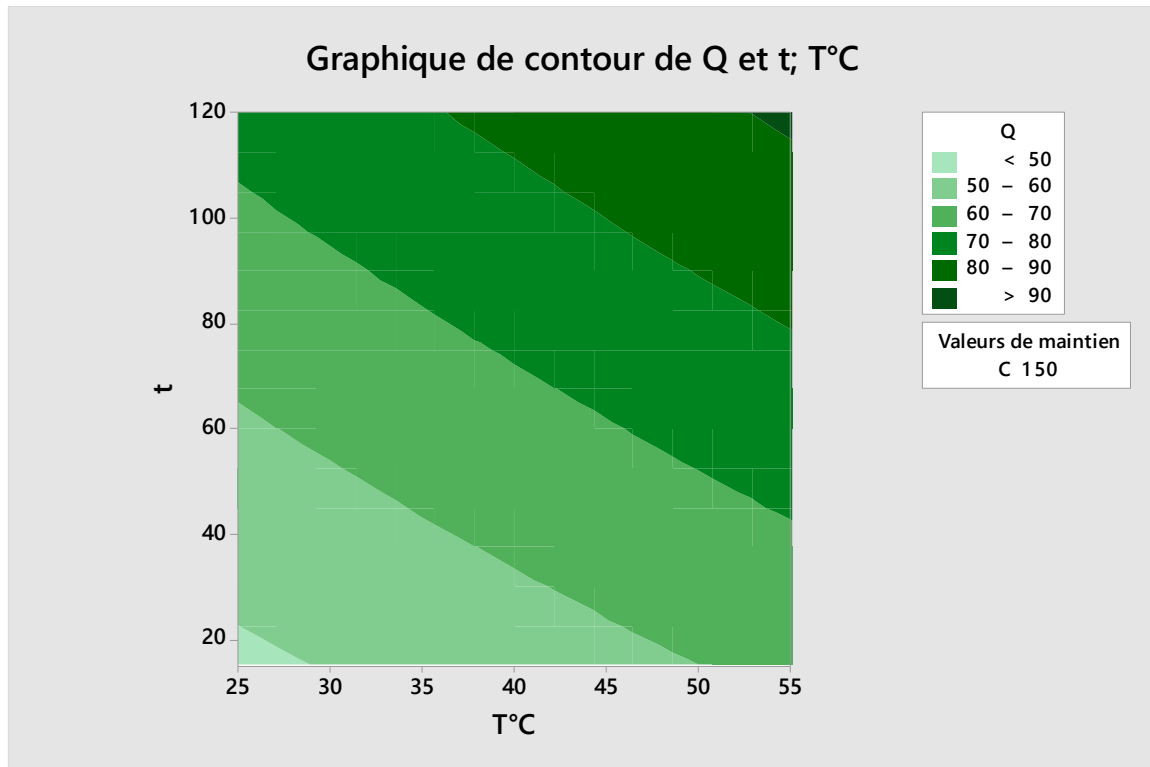
Figure III.5. Diagramme des interactions.

Le diagramme des interactions indique que les 3 interactions (Concentration\*temps de contact, Température\*temps de contact et Température\*Concentration) proposent chacune, 2 droites quasi parallèles. Par conséquent, les interactions sont trop peu influentes pour être considérées dans l'adsorption de BM par H-10M.

#### III.4.1.3. 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 qui représentent des intervalles de réponses. De plus, il permet d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables [3] et donne ainsi, une estimation sur la variation de la réponse

selon les facteurs souhaités. La figure III.6 est une représentation en deux dimensions des deux paramètres les plus influents : le temps de contact en fonction de la température. La concentration, le facteur le moins influant, a été maintenue au niveau 0 c'est-à-dire à 150 mg L<sup>-1</sup>.



**Figure III.6.** Graphique de contour à une concentration de 150 mg L<sup>-1</sup>.

Ce tracé de contour confirme que la quantité optimale est adsorbée à la température maximale et au temps maximal. La présence de contours quasi linéaires, confirme l'absence d'interaction en facteurs.

### III.4.2. Modélisation mathématique

Modéliser consiste à écrire une relation mathématique qui montre les variations d'une réponse produite par la variation d'un ou plusieurs facteurs. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer, ensuite, toutes les réponses du domaine d'étude sans passer par l'expérimentation. Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori.

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

Nous allons maintenant appliquer les notions et les propriétés que nous venons de décrire au plan factoriel complet à deux niveaux  $2^k$  établi dans cette étude. L'équation suivante représente le modèle obtenue :

$$\begin{aligned} Q_{\text{ads}} = & 22,97 + 0,131 \text{ Température} + 0,1448 \text{ temps} + 0,0681 \text{ Concentration} \\ & + 0,001292 \text{ Température*temps} + 0,002123 \text{ Température*Concentration} \\ & + 0,000403 \text{ temps*Concentration} \end{aligned} \quad (\text{III.2})$$

Le modèle (III.2) a donné des paramètres d'ajustement  $R^2$  et  $R^2$  ajusté de 99,88% et 99,18%, respectivement. Ce résultat indique le bon choix des facteurs. La proximité de deux valeurs implique que la probabilité d'inclure des termes non significatifs dans les modèles de régression est négligeable [10]. Par conséquent, le modèle est correctement ajusté.

**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 (%)
55	120	200	102,43	103,053	0,61
55	15	100	52,21	52,834	1,19
55	15	200	72,55	71,926	0,86
25	15	200	53,87	54,496	1,16
25	15	100	42,4	41,774	1,48
25	120	100	63,98	64,601	0,97
55	120	100	80,36	79,731	0,78
25	120	200	82,18	81,554	0,76

Le tableau III.5 montre des erreurs relatives très faibles, avec une erreur relative moyenne de 0,98 %. Ces faibles valeurs étaient attendues car ces résultats ont servi à construire la matrice initiale du plan factoriel à 2 niveaux.

Le défi majeur de la modélisation consiste à vérifier la fiabilité de ce modèle en utilisant des valeurs qui ne figurent pas dans la matrice d'origine. Le  $R^2$  prévu, troisième paramètre de l'ajustement du modèle, est de 92,53%. Cette valeur suggère que le modèle peut prédire avec

précision la valeur sans recourir à l'expérimentation. Pour confirmer cette hypothèse, le tableau III.6 a été obtenu dans une expérience (exemple isotherme à 40 °C) réalisée précédemment (chapitre II) mais non utilisée dans la conception.

**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 (mq g <sup>-1</sup> )	Q ads (mg g <sup>-1</sup> )	Err (%)
25	30	200	63,32	58,361	7,84
25	60	200	78,05	66,092	15,32
25	120	150	72,78	73,077	0,41
40	15	200	65,26	63,210	3,15
40	30	200	70,04	67,366	3,82
40	60	200	76,39	75,679	0,93
40	120	200	83,52	92,304	10,51
55	30	200	79,77	76,372	4,26
55	60	200	88,92	85,266	4,11
55	120	150	88,06	91,392	3,78

Le tableau III.6 correspondant aux relatives du modèle par rapport résultats non planifiés montre des erreurs relatives faibles et une erreur relative moyenne de 5,4 %. Ce modèle convient à l'expérience et décrit adéquatement l'expérience à l'étude. Il est fiable en tant que prédicteur de qualité.

Les valeurs de R<sup>2</sup> 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 représentatif de l'adsorption du BM par H-10M.

### III.5. CONCLUSION

Les plans d'expériences ont permis de modéliser l'adsorption de BM par l'halloysite chimiquement modifiée par  $H_2SO_4$  en fonction des trois paramètres opératoires suivants : Température, temps de contact et concentration. L'analyse du plan factoriel complet à 2 niveaux a indiqué que l'effet du temps est le plus influant sur l'adsorption de BM par H-10M, suivi dans l'ordre par les effets de la concentration et de la température. Ces trois facteurs sont statistiquement significatifs et aucune interaction entre facteurs n'est significative. Le modèle statistique proposée, reliant la quantité adsorbée aux différents facteurs étudiés, fut correctement ajusté et les différents paramètres d'ajustement sont satisfaisants. 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.

## Références

- [1] G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, *Statistics for Experimenters*, 2ème Ed. John Wiley and Sons. New-York. (2005) 633
- [2] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, revue Modulad, 2006
- [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] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences 3ème édition*, Dunod (2008).
- [7] 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, p 100.
- [8] 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)
- [9] F. Bertrand. *Plans factoriels complets, plans fractionnaires Cas des facteurs ayant deux modalités*. IRMA, Université de Strasbourg Strasbourg, France, 2011.  
[http://irma.math.unistra.fr/~fbertran/enseignement/ENSAI\\_2011/ENSAI4.pdf](http://irma.math.unistra.fr/~fbertran/enseignement/ENSAI_2011/ENSAI4.pdf).
- [10] S.H. Chang, T.T. Teng, N. Ismail, *Screening of factors influencing Cu (II) extraction by soybean oil-based organic solvents using fractional factorial design*. *Journal of Environmental Management*, 92, (2011) 2580–2585.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier chimiquement l'halloysite par attaque acide avec l'acide sulfurique, 10 M, et de l'utiliser pour l'adsorption de bleu de méthylène (BM). Le suivi des propriétés physicochimiques de l'halloysite modifiée a été réalisé par adsorption d'azote à 77 K. La mesure de la surface spécifique a donné une surface BET de  $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour l'argile traitée (H-10M) et  $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour l'argile brute, soit un rapport de 4 fois.

Le dosage de bleu de méthylène a été réalisé par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde caractéristique de 668 nm. L'étude cinétique a montré que 120 minutes suffisent pour atteindre l'équilibre. Quatre modèles cinétiques ont été utilisés pour déterminer les paramètres et le mécanisme qui contrôlent le phénomène d'adsorption. Les résultats ont montré que l'adsorption suit les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich. Cela signifie que l'adsorption de BM dépend du couple adsorbat-adsorbant et est un processus activé, c'est à dire que l'augmentation de température favorise la fixation des molécules. Les isothermes expérimentales sont en forme de L et sont décrites par le modèle de Langmuir. L'adsorption de BM par H et H-10M suit un processus endothermique, désordonné et spontané. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de BM, tandis que H-10M a maintenu sa capacité d'adsorption durant cinq cycles.

Les plans d'expériences ont permis de modéliser l'adsorption de BM par l'halloysite attaquée par  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en fonction des trois paramètres opératoires suivants : température, temps de contact et concentration. L'analyse du plan factoriel complet à 2 niveaux a indiqué que l'effet du temps est le plus influant sur l'adsorption de BM par H-10M, suivi dans l'ordre par les effets de la concentration et de la température. Ces trois facteurs sont statistiquement significatifs et aucune interaction entre facteurs n'est significative. Le modèle statistique proposée est le suivant :

$$\begin{aligned} Q_{\text{ads}} = & 22,97 + 0,131 \text{ Température} + 0,1448 \text{ temps} + 0,0681 \text{ Concentration} \\ & + 0,001292 \text{ Température*temps} + 0,002123 \text{ Température*Concentration} \\ & + 0,000403 \text{ temps*Concentration} \end{aligned}$$

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 H-10M.