

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية وزارة
التعليم العالي والبحث العلمي

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université de RELIZANE
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département : Génie des procédés



جامعة غليزان
RELIZANE UNIVERSITY

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de MASTER en :

Génie chimique

Intitulé

ÉLABORATION D'UN COMPOSITE ORGANOHALLOYSTITIQUE APPLIQUE A
L'ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE

Présenté par :

Melle : TAIEBI Asma

Melle : KOULAL Yousra

Devant les membres de jury :

Présidente : Dr. LARBAOUI Salima

Examinatrice : Dr. SEKKAL Kawter

Membre invitée : Dr. BOUDADI Khadija

Encadrant : Dr. KHELIFA Mounir

Maître de conférence (B) (U. Relizane)

Maître-Assistant (B) (U. Relizane)

Maître-Assistant (B) (U. Relizane)

Maître-Assistant (B) (U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025



Remerciement

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

*Nous tenons à remercier notre encadrant **Dr. KHELIFA Mounir** pour ses précieux conseils, son aide durant toute la période du travail, son orientation et le temps qu'il nous a accordé pour notre encadrement.*

Nous adressons également nos vifs remerciements à **Dr. LARBAOUI Salima**, maitre de conférence « B » à l'Université *Ahmed Zabana-Relizane*, pour l'honneur qu'elle nous fait de présider le jury de ce mémoire.

*Nos remerciements les plus sincères s'adressent à **Dr. SEKKAL Kawter** de nous faire l'honneur d'examiner notre mémoire. Nous remercions aussi tout le personnel du laboratoire d'université.*

Nos chaleureux remerciements vont à **Dr. BOUDADI Khadija** pour l'honneur qu'elle nous fait d'accepter l'invitation et d'examiner ce mémoire.

Nous tenons à remercier également Mr. SAKET Samir et Mme. AISSA Nassiba, ingénieurs du laboratoire pédagogique de génie des procédés ainsi que tous les membres du laboratoire et du département de Génie des Procédés de l'université Ahmed Zabana-Relizane pour leurs bonnes aides et disponibilités qui ont permis l'accomplissement de ce modeste travail durant la période de pratique au laboratoire.

Toutes les personnes qui ont participé de près ou de Loin à la réalisation de ce travail : nos famille et toute personne qui compte dans nos vies.

Un grand merci à tous





Dédicace

J'ai l'honneur de dédie ce modeste travail à

*Mes chers parents source de vie **MOHAMMED** et **MANSOURIA** qui m'avez dirigée et suivie pendant toute mes années d'étude, pour leurs sacrifices de tous les instants, pour leurs patiences sans limite et l'éducation qu'ils m'ont donnée.*

Mon grand-père et mes grands-mères

*Mes sœurs : **Chaima** et **Aicha***

*Mes frères : **Kader** et **Zakaria** et **Djilali***

Et mes Amis

A tous ce qui me sont chères



ASMA





Dédicace

J'ai l'honneur de dédie ce modeste travail à

*Mes chers parents source de vie **Laid** et **Malika** qui m'avez dirigé et suivi pendant toute mes années d'étude, leurs sacrifices de tous les instants, ses patiences sans limite et l'éducation que lui donnée.*

*Mes sœurs : **Chaimaa** & **Nesrine***

Mon mari

Et tous mes amis



YOUSRA

Résumé

Ce travail s'inscrit dans une démarche de valorisation des argiles naturelles, avec un intérêt particulier porté à l'halloysite, par le biais de modifications chimiques visant à en faire un matériau adsorbant performant pour le traitement des eaux contaminées. Une étude bibliographique préalable a permis de caractériser les argiles et de mettre en évidence les propriétés distinctives de l'halloysite, notamment sa morphologie tubulaire et sa réactivité chimique élevée, facilitant son intercalation par des composés organiques. Le matériau élaboré est un composite organo-halloysitique, obtenu par intercalation d'un composé organoazoté au sein de la structure de l'halloysite. Les performances adsorbantes de ce composite ont été évaluées à travers l'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse. L'étude cinétique a révélé une adsorption rapide durant les 30 premières minutes, atteignant l'équilibre après 120 minutes. Les résultats indiquent que l'adsorption du BM par l'halloysite brute suit un modèle cinétique du pseudo-second ordre, tandis que celle du composite modifié (H-CS) est mieux décrite par un modèle du pseudo-premier ordre, suggérant un rôle significatif de la diffusion intraparticulaire.

Les isothermes d'adsorption par obtenues, par H, sont de type L selon la classification de Giles, et s'ajustent au modèle de Langmuir, traduisant une adsorption monomoléculaire sur des sites homogènes. Le processus d'adsorption s'est avéré endothermique et spontané. Cependant, les essais de désorption ont révélé une faible réversibilité, en particulier pour le matériau modifié.

Enfin, une modélisation expérimentale a été réalisée en vue d'optimiser les paramètres influençant l'adsorption du BM par l'halloysite modifiée à l'acide sulfurique (H-CS), en fonction de la température, du temps de contact et de la concentration initiale. L'analyse statistique a mis en évidence l'effet significatif de chacun de ces facteurs, avec une prédominance du temps de contact. Les interactions entre facteurs ont joué un rôle important dans cette adsorption et ont offert une lecture plus large du mécanisme d'adsorption.

ملخص

يعد هذا العمل جزءاً من نهج لتثمين الطين الطبيعي، مع الاهتمام بشكل خاص بالهالوسيت، من خلال التعديلات الكيميائية التي تهدف إلى جعله مادة ماصة فعالة لمعالجة المياه الملوثة. سمحت الدراسة الببليوغرافية الأولية بتوصيف الطين وتسلط الضوء على الخصائص المميزة للهالوسيت، وخاصة شكله الأنبوبي وتفاعله الكيميائي العالي، مما يسهل تداخله مع المركبات العضوية. المادة المصنعة عبارة عن مركب هالوسيتي عضوي، يتم الحصول عليه عن طريق إقحام مركب نيتروجين عضوي داخل بنية الهالوسيت. تم تقييم أداء المواد الماصة لهذا المركب من خلال إزالة الميثيلين الأزرق (BM) في المحلول المائي. وأظهرت الدراسة الحركية امتصاصاً سريعاً خلال أول 30 دقيقة، ووصل إلى التوازن بعد 120 دقيقة. تشير النتائج إلى أن امتصاص BM بواسطة الهالوسيت الخام يتبع نموذجاً حركياً من الدرجة الثانية الزائفة، في حين يتم وصف امتصاص المركب المعدل (H-CS) بشكل أفضل من خلال نموذج من الدرجة الثانية الزائفة. الدرجة الأولى، مما يشير إلى دور مهم للانتشار داخل الجسيمات.

إن متساوي حرارة الإمتصاص الذي تم الحصول عليه بواسطة H هو من النوع L وفقاً لتصنيف جايلز ويتناسب مع نموذج لانجميور، مما يعكس امتصاص أحادي الجزيء في مواقع متجانسة. كانت عملية الامتصاص ماصة للحرارة وتلقائية. ومع ذلك، كشفت اختبارات الامتزاز عن انخفاض قابلية الانعكاس، خاصة بالنسبة للمادة المعدلة.

أخيراً، تم إجراء نمودجة تجريبية لتحسين المعلمات المؤثرة على امتصاص BM بواسطة الهالوسيت المعدل بحمض الكبريتيك (H-CS)، كدالة لدرجة الحرارة ووقت التلامس والتركيز الأولي. وأبرز التحليل الإحصائي التأثير الكبير لكل من هذه العوامل، مع غلبة وقت الاتصال. لعبت التفاعلات بين العوامل دوراً مهماً في هذا الامتصاص وقدمت قراءة أوسع لآلية الامتزاز.

Abstract

This work is part of an approach to valorize natural clays, with a particular interest in halloysite, through chemical modifications aimed at making it an effective adsorbent material for the treatment of contaminated water. A preliminary bibliographic study allowed to characterize the clays and to highlight the distinctive properties of halloysite, in particular its tubular morphology and its high chemical reactivity, facilitating its intercalation by organic compounds. The elaborated material is an organo-halloysitic composite, obtained by intercalation of an organonitrogen compound within the structure of halloysite. The adsorbent performances of this composite were evaluated through the removal of methylene blue (BM) in aqueous solution. The kinetic study revealed rapid adsorption during the first 30 minutes, reaching equilibrium after 120 minutes. The results indicate that the adsorption of BM by crude halloysite follows a pseudo-second order kinetic model, while that of the modified composite (H-CS) is better described by a pseudo-second order model. First order, suggesting a significant role of intraparticulate diffusion.

Finally, an experimental modeling was carried out to optimize the parameters influencing the adsorption of BM by halloysite modified with sulfuric acid (H-CS), as a function of temperature, contact time and initial concentration. The statistical analysis highlighted the significant effect of each of these factors, with a predominance of contact time. The interactions between factors played an important role in this adsorption and offered a broader reading of the adsorption mechanism.

SOMMAIRE

RESUME	5
SOMMAIRE	8
LISTE DES FIGURES	11
LISTE DES TABLEAUX	12
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	19
I.1. INTRODUCTION	19
I.2. ARGILES	19
I.2.1. Structure des phyllosilicates	19
I.2.1.1. Couche tétraédrique	20
I.2.1.2. Couche octaédrique	20
I.2.2. MINERAUX ARGILEUX	21
I.2.2.1. Types de minéraux argileux	22
I.3. HALLOYSITE	24
I.3.1. Structure et morphologie de l'halloysite	24
I.3.2. Propriétés et applications	25
I.3.3. Stratégies d'amélioration	26
I.3.4. Nanocomposites	26
I.3.4.2. Types de nanocharges	27
I.3.4.3. Morphologie des nanocomposites	28
I.3.5 Traitement de l'halloysite	28
I.3.5.1 Morphologie et propriétés des nanocomposites à base d'halloysite	29
I.4. ADSORPTION	30
I.4.1. Introduction	30
I.4.2. Types d'adsorption	31
I.4.2.1. Adsorption physique (Physisorption)	31
I.4.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption)	32
I.4.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide	32
I.4.4. Différentes classes d'adsorbants	33
I.5. COLORANTS	34
I.5.1. Généralités	34
I.5.2. BLEU DE METHYLENE	34

I.5.2.1. Définition	34
I.5.2.2. Structure du bleu de méthylène.....	34
I.5.2.3. Utilisations et applications du bleu de méthylène	35
I.5.2.4. Toxicité du bleu de méthylène	36
I.6. CONCLUSION.....	37
1.7. REFERENCE.....	38
CHAPITRE II : INTERCALATION DE L'HALLOYSITE ET APPLICATION A L'ADSORPTION	
D'UN COLORANT CATIONIQUE	45
II.1. INTRODUCTION	45
II.2. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE.....	45
II.3. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE.....	45
<i>II.3.1. Mode Opérateur</i>	45
<i>II.3.2. Balayage</i>	46
<i>II.3.3. Courbe d'étalonnage</i>	47
<i>II.3.4. Effet de pH</i>	47
<i>II.3.4. Cinétique d'adsorption</i>	48
II.3.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre	49
II.3.4.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	50
II.3.4.3. Diffusion intra-particulaire	51
<i>II.3.5. Isothermes et affinité</i>	52
<i>II.3.6. Description des isothermes</i>	54
II.3.6.1. Généralités	54
II.3.6.2. Modèle de Langmuir	55
II.3.6.3. Modèle de Freundlich	56
II.4. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	57
II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	58
II.7. DESORPTION ET REGENERATION	59
<i>II.7.1. Désorption de bleu de méthylène par différents solvants</i>	60
II.8. CONCLUSION	60
II.9. REFERENCES.....	61
CHAPITRE III.....	64
III.1. INTRODUCTION GENERALE.....	64
III.1.1. Fondement et erreurs courantes en planification expérimentale ..	64
<i>III.1.1. Historique</i>	64

III.1.2. Notions de base	65
III.1.2.1. Notion de « PLAN »	65
III.1.2.2. Notion d'« EXPERIENCE »	65
III.2. DÉFINITION DES PLANS D'EXPÉRIENCES	65
III.2.1 L'intérêt des plans d'expériences : Pourquoi un plan expérimental ?	66
III.2.2. Définition d'un facteur	66
III.2.3. Définition d'une réponse	67
III.2.4. Notion sur la représentation des plans d'expérimentation	67
III.2.5. Objectifs de la modélisation	67
III.3. PRINCIPAUX TYPES DE PLANS D'EXPÉRIENCES	68
III.3.1 Les plans factoriels complets à deux niveaux,	68
III.3.2 Plan factoriel fractionnaire	69
III.3.3. Plan factoriel box-behnken	69
III.4. APPLICATION DU PLAN FACTORIELLE POUR L'ADSORPTION DU BM	69
III.4.1. Influence de chaque effet	70
III.4.1.1. Diagramme de Pareto	71
III.4.2. Influence des interactions	72
III.4.3. Graphique de contour	73
III.4.4. modèle mathématique	73
III.5. CONCLUSION	74
III.6. REFERENCES	75
CONCLUSION	78

LISTE DES FIGURES

Figure I - 1 : Structure élémentaire de feuillet d'argile [4]	20
Figure I - 2 Éléments structuraux des tétraèdres [6]	20
Figure I - 3 : Éléments structuraux des octaèdres [6]	20
Figure I - 4 Représentation des structures des couches tétraédriques et octaédrique [10]	21
Figure I - 5 Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1.	22
Figure I - 6 Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1 [11].....	22
Figure I - 7 Représentation des minéraux argileux de type 2:1:1 [12].	23
Figure I - 8 Différentes possibilités d'empilement des feuillets pour un interstratifié illite/smectite 50/50 [15]	24
Figure I - 9 : Structure schématique d'un nanotube d'halloysite. [21]	25
Figure I - 10 Différents types de nanocharges [31].....	27
Figure I - 11 Modèle d'adsorption en monocouche	31
Figure I - 12 Modèle d'adsorption en multicouches [46]	31
Figure I - 13 Les quatre principaux types d'isothermes (d'après Giles et al.).....	32
Figure I - 14 Structure chimique du bleu de méthylène (formule chimique:)	34
Figure I - 15 : Structure du Bleu de méthylène à : (a) pH > 5,2 et (b) pH < 5,2.....	35
Figure I - 16 Effets nocifs du colorant bleu de méthylène	37
Figure II 1 Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde	47
Figure II 2 Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène établie à 668 nm	47
Figure II 3 Effet de pH de bleu de méthylène sur H.....	48
Figure II 4 Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H à pH=6.	49
Figure II 5 Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H-CS à pH=6.....	49
Figure II 6 Evolution de t/Qt en fonction du temps pour H, à T= 25 et 55 °C	51
Figure II 7 Isothermes d'adsorption de BM par H.....	53
Figure II 8 Isothermes d'adsorption de BM par H-CS.....	53
Figure II 9 Affinité de H et H-CS vis-à-vis de BM, à 55 °C.....	54
Figure II 10 Isothermes de H selon les données expérimentales et théoriques d'après le modèle de Langmuir.	56
Figure II 11 Tracé linéaire selon l'équation de Van't Hoff	58
Figure III 1 . Influence de chaque effet sur la réponse	70

Figure III 2 Diagramme de Pareto	71
Figure III 3 Diagramme des interactions.	72
Figure III 4 Graphique de contour à un temps de contact de 60 minutes.....	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II - 1 Conditions considérées durant l'adsorption de bleu de méthylène	46
Tableau II - 2 Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de BM.....	50
Tableau II - 3 Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de BM	51
Tableau II - 4 Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM.....	52
Tableau II - 5 Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.	55
Tableau II - 6 Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.....	56
Tableau II - 7 Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de BM par H et H-CS.	58
Tableau II - 8 Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.	59
Tableau II - 9 Conditions opératoires lors de la désorption et régénération	59
Tableau III- 1 Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.	69
Tableau III- 2 Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de BM par H-CS.....	70
Tableau III -3 Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats planifiés.....	74

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

La problématique de la pollution des eaux et des sols demeure d'actualité, en raison de la persistance des activités industrielles générant une large gamme de polluants, constituant une menace majeure pour l'environnement. Les eaux usées issues des procédés industriels, ainsi que les résidus d'engrais chimiques, de pesticides, de métaux lourds et de colorants, représentent les principales sources de cette pollution [1]. Les rejets d'effluents colorés dans le milieu naturel ne se limitent pas à un impact esthétique : ils perturbent les cycles biologiques et présentent un risque important pour la santé humaine et les écosystèmes, du fait de leur stabilité chimique et de leur faible biodégradabilité.

Divers procédés de traitement ont été développés afin de limiter les effets néfastes de ces rejets. Parmi eux, les traitements biologiques se sont révélés peu efficaces dans le cas des effluents contenant des substances toxiques ou peu biodégradables, comme les colorants [2]. À l'inverse, les procédés physico-chimiques, en particulier l'adsorption, ont démontré une efficacité remarquable dans le traitement des eaux usées [3]. Cette technique se distingue par son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre, et son caractère respectueux de l'environnement. L'adsorption est utilisée tant en phase gazeuse qu'en phase liquide [4–9]. Le charbon actif, grâce à sa forte affinité pour de nombreux polluants organiques, demeure l'adsorbant le plus couramment employé [10], bien que son coût élevé et sa difficile régénération constituent des limites importantes [11].

Dans ce contexte, la recherche d'alternatives adsorbantes à la fois performantes et économiquement viables est devenue une priorité. Les argiles naturelles représentent une solution prometteuse, en raison de leur abondance, de leur faible coût, de leur stabilité chimique et mécanique, de leur structure lamellaire, et de leur faible impact environnemental [12]. Toutefois, à l'état brut, leurs capacités adsorptives peuvent s'avérer limitées. Pour y remédier, différentes techniques de modification ont été développées. Parmi celles-ci, l'élaboration d'un composite organohalloysitique constitue une méthode de choix, car elle incorpore une phase organique à des argiles, et donc leur performance en adsorption [13].

Dans ce cadre, l'objectif du présent mémoire est de fonctionnaliser chimiquement une argile de type 1:1 par un agent organique, la fécule de maïs (Corn Starch en anglais) et d'évaluer ses performances dans l'adsorption d'un colorant cationique : le bleu de méthylène. Une seconde partie du travail est consacrée à l'optimisation expérimentale à l'aide de la planification des expériences via le logiciel MINITAB 19, dans le but d'analyser l'influence des paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale, le temps de contact et la température sur l'efficacité d'adsorption.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- **Chapitre I** : présente une revue bibliographique consacrée aux argiles, au bleu de méthylène et aux principes de son adsorption ;
- **Chapitre II** : expose l'étude expérimentale de l'adsorption en fonction des paramètres susmentionnés ;
- **Chapitre III** : détaille la planification des expériences et le traitement statistique des résultats à l'aide du logiciel MINITAB 19.

Le mémoire se conclut par une synthèse générale reprenant les principaux résultats obtenus.

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 CO₂ 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-C₃N₄ nanocomposite for enhanced adsorption capacity towards CO₂. *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] A. Amar, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, G.L. Lecomte-Nana, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Improved ciprofloxacin removal by a novel organohalloysite obtained by phenylphosphonic acid intercalation, *J. Environ. Chem. Eng.* 12 (2024) 111791.
- [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] H. Han, M. K. Rafiq, T. Zhou, R. Xu, O. Mašek, X. Li, A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants, J. Hazard Mater. 369 (2019) Pages 780-796.

CHAPITRE I

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. INTRODUCTION

Les argiles représentent des matériaux adsorbants prometteurs, à la fois économiques et écologiques. Elles appartiennent à la famille des phyllosilicates, caractérisés par une large surface spécifique et une charge de surface. L'adsorption constitue une méthode efficace pour éliminer une grande variété de polluants présents dans l'environnement. Cette technique est principalement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Au cours de ce phénomène, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbat, se fixent à la surface d'un solide, nommé adsorbant [1].

I.2. ARGILES

Les argiles sont principalement formées par l'altération des roches et évoluent continuellement à l'échelle géologique. Le terme "argile" est relativement récent et provient du grec Argilos, dérivé de Argos, signifiant "blanc". Ces matériaux trouvent des applications variées, notamment dans la céramique fine et les matériaux de construction. Certaines argiles très pures sont utilisées pour blanchir la pâte à papier. Dans l'industrie des peintures, elles sont ajoutées comme charges minérales afin d'ajuster la rhéologie et d'assurer la stabilité des suspensions. En fonderie, elles servent à la fabrication de moules. Lorsqu'elles sont incorporées dans des polymères, elles améliorent les propriétés mécaniques (résistance aux chocs) et thermiques (résistance au feu) du composite obtenu, après une transformation chimique. Par ailleurs, différents types d'argiles, comme l'argile verte, blanche et rouge, sont reconnus pour leurs bienfaits thérapeutiques [2].

I.2.1. Structure des phyllosilicates

La structure des feuillets des phyllosilicates est constituée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparées par des espaces interfoliaires qui peuvent être vides ou occupés par divers cations. L'ensemble formé par le feuillet et l'espace interfoliaire est appelé « **unité structurale** » [3].

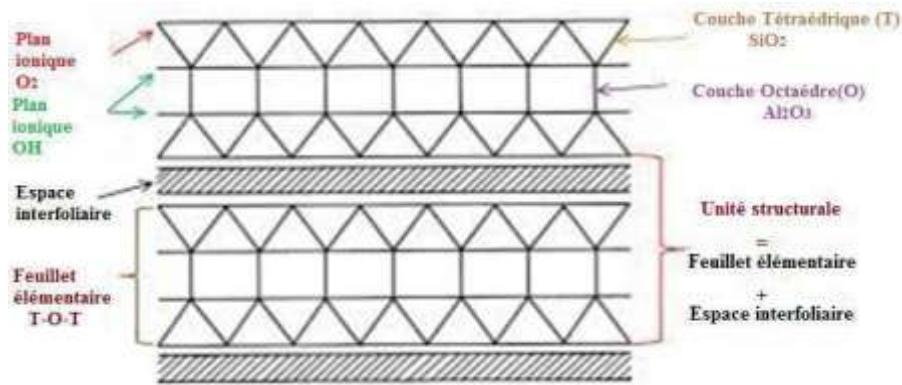


Figure I.1. Structure élémentaire de feuillet d'argile [4].

I.2.1.1. Couche tétraédrique

La couche tétraédrique est composée de tétraèdres (Figure I.2) dont chaque sommet est occupé par quatre ions oxygène (O^{2-}) entourant un ion silicium (Si^{4+}) situé au centre, à égale distance de chacun d'eux. Ce tétraèdre est caractérisé par la présence d'une cavité formée entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et d'une sphère de la couche contiguë d'oxygène. L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,6 Å [5].

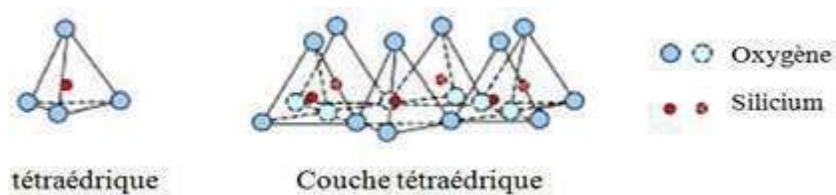


Figure I.2. Éléments structuraux des tétraèdres [6].

I.2.1.2. Couche octaédrique.

La couche octaédrique est constituée d'octaèdres (Figure I.3) au centre desquels se trouve un ion aluminium (Al^{3+}) ou magnésium (Mg^{2+}), entouré à égale distance par six hydroxydes (OH^-) placés aux sommets. Ces octaèdres s'assemblent pour former des couches planes, appelées couches octaédriques, et leur liaison avec la couche tétraédrique se fait via les ions oxygène. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [5].

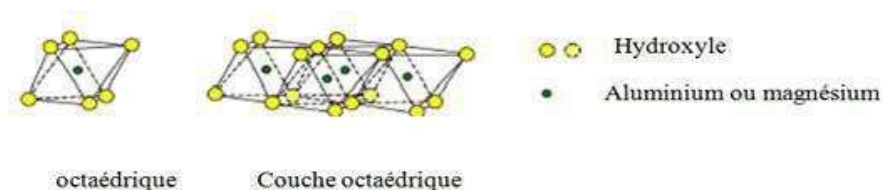


Figure I.3. Éléments structuraux des octaèdres [6].

I.2.2. MINERAUX ARGILEUX

L'organisation structurale des phyllosilicates repose sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^{-} [7]. Ces anions occupent les sommets des assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^{-}) et tétraédriques (O^{2-}). À l'intérieur des cavités formées par ces unités structurales élémentaires, viennent se loger des cations de tailles variées (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}), qui peuvent être en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent en plans structurés, constituant ainsi des couches octaédriques et tétraédriques, dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet.

L'espace situé entre deux feuillets parallèles est appelé espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par Al^{3+} (ou un autre ion métallique trivalent), on parle de structure dioctaédrique. En revanche, si les trois cavités octaédriques sont entièrement occupées par des ions métalliques bivalents, la structure est dite trioctaédrique.

Des substitutions isomorphiques peuvent se produire au sein des couches tétraédriques (remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} ou Fe^{3+}) et/ou des couches octaédriques (remplacement de Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+}). Ces substitutions entraînent un déficit de charge, qui est compensé à l'extérieur du feuillet par des cations compensateurs [8, 9].

Malgré la diversité des compositions, une formule générale peut être définie [3] :

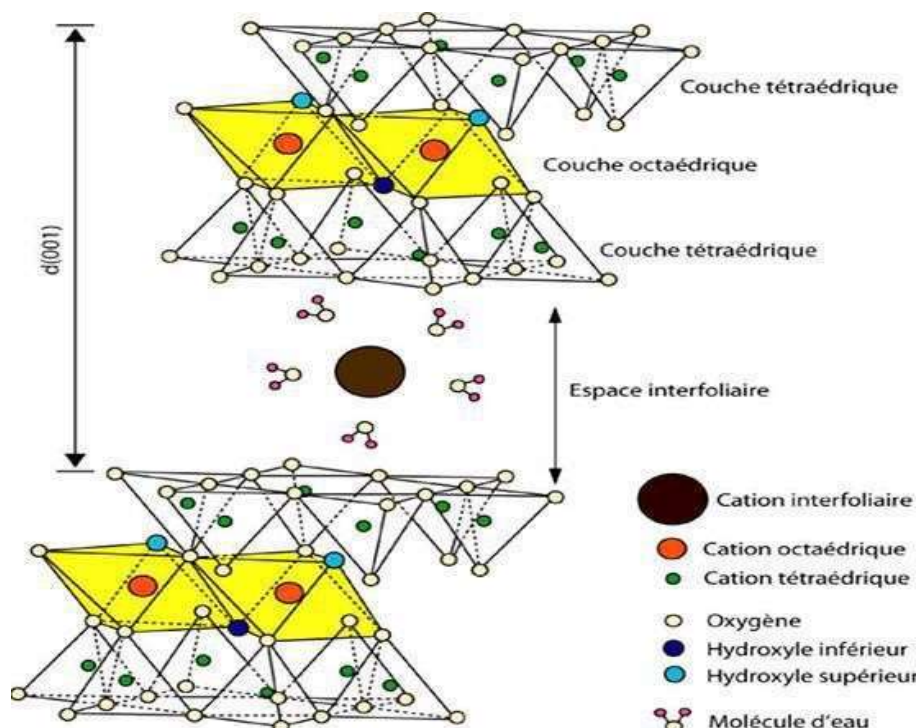
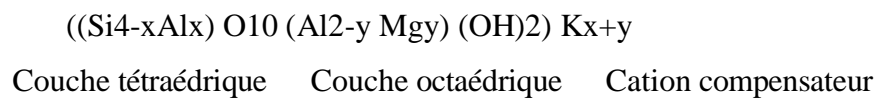


Figure I.4. Représentation des structures des couches tétraédriques et octaédrique [10].

I.2.2.1. Types de minéraux argileux :

La classification des minéraux argileux et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de leur ordre structural. Selon la structure des feuillets, ces minéraux peuvent être classés en quatre grandes familles.

- Minéraux argileux de type 1:1, dits TO :

Ces minéraux sont constitués d'une succession alternée de couches tétraédriques et octaédriques. Ils se caractérisent par une distance basale de 7 Å, et la kaolinite en est l'exemple parfait.

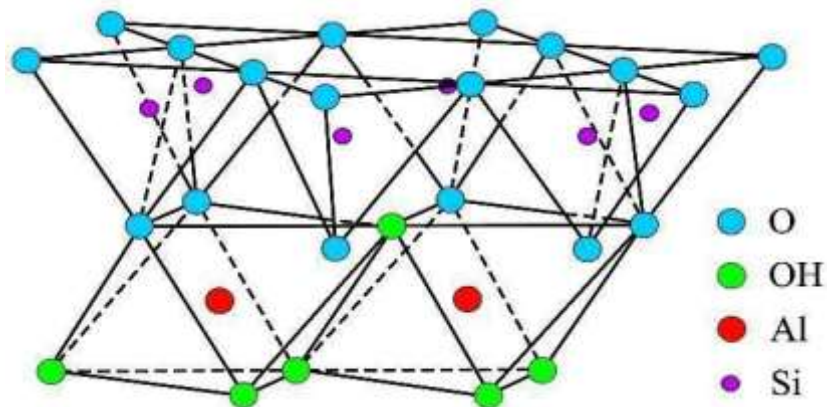


Figure I.5. Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1.

- Minéraux argileux de type 2:1, dits TOT :

Ce type de minéraux argileux est composé de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Leur épaisseur totale varie de 9 Å à 15 Å. Parmi les minéraux les plus représentatifs de cette catégorie, on trouve :

- Illites ($d = 10 \text{ \AA}$)
- Vermiculites ($d = 12 \text{ \AA}$)
- Smectites ($d = 14 \text{ \AA}$)

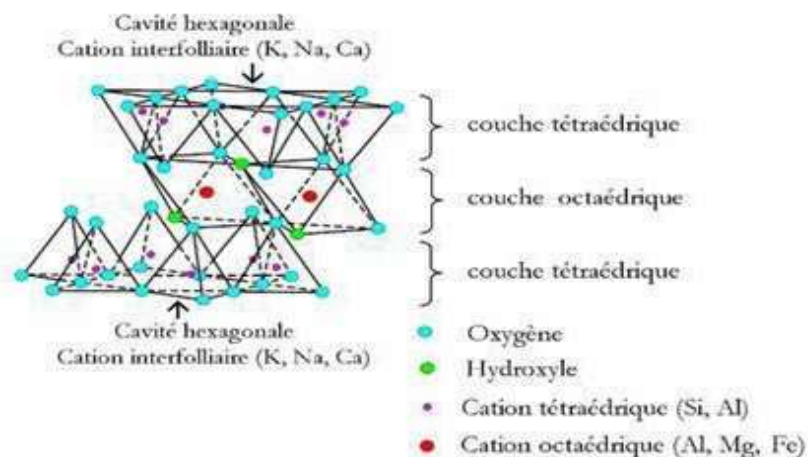


Figure I.6. Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1 [11].

- Minéraux argileux de type 2:1:1, dits TOTO :

Cette famille de phyllosilicates est caractérisée par la présence d'un feuillet de type 2:1, accompagné d'une couche supplémentaire d'octaèdres, située dans l'espace interfoliaire. L'exemple typique de cette structure est le chlorite ($d = 14 \text{ \AA}$).

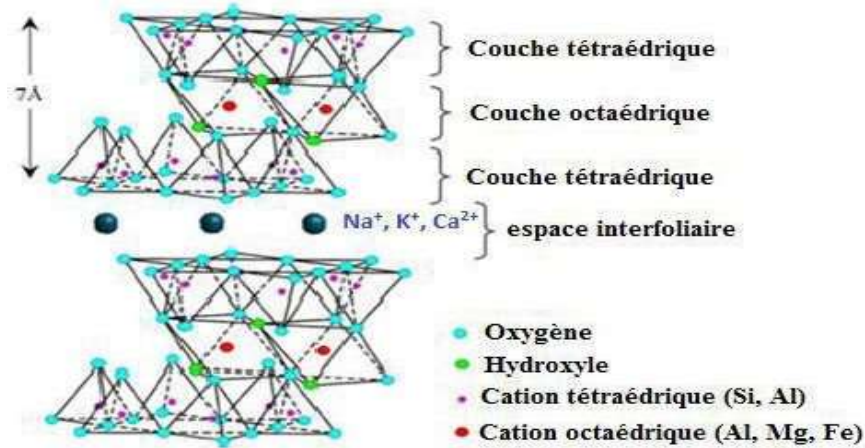


Figure I.7. Représentation des minéraux argileux de type 2:1:1 [12].

- Minéraux interstratifiés :

Les similitudes dimensionnelles des différents minéraux argileux à l'échelle microscopique permettent la superposition (interstratification) de plusieurs types de feuillets. Parmi les interstratifiés les plus courants, on trouve :

- Illite-smectite, entre minéraux de type T-O-T
- Smectite-kaolinite, associant des minéraux T-O-T et TO

Ces interstratifiés peuvent présenter différents degrés d'organisation, allant d'une distribution parfaitement régulière à une distribution totalement aléatoire des feuillets [13]. Un minéral interstratifié régulier est caractérisé par un empilement ordonné des feuillets élémentaires, selon une séquence répétitive (exemple : A-B-A-B-A-B). En revanche, un interstratifié irrégulier est défini par un empilement aléatoire des feuillets, sans répétition séquentielle identifiable [14].

Type d'empilement des couches

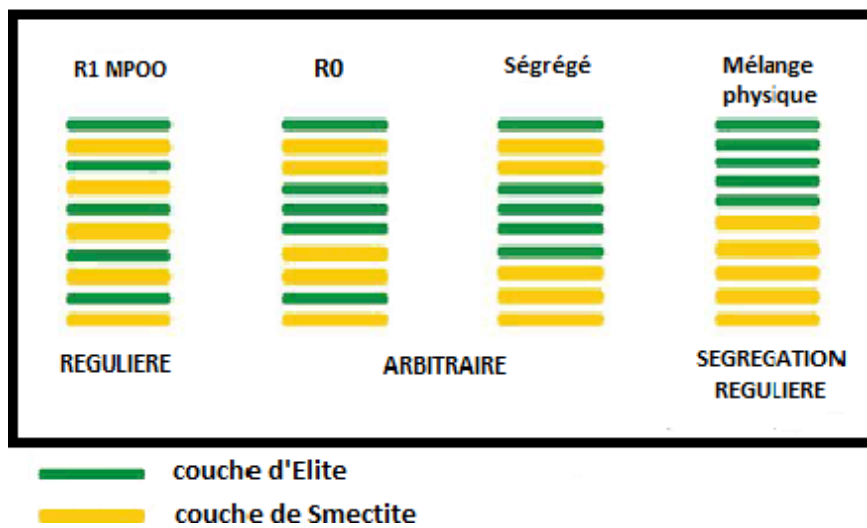


Figure I.8. Différentes possibilités d'empilement des feuillets pour un interstratifié illite/smectite 50/50 [15].

I.3. HALLOYSITE

I.3.1. Structure et morphologie de l'halloysite :

L'halloysite est une argile de type 1:1, composée de tétraèdres Si–O et d'octaèdres Al–OH. Sa structure chimique est similaire à celle de la kaolinite, de la dickite et de la nacrite, à la différence qu'elle contient une couche d'eau entre ses feuillets. Sa formule empirique est $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot nH_2O$, et ses principaux éléments chimiques constitutifs sont : Aluminium (20,90%), Silicium (21,76%), Hydrogène (1,56%)

L'halloysite existe sous une forme déshydratée, appelée métahalloysite, avec un espacement interfoliaire de 0,7 nm, similaire à celui de la kaolinite. En raison de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite (10 Å) se déshydrate irréversiblement pour donner la métahalloysite (7 Å) [16]. Il est difficile de manipuler l'halloysite (10 Å) sans modifier sa teneur en eau, bien que la déshydratation totale n'ait lieu qu'à 400°C et que sa structure commence à se dégrader à 550°C [17].

La présence de molécules d'eau entre les feuillets réduit les interactions électrostatiques entre deux feuillets adjacents, favorisant ainsi leur enroulement en tubes. Selon Bates et al. [18], cet enroulement permet de corriger un défaut structural de l'halloysite, car la couche octaédrique a un réseau légèrement plus petit que la couche tétraédrique.

L'halloysite se présente sous trois formes : sphères, plaques et cylindres. Cette variation est influencée par la structure cristalline, la composition chimique et l'effet de la déshydratation [19]. Parmi ces formes, la plus courante est celle de cylindres creux, d'où son abréviation en anglais HNTs

(Halloysite Nanotubes). Ses dimensions sont généralement : Diamètre intérieur : 1-30 nm, Diamètre extérieur : 30-50 nm, Longueur : 10-200 μm

L'halloysite contient deux types de groupes hydroxyles :

1. Les hydroxyles internes, situés entre les couches, à l'intérieur des nanotubes
2. Les hydroxyles externes, présents à la surface des nanotubes

En raison de cette structure multicouche, la majorité des groupes hydroxyles sont internes, et seuls peu d'entre eux se trouvent en surface. Ainsi, la surface de l'halloysite est principalement constituée de liaisons Si-O-Si. La densité de groupes hydroxyles dans l'halloysite est nettement plus faible que dans d'autres silicates, tels que la kaolinite ou la montmorillonite [20].

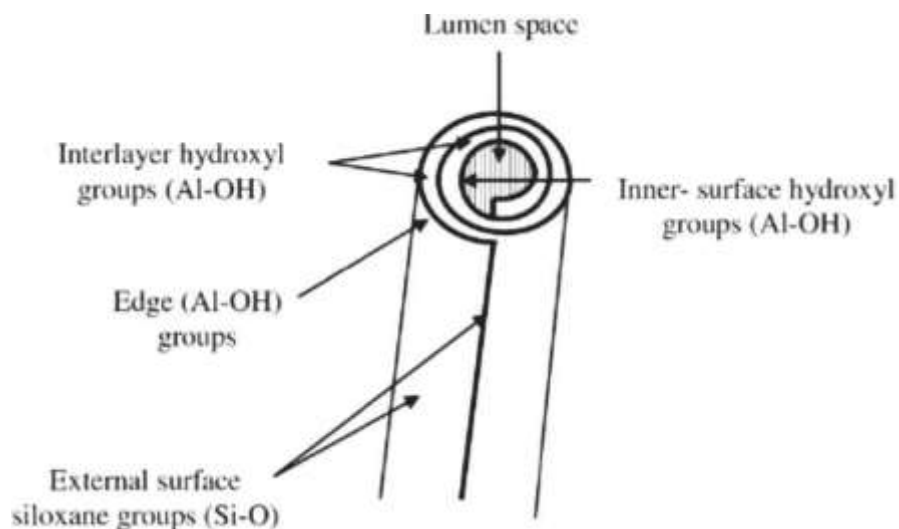


Figure I.9. Structure schématique d'un nanotube d'halloysite. [21]

Grâce à ces propriétés, l'halloysite apparaît comme un matériau prometteur dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère. Elle pourrait être une alternative aux nanotubes de carbone (CNTs), qui sont synthétiques, plus coûteux et dont les risques toxicologiques sont étudiés de près.

I.3.2. Propriétés et applications :

La structure tubulaire unique de l'halloysite, combinée à sa composition chimique, lui confère des propriétés physico-chimiques remarquables, parmi lesquelles on peut citer [19,22,23] :

- Biocompatibilité
- Surface spécifique élevée, de l'ordre de 50-60 m^2/g
- Facteur de forme important, variant entre 10 et 50
- Grande porosité, avec un volume poreux global moyen de 1,25 ml/g
- Charge de surface faible, avec une surface externe chargée négativement (pour un pH compris entre 6 et 7) et une surface interne chargée positivement (pour un pH inférieur à 8,5)

- Grâce à ces propriétés uniques, l'halloysite trouve des applications variées dans plusieurs domaines [23,24] :
- Domaine biomédical : utilisée pour le système de libération contrôlée de médicaments, dans la fabrication de pansements intelligents, et comme marqueur pour les cellules cancéreuses
- Lutte contre la corrosion : employée pour le transport et la diffusion d'inhibiteurs de corrosion
- Dépollution : utilisée pour l'adsorption de colorants et de métaux lourds, tels que le plomb ou le chrome.

I.3.3. Stratégies d'amélioration :

L'idée d'améliorer les propriétés des matériaux en combinant deux phases ou plus aux caractéristiques différentes n'est pas nouvelle. Déjà à l'époque des Mayas, certaines colorations de peintures étaient obtenues grâce à l'inclusion de nanoparticules métalliques et d'oxydes dans un substrat de silicate amorphe. Un exemple notable est le bleu maya, produit grâce à la sépiolite, une autre argile possédant des cavités zéolitiques. Plus récemment, en 1917, le noir de carbone a été intégré dans la composition des pneumatiques, ce qui a permis de multiplier par cinq leur durée de vie.

I.3.4. Nanocomposites :

Contrairement aux microcomposites conventionnels à matrice polymère, où la taille des charges est de l'ordre du micromètre, le passage aux échelles nanométriques dans les nanocomposites repose sur deux paramètres clés : Une augmentation considérable de la surface d'interface, Une réduction des distances entre les particules, à fraction volumique de renfort équivalente, jusqu'à atteindre l'échelle des dimensions moléculaires caractéristiques de la matrice

Dans ces systèmes nanocomposites, la dispersion des charges et les interactions locales entre la matrice et le renfort confèrent au matériau des propriétés nettement supérieures à celles des microcomposites équivalents, même pour de faibles fractions d'éléments renforçants. Ces améliorations se traduisent notamment par une meilleure résistance au feu, des propriétés barrières accrues et des performances mécaniques optimisées.

I.3.4.1. Généralités :

Le terme nanocomposite désigne un matériau multiphasé dans lequel la phase de renfort est dispersée à une échelle nanométrique, c'est-à-dire que la charge possède au moins une dimension inférieure à 100 nm. La matrice peut être métallique, céramique ou polymère [25]. Parmi les charges les plus utilisées, on retrouve principalement les argiles, en particulier celles appartenant à la famille des phyllosilicates.

L'idée d'utiliser des argiles modifiées organiquement dans une matrice polymère a été proposée pour la première fois par Carter et al. [26] dans le but d'augmenter la rigidité des matériaux. En 1961,

Blumstein a été le premier à élaborer un nanocomposite par intercalation d'un monomère vinyle dans la montmorillonite, obtenant ainsi un système intercalé après polymérisation in situ [27]. Deux ans plus tard, Greenland a démontré qu'il était possible d'intercaler directement un polymère dans une argile en passant par une solution aqueuse, en utilisant le poly(alcool vinylique) (PVOH) [28]. En 1976, Fujiwara et Sakamoto ont breveté l'utilisation d'argiles modifiées par des sels d'ammonium dans des matrices polymères hydrophobes [29]. Quelques années plus tard, Toyota a déposé un brevet pour la polymérisation de monomères vinyliques en présence d'argile [30]. Depuis, les recherches se sont concentrées sur l'optimisation de la dispersion de très faibles quantités d'argile dans différentes matrices polymères, en explorant diverses méthodes d'élaboration et de modification, afin de développer des applications industrielles à grande échelle pour ces nouveaux matériaux prometteurs.

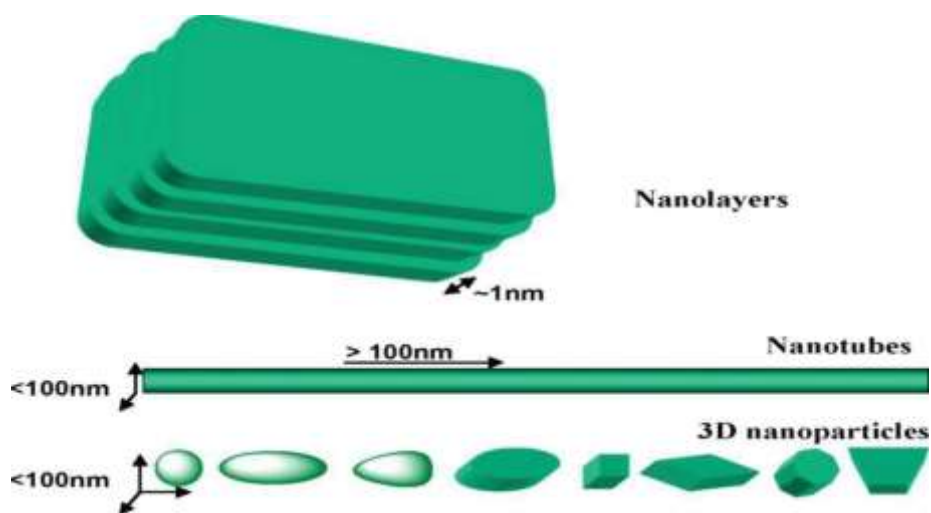


Figure I.10. Différents types de nanocharges [31].

I.3.4.2. Types de nanocharges

Les nanocomposites sont généralement classés selon le facteur de forme de la charge incorporée, qui correspond au rapport entre la longueur et l'épaisseur ou le diamètre de la particule.

On distingue principalement trois types de nanocharges :

- Les nanosphères : Ce sont des particules isodimensionnelles, généralement sphériques, dont les trois dimensions sont de l'ordre du nanomètre (3D). Ces renforts favorisent la transparence du matériau final. Exemple : les billes de silice.
- Les nanotubes ou nanofibres : Ce sont des particules à deux dimensions nanométriques (2D), la troisième étant beaucoup plus grande. Elles forment des tubes creux ou des fibres, offrant ainsi des propriétés mécaniques exceptionnelles en termes de rigidité. Exemples : les nanotubes de carbone, la sépiolite et l'halloysite.
- Les silicates en feuillets : Ces particules possèdent une seule dimension nanométrique (1D) et sont présentes sous forme de feuillets de quelques nanomètres d'épaisseur, mais de plusieurs centaines de nanomètres en longueur et en largeur. Ces charges permettent

notamment d'améliorer les propriétés barrières du matériau. Exemples : les montmorillonites, le kaolin et les phosphates de métaux de transition.

Ainsi, on peut classer les nanocomposites selon la nature de leur renfort, qui peut être lamellaire, fibrillaire, tubulaire ou sphérique.

1.3.4.3. Morphologie des nanocomposites :

En plus de cette classification basée sur le type de charge, les nanocomposites sont également classés selon leur morphologie, qui dépend du niveau de dispersion des charges dans la matrice polymère. On distingue les structures suivantes :

- Structure intercalée : Dans ce cas, l'argile se disperse sous forme d'empilements, appelés tactoïdes, entre lesquels les chaînes polymères viennent s'intercaler, tout en conservant un empilement ordonné des feuillets.
- Structure exfoliée : Cette morphologie est la plus recherchée, car elle correspond à une dispersion totale et individuelle des feuillets d'argile, ce qui maximise les interactions polymère-charge. L'empilement ordonné disparaît, donnant ainsi une structure délaminée.

Dans le cas des nanocomposites à base d'halloysite, il est très difficile, voire impossible, d'obtenir une structure intercalée ou exfoliée, en raison de la faible charge de surface et de la structure tubulaire de cette argile, qui possède un faible espace interfeuille. Ainsi, l'halloysite se disperse sous forme de nanotubes individuels et uniformément répartis dans la matrice polymère [32,33].

1.3.5 Traitement de l'halloysite :

Comme mentionné précédemment, malgré le faible nombre de groupes hydroxyles présents en surface de l'halloysite, une bonne dispersion n'est généralement obtenue qu'avec des matrices hautement polaires, comme le PA6. La difficulté majeure liée à la dispersion de l'halloysite dans une matrice polymère provient de son énergie de surface élevée, ce qui complique son intégration dans des polymères faiblement ou non polaires. De plus, l'exfoliation des feuillets d'halloysite est particulièrement difficile.

Ainsi, pour améliorer son affinité avec les matrices polymères, il est indispensable de procéder à un traitement de l'halloysite. Plusieurs approches existent :

- Traitements mécaniques, comme la pulvérisation, qui permet de réduire la taille des particules et d'augmenter leur dispersion.
- Traitements chimiques, qui reposent sur l'intercalation de groupements chimiques entre les feuillets d'argile afin de modifier ses interactions avec la matrice polymère.

La fonctionnalisation de surface, qui est l'approche la plus couramment utilisée. La fonctionnalisation de surface consiste à utiliser un agent chimique modifiant, porteur de groupements fonctionnels, jouant le rôle d'agent de couplage entre la surface de l'argile et le polymère. Ces liaisons peuvent être de nature physique ou chimique et agissent comme des ponts pour améliorer l'adhésion et la compatibilité entre l'halloysite et la matrice polymère.

I.3.5.1 Morphologie et propriétés des nanocomposites à base d'halloysite :

Morphologie :

L'intégration de l'halloysite, qu'elle soit modifiée ou non, dans les polymères vise à améliorer leurs propriétés globales, notamment leur cristallinité, leurs caractéristiques mécaniques et thermiques. De nombreuses études ont été menées à cet effet, mettant en évidence des influences notables sur ces propriétés.

Les caractéristiques des nanocomposites sont fortement influencées par le niveau de dispersion de la charge au sein de la matrice. Comme mentionné précédemment, la structure cristalline joue un rôle déterminant dans les propriétés finales du polymère. Ainsi, la morphologie et la cristallisation des nanocomposites à base d'halloysite méritent une attention particulière.

L'halloysite agit comme un agent nucléant, modifiant la morphologie des polymères semi-cristallins tels que le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le PLA, le PP, le PHBV, la polycaprolactone (PCL) et les polyamides (PA) [34,35]. Il a été démontré que cette charge affecte la vitesse de cristallisation ainsi que le taux de cristallinité.

Par exemple, Guo et al. [36] ont observé, dans leur étude sur les nanocomposites PA6/halloysite, une augmentation de la température de cristallisation (T_c), plus marquée pour des faibles taux de charge ($\leq 5\%$). Cet effet est attribué au rôle nucléant de l'halloysite. Cependant, pour des teneurs plus élevées en charge, les interactions entre les nanotubes d'halloysite et les chaînes de PA6 restreignent leur mobilité, ce qui ralentit leur réorganisation et réduit ainsi la cristallinité. Un changement du polymorphisme du PA6 a également été noté : la présence de l'halloysite favorise la formation de la phase γ au détriment de la phase α .

Un effet similaire a été observé dans les nanocomposites PP/halloysite. Ning et al. [37] ont mis en évidence une diminution du temps de demi-cristallisation $t_{1/2}$, proportionnelle au taux d'halloysite incorporée. Pour le PA11, une augmentation du taux de cristallisation de 17 à 23% a été observée avec 6% d'halloysite [38]. Dans le cas du PLA, l'ajout d'halloysite réduit la température de cristallisation froide tout en augmentant le taux de cristallinité [39].

Cependant, obtenir une dispersion homogène de l'halloysite reste un défi, en particulier à des taux de charge élevés [40,41]. On constate souvent la présence d'agglomérats de tailles variables, ainsi que de zones où l'halloysite est mieux dispersée. La dispersion est influencée par plusieurs paramètres : La nature de la matrice polymère (polaire ou apolaire), La méthode de mise en oeuvre (solution, extrusion bi-vis, etc.), Les traitements chimiques ou mécaniques appliqués à l'halloysite avant incorporation.

D'où l'intérêt de fonctionnaliser l'halloysite avant son intégration, comme évoqué précédemment.

Propriétés mécaniques L'un des objectifs principaux de l'ajout de charges nanométriques dans les polymères est d'améliorer leurs propriétés mécaniques. Grâce à sa structure tubulaire, son rapport d'aspect élevé et son origine naturelle, l'halloysite représente une alternative intéressante aux nanotubes de carbone, qui sont plus coûteux et présentent des risques toxicologiques.

- Les premières études menées sur les nanocomposites à base d'halloysite ont montré des améliorations significatives des propriétés mécaniques :
- Une augmentation de 400% de la résistance à l'impact des époxydes, Une augmentation de 870% de la résistance à la traction de l'EPDM chargé à 100 parties par cent d'élastomère (pce) en halloysite, sans altérer la ductilité. L'élongation à la rupture est ainsi passée de 150 à 600% [42,43].

Concernant les nanocomposites PA6/halloysite, plusieurs études ont révélé des améliorations notables [44,45]. Handge et al. ont rapporté que le module de Young et le seuil d'écoulement augmentent proportionnellement au taux d'halloysite incorporée, atteignant respectivement +80% et +20% pour une charge de 30%.

De plus, une étude comparant l'effet de l'halloysite non modifiée et celle modifiée par des organosilanes dans le PA6 a été menée par Handge et al. [45]. Les tests de résistance à l'impact (choc Charpy) ont montré qu'à 5% de charge, une légère amélioration est observée (de 1,61 à 2,25 kJ/m²) avec l'halloysite modifiée par l'octadecyldiméthylchlorosilane (ODMCS). En revanche, aucun changement significatif n'a été constaté avec l'halloysite modifiée par γ -APS. Cela suggère que, malgré la modification chimique, l'halloysite reste sous forme d'agglomérats, ce qui fragilise la matrice polymère et limite l'amélioration des propriétés mécaniques.

I.4. ADSORPTION

I.4.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface à ne pas confondre avec l'absorption. Il s'agit d'un processus physico-chimique qui se manifeste notamment par une modification des concentrations à l'interface entre deux phases non miscibles. On distingue l'adsorption physique, qui repose sur de

faibles forces intermoléculaires, et la chimisorption, qui implique la formation d'une liaison chimique entre la molécule d'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption, en tant que procédé de séparation, repose sur une interaction fluide-solide, où les molécules d'un soluté en phase fluide, appelées adsorbat, se fixent sur une phase solide poreuse, désignée comme adsorbant. Les performances d'adsorption dépendent fortement du transfert de masse des espèces entre la solution et la surface de l'adsorbant, ainsi que de la vitesse du processus d'adsorption. Ainsi, l'adsorption peut être considérée comme un processus combinant une réaction d'équilibre et un phénomène de diffusion.

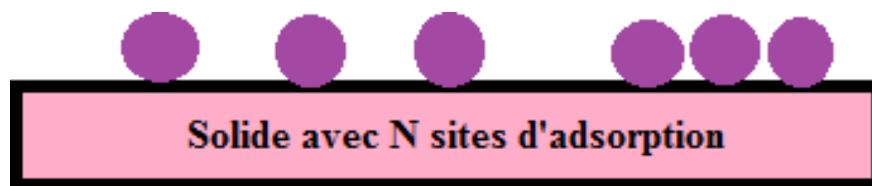


figure I - 11 Modèle d'adsorption en monocouche

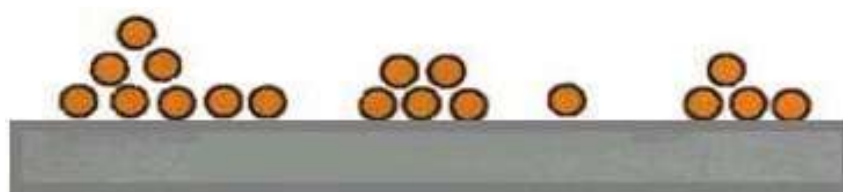


Figure I.12. Modèle d'adsorption en multicouches [46].

I.4.2. Types d'adsorption

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

I.4.2.1. Adsorption physique (Physisorption).

L'adsorption physique, ou physisorption, se produit lorsque les forces responsables de la fixation de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption se distingue par un établissement rapide de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide, une chaleur d'adsorption proche de celle de la liquéfaction du gaz adsorbé, ainsi qu'une réversibilité : les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. De plus, la physisorption permet la formation de multicouches, où les molécules peuvent s'accumuler en plusieurs couches sur la surface de l'adsorbant. La chaleur d'adsorption est généralement inférieure à 20 kcal/mol. [47].

Ce phénomène est essentiellement dû à la condensation des molécules sur la surface du solide et est favorisé par une diminution de la température [48].

I.4.2.2. Adsorption chimique (Chimisorption)

L'adsorption chimique, ou chimisorption, repose sur des forces de liaison de nature chimique, nettement plus fortes que les forces de Van der Waals, impliquant un partage ou un transfert d'électrons. Ce processus entraîne la formation et la rupture de liaisons chimiques entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant. La chimisorption se caractérise par un équilibre qui s'établit plus lentement entre la phase adsorbée et la phase fluide, une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température et une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réaction, comprise entre 40 et 100 kJ/mol, soit environ dix fois supérieure à celle de la physisorption. Ce type d'adsorption est également très spécifique : un adsorbat donné ne se fixe que sur certains adsorbants [49].

I.4.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide

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

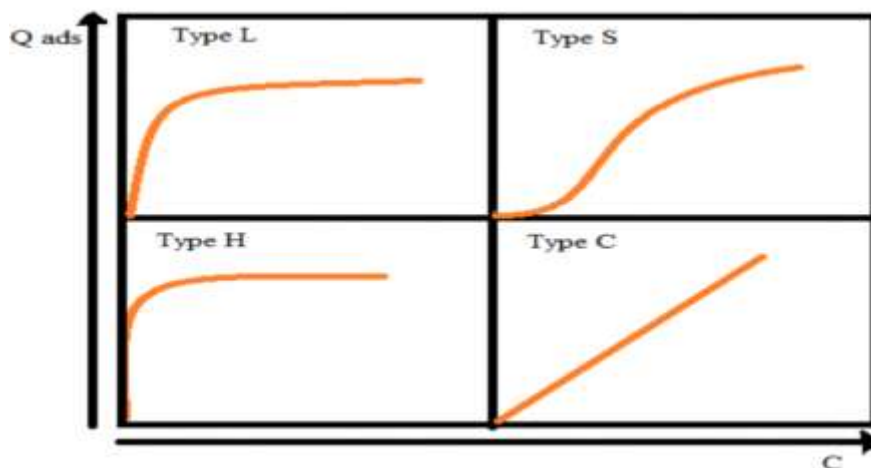


Figure I.13. Les quatre principaux types d'isothermes (d'après Giles et al.).

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

Type S : Ce type d'adsorption correspond à une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Dans ce cas, le solvant entre en concurrence avec le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

Type L : Correspond à un modèle de type Langmuir normal, indiquant une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Ici, l'adsorption du solvant est faible, et l'adsorption du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H : Ce type d'adsorption ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, indiquant une forte affinité, généralement observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie que, même à de faibles concentrations, l'adsorption est totale.

Type C : Se traduit par une ligne droite, indiquant une compétition constante entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption, avec un partage équilibré entre les deux.

I.4.4. Différentes classes d'adsorbants :

L'efficacité de l'élimination dépend fortement du choix des paramètres opérationnels, tels que la concentration initiale de l'adsorbat et le dosage de l'adsorbant [50,51]. Les adsorbants peuvent être classés comme suit :

Classe A – Biosorbants : Les biosorbants sont des adsorbants dérivés de la biomasse et d'autres biomatériaux qui ne subissent ni dégradation ni décomposition thermochimique avant leur utilisation. Leur principale caractéristique est la conservation de la composition originale du biomatériau source.

Classe B – Charbon actif : Le charbon actif (CA) est un matériau carboné hautement poreux, obtenu par la carbonisation et l'activation de la biomasse [52]. Il peut être activé chimiquement à l'aide d'acides, de bases ou de sels, ou physiquement par de la vapeur ou du CO₂.

Classe C – Biochar : Le biochar est le résidu issu du traitement thermochimique de la biomasse, tel que la pyrolyse [53,54], la gazéification à l'air [55,56], ou la gazéification à la vapeur [57]. Ce matériau est appelé biochar car sa matière première provient exclusivement de la biomasse [58].

Classe D – Argiles et minéraux : Les argiles et leurs minéraux sont des matériaux naturels terrestres constitués de particules de petite taille et présentant une structure en couches poreuses avec une grande surface spécifique [59]. Cette caractéristique favorise des interactions physiques et chimiques importantes avec les espèces dissoutes, telles que le bleu de méthylène en milieu aqueux [60].

Classe E – Polymères et résines Les polymères sont des substances constituées de longues chaînes répétitives d'une unité chimique spécifique, appelée monomère [61]. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Grâce à leur grande flexibilité de modification chimique, les polymères offrent un large éventail de propriétés physiques [62] et chimiques. Aussi bien les polymères naturels que synthétiques ont été exploités comme adsorbants.

Classe F – Nanoparticules Les nanoparticules sont une catégorie de matériaux dont la taille varie entre 1 et 100 nm [63]. Leur très petite dimension leur confère une surface spécifique élevée. Comme l'adsorption est un phénomène de surface [64], les matériaux ayant une grande surface spécifique sont toujours privilégiés pour les applications adsorptives.

Classe G – Adsorbants composites Ces dernières années, les chercheurs ont exploré la possibilité de combiner différentes classes d'adsorbants afin d'améliorer leurs performances, d'augmenter leur

affinité pour un adsorbat spécifique ou d'atteindre d'autres objectifs. Ces matériaux hybrides sont appelés adsorbants composites. Un composite est un matériau constitué de deux ou plusieurs composants chimiquement et/ou physiquement distincts, combinés pour obtenir des propriétés ou des caractéristiques uniques adaptées à une application spécifique [65,66]. Sur cette base, une catégorie spécifique a été attribuée aux adsorbants composites dans cette analyse. L'étude bibliographique a été réalisée en fonction de ces différentes classes. Les performances de chaque type d'adsorbant ont été évaluées séparément, puis comparées afin de tirer des conclusions pertinentes sur leur efficacité respective.

I.5. COLORANTS

I.5.1. Généralités

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa teinte à d'autres matériaux. Il s'agit d'un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origine végétale (garance, indigo, gaude) ou animale (carmin extrait de la cochenille). [67]. Donc il ya deux 2 types des colorants naturels et Colorants synthétiques

- Les colorants synthétiques sont classés en fonction de leur structure chimique et de leur méthode d'application aux différents substrats.

I.5.2. BLEU DE METHYLENE

I.5.2.1. Définition

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

I.5.2.2. Structure du bleu de méthylène

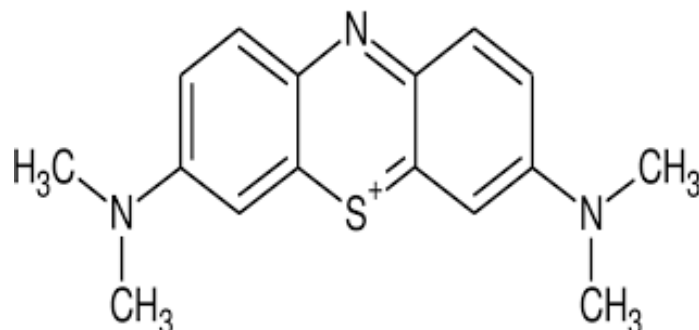


Figure I.14. Structure chimique du bleu de méthylène (formule chimique:).

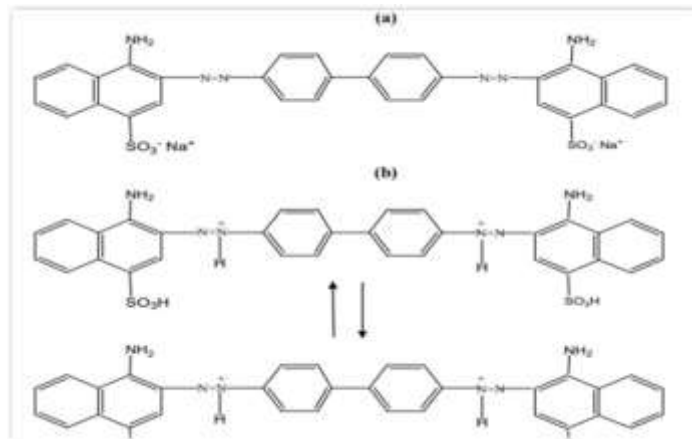


Figure I.15. Structure du Bleu de méthylène à : (a) pH > 5,2 et (b) pH < 5,2

1.5.2.3. Utilisations et applications du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (MB) est une molécule attrayante en raison de ses nombreuses propriétés, notamment pour les applications biomédicales. Il est utilisé comme agent thérapeutique efficace pour traiter l'anémie, le paludisme et l'œsophage de Barrett [68]. Le MB est principalement utilisé en médecine humaine et vétérinaire dans divers procédures diagnostiques et thérapeutiques. Il a été le premier antipaludique de synthèse employé à la fin du XIX^e et au début du XX^e siècle contre toutes les formes de paludisme, et peut également agir comme sensibilisant à la chloroquine. Le colorant MB est actuellement utilisé dans le traitement photo dynamique du cancer. Il est également largement employé comme agent photosensibilisant pour l'inactivation photo dynamique des virus à ARN (tels que le VIH, les virus de l'hépatite B et C) dans le plasma sanguin [69]. Des études récentes ont suggéré que le MB présente des effets bénéfiques sur l'amélioration de la mémoire et pourrait être prometteur dans le traitement de la maladie d'Alzheimer. Actuellement, il est utilisé cliniquement dans une large gamme de médicaments pour traiter des affections telles que : la méthémoglobinémie, les infections urinaires, le psoriasis en plaques, les interventions chirurgicales de la thyroïde, la chimiothérapie, et l'encéphalopathie induite par l'ifosfamide. Le MB a également servi de molécule de base pour le développement des antidépresseurs tricycliques, notamment la chlorpromazine [70]. Il est aussi utilisé pour détecter des tumeurs neuroendocrines, telles que l'insulinome. Le colorant MB possède de nombreuses applications industrielles dans les domaines textile, pharmaceutique, papetier, de la teinture, de l'impression, de la peinture, médical et alimentaire. Il constitue le colorant le plus couramment utilisé dans l'industrie textile, et figure parmi les plus populaires pour la coloration des vêtements. Il s'adsorbe fortement dans les espaces interstitiels des fibres de coton et reste solidement fixé sur les tissus. Le MB est également utilisé pour évaluer le gonflement des roches, ce qui constitue un test rapide pour estimer la qualité des sables de fonderie. En chimie analytique, le MB est utilisé comme : photosensibilisant, indicateur d'oxydoréduction, indicateur redox optique, pour l'analyse en traces des tensioactifs anioniques. Enfin, le bleu de méthylène est également étudié

comme matériau potentiel pour des applications modernes telles que : les cellules solaires sensibilisées par colorant (DSSC) , les condensateurs , les capteurs, et les piles à combustible microbiennes [71].

1.5.2.4. Toxicité du bleu de méthylène

Les industries textiles rejettent généralement une grande quantité de bleu de méthylène (MB) dans les milieux aquatiques naturels, ce qui constitue une menace pour la santé humaine et microbienne [72]. Au-delà d'une certaine concentration, le MB devient nocif pour la santé humaine en raison de sa toxicité importante. Le MB est toxique, cancérigène, non biodégradable, et peut représenter une grave menace pour la santé humaine ainsi qu'entraîner des effets destructeurs sur l'environnement. Parmi les risques pour la santé humaine, on retrouve : des détresses respiratoires, des troubles abdominaux, la cécité, des troubles digestifs et mentaux. Il peut également provoquer des nausées, des diarrhées, des vomissements, de la cyanose, un état de choc, des gastrites, de l'ictère, une méthémoglobinémie, la nécrose tissulaire, une augmentation du rythme cardiaque, la mort prématurée des cellules, ainsi que des irritations de la peau et des yeux [73]. Le contact du MB avec la peau peut entraîner des rougeurs cutanées et des démangeaisons. Le niveau sans effet nocif observé (NOAEL) chez le rat est estimé à $25 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Certaines des effets toxiques du MB sur l'homme et d'autres espèces animales sont illustrés dans la **Figure16** [74]. Le déversement du MB dans l'environnement représente une menace importante à la fois sur le plan esthétique et toxicologique. Il réduit la pénétration de la lumière, devient une source toxique dans la chaîne alimentaire des organismes aquatiques. La présence du MB dans les masses d'eau, même à très faible concentration, entraîne la formation de sous-produits très colorés. En raison de son coefficient d'absorption molaire élevé ($\sim 8,4 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ à 664 nm), il réduit la transmission de la lumière solaire, ce qui diminue la solubilité de l'oxygène, altère l'activité photosynthétique des espèces aquatiques, et réduit la diversité ainsi que l'esthétique de la communauté biologique [75].



Figure I.16. Effets nocifs du colorant bleu de méthylène

I.6. CONCLUSION

La recherche bibliographique effectuée a permis d'analyser différents types d'argiles et d'identifier leur principale composition minérale. Dans le premier chapitre, nous avons porté une attention particulière aux propriétés de l'halloysite ainsi qu'au principe de sa modification chimique par attaque acide. Le phénomène d'adsorption, ses différents types ainsi que les isothermes en phase liquide ont également été abordés de manière succincte. Enfin, nous avons présenté la structure et les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène, ainsi que les divers adsorbants utilisés.

1.7. REFERENCE

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

- [15] L. Caner, Phyllosilicates des sols : de l'identification à la quantification, HDR de l'Université de Poitiers, France. Casagrande A., 1932, Research on the Atterberg limits of soils. *Public Roads*, 13 (2011) 121-130.
- [16] Alexander L.T, Faust G.T, Hendricks S.B, Insley H, McMurdie H.F. *Relationship of the clay minerals halloysite and endellite*. *American Mineralogist* 1943; 28:1–18.
- [17] Bordeepong S, Bhongsuwan D, Pungrassami T, Bhongsuwan T. *Characterization of halloysite from Thung Yai district, Nakhon Si Thammarat province, in southern Thailand*. *Songklanakarin Journal of Science and Technology* 2011; 33:599–607.
- [18] Bates T.F, Hildebrand F.A, Swineford A. *Morphology and structure of endellite and halloysite*. *American Mineralogist* 1950; 6:237–248.
- [19] Joussein E, Petit S, Churchman G.J, Theng B.K.G, Righi D, Delvaux B. *Halloysite clay minerals – a review*. *Clay Minerals* 2005; 40:383–426.
- [20] Du M, Guo B, Jia D. *Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review*. *Polymer International* 2010; 59:574–582.
- [21] Pasbakhsh P, Ismail H, Ahmad Fauzi N.M, Abu Bakar A. *EPDM/modified halloysite nanocomposites*. *Applied Clay Science* 2010; 48:405–413.
- [22] Pasbakhsh P, Churchman G.J, Keeling J.L. *Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers*. *Applied Clay Science* 2013; 74:47–57.
- [23] Kamble R, Ghag M, Gaikawad S, Panda B.K. *Halloysite nanotubes and applications: a review*. *Journal of Advanced Scientific Research* 2012; 3:25–29.
- [24] Rawtani D, Agrawal Y.K. *Multifarious applications of halloysites nanotubes: a review*. *Reviews on Advanced Materials Science* 2012; 30:282–295.
- [25] Gloaguen J, Lefebvre J. *Nanocomposites polymères/silicates en feuillets*. *Techniques de l'ingénieur*, AM 5205, 2007.
- [26] Carter L.W, Hendricks J.G, Bolley D.S. *Elastomer reinforced with modified clay*. (assigned to National Lead Co.). United States Patent No. 2,531,396; 1950.
- [27] Blumstein A. *Polymerization of adsorbed monolayers. I. Preparation of the clay polymercomplex*. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1965; 3:2653–2664.
- [28] Greenland D.J. *The adsorption of polyvinyl alcohols by montmorillonite*. *Journal of Colloid Science* 1963; 18:647–664.
- [29] Fujiwara S, Sakamoto T. Japan patent. JP-A -51-109998; 1965.
- [30] Kamigaito S.V, Fukushima Y, Doi H. *Composite material composed of clay mineral and*

organic high polymer and method for producing the same.(to Kabushoki Kaisha Toyota Chuo Kenkyushu). United States Patent No. 4,472,538; 1984.

- [31] Kummar A.P, Depan D, Tomer N.S, Singh R.P. *Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization—trends and future perspectives*. Progress in Polymer Science 2009; 34:479–515.
- [32]. Guo B, Zou Q, Lei Y, Du M, Liu M, Jia D. Crystallization behavior of polyamide6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Thermochimica Acta* 2009; 48:448–56.
- [33] Liu M, Zhang Y, Zhou C. *Nanocomposites of halloysite and polylactide*. Applied Clay Science 2013; 75-76:52–59.
- [34] Tang X.G, Hou M, Zou J, Truss R. *Poly(vinylidene fluoride)/halloysite nanotubes nanocomposites: The structures, properties, and tensile fracture behaviors*. Journal of Applied Polymer Science 2013; 128:869–878.
- [35] Murariu M, Dechief A.L, Paint Y, Peeterbroeck S, Bonnaud L, Dubois P. *Polylactide (PLA)—Halloysite Nanocomposites: Production, Morphology and Key-Properties*. Journal of Polymers and the Environment 2012; 20:932–943.
- [36] Guo B, Zou Q, Lei Y, Du M, Liu M, Jia D. *Crystallization behavior of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites*. *Thermochimica Acta* 2009; 48:448–56.
- [37] Ning N, Yin Q, Luo F, Zhang K, Du R, Fu Q. *Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites*. Polymer 2007; 48:7374–7384.
- [38] Prashantha K, Lacrampe M-F, Krawczak P. *Highly Dispersed Polyamide-11/Halloysite Nanocomposites: Thermal, Rheological, Optical, Dielectric, and Mechanical Properties*. Journal of Applied Polymer Science 2013; 130:313–321.
- [39] Liu M, Zhang Y, Zhou C. *Nanocomposites of halloysite and polylactide*. Applied Clay Science 2013; 75-76:52–59.
- [40] Handge U.A, Hedicke-Höchstötter K, Altstädt V. *Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties*. Polymer 2010; 51:2690–2699.
- [41] Carli L.N, Crespo J.S, Mauler R.S. *PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties*. Composites: Part A 2011; 42:1601–1608.
- [42] Ismail H, Pasbakhsh P, Ahmad Fauzi M.N, Abu Bakar A. *Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites*. Polymer Testing 2008; 27:841–850.

- [43] Ye Y, Chen H, Wu J, Ye L. *High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes*. Polymer 2007; 48:6426–6433.
- [44] Erdogan A.R, Kaygusuz I, Kaynak C. *Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties polyamide-6 nanocomposites*. Polymer Composites 2013; 35:1350–1361.
- [45] Handge U.A, Altstädt V, Hedicke-Höchstötter K, Pospiech D, Jehnichen D, Kretzschmar B. *Surface Fictionalization of halloysite nanotubes for polyamide 6 composites*. Journal of Plastics Technology 2010; 6:317–337.
- [46] J. Chem., eng., 26 (2009), são paulo apr.
- [47] C. D. S. Tomlin, 1997, la franque, j. p., 1993.
- [48] R. Kanouri, A. Labide , Adsorption du phénol sur la bentonite de maghnia, mémoire master académique, université kasdi merbah-ouargla, 2013.
- [49] N. Sedira, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, mémoire de magister, université mohamed chérif massaadia souk-ahras, 2012/2013.
- [50] S .N . Oba, J. O. Ighalo, C. O. Aniagor, C. A. Igwegbe, Removal of ibuprofen from aqueous media by adsorption: a comprehensive review, Sci. Total Environ., 780 (2021) 146608.
- [51] C. A. Igwegbe, S. N. Oba, C. O. Aniagor, A. G. Adeniyi, J. O. Ighalo, Adsorption of ciprofloxacin from water: a comprehensive review, J. Ind. Eng. Chem., 93 (2021) 57–77
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] 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.
- [58] J. Lehmann, J. Gaunt, M. Rondon, Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review, Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change, 11 (2) (2006) 403–427.

- [59] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Dev. Clay Sci.*, 1 (2006) 1–18.
- [60] 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.
- [61] R. O. Ebewele. *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press, Florida, USA, 2000.
- [62] H. P. Hentze, M. Antonietti, Porous polymers and resins for biotechnological and biomedical applications, *Rev. Mol. Biotechnol.*, 90 (1) (2002) 27–53.
- [63] O. A. A. Eletta, A. G. Adeniyi, M. M. Magaji, J. O. Ighalo, A mini-review on the application of alumina nano-particles for water treatment, in: *Proceedings of the FUOYE Science Conference*, Oye-ekiti, Nigeria, (2019) 4–8.
- [64] 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.
- [65] 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,
- [66] 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,
- [67] R. Perrin, J. Pscharff, *Chimie industrielle*, 2^{ème} Edition Dunod, Paris, (1999), p 661-679
- [68] Dao, H.M.; Whang, C.H.; Shankar, V.K.; Wang, Y.H.; Khan, I.A.; Walker, L.A.; Husain, I.; Khan, S.I.; Murthy, S.N.; Jo, S. Le bleu de méthylène comme ligand multifonctionnel photocassable activé par lumière rouge lointaine. *Chem. Commun.* 2020, 56, 1673–1676. [CrossRef]
- [69]. Dao, H.M.; Whang, C.H.; Shankar, V.K.; Wang, Y.H.; Khan, I.A.; Walker, L.A.; Husain, I.; Khan, S.I.; Murthy, S.N.; Jo, S. Methylene blue as a far-red light-mediated photocleavable multifunctional ligand. *Chem. Commun.* 2020, 56, 1673–1676. [CrossRef]
- [70] Lo, J.C.Y.; Darracq, M.A.; Clark, R.F. Revue du traitement par bleu de méthylène dans le cadre d'un collapsus cardiovasculaire. *J. Emerg. Med.* 2014, 46, 670–679. [CrossRef] [PubMed]
- [71] Rahimnejad, M.; Najafpour, G.D.; Ghoreyshi, A.A.; Shakeri, M.; Zare, H. Le bleu de méthylène comme promoteur d'électrons dans une pile à combustible microbienne. *Int. J. Hydrogen Energy* 2011, 36, 13335–13341. [CrossRef]
- [72] Pang, Y.; Tong, Z.H.; Tang, L.; Liu, Y.N.; Luo, K. Effet de l'acide humique sur la dégradation du bleu de méthylène par le peroxymonosulfate. *Open Chem.* 2018, 16, 401–406. [CrossRef]
- [73] Jawad, A.H.; Abdulhameed, A.S.; Mastuli, M.S. Matériau de biomasse fonctionnalisé par un traitement acide pour l'élimination du colorant bleu de méthylène : une étude complète d'adsorption et de mécanisme. *J. Taibah Univ. Sci.* 2020, 14, 305–313. [CrossRef]
- [74] Shakoor, S.; Nasar, A. Traitement adsorptif du colorant dangereux bleu de méthylène à partir

d'une eau artificiellement contaminée en utilisant des pelures de Cucumis sativus comme adsorbant à faible coût. *Groundw. Sustain. Dev.* 2017, 5, 152–159. [CrossRef]

[75] Zhou, S.; Du, Z.; Li, X.; Zhang, Y.; He, Y.; Zhang, Y. Dégradation du bleu de méthylène par des oxydes de manganèse naturels : cinétique et produits de transformation. *R. Soc. Open Sci.* 2019, 6, 190351. [CrossRef]

CHAPITRE II

Chapitre II : Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant Cationique

II.1. INTRODUCTION

L'étude menée vise à évaluer la capacité d'une halloysite (H) intercalée par un agent organophosphoré (PA) à adsorber le bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses. Les paramètres pris en compte sont la température, le temps de contact, la concentration de la solution, les paramètres thermodynamiques, ainsi que les aspects de désorption et de régénération.

II.2. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE :

Dans le cadre de cette expérience, 100 mL d'eau distillée ont été introduits dans un bécher, tandis que 5 g d'amidon et 1 g d'halloysite ont été pesés séparément. Dans un bécher de 250 mL, les 100 mL d'eau distillée ont été placés sur un agitateur magnétique chauffant. Lorsque la température du milieu a atteint 60 °C, l'halloysite a été ajoutée progressivement sous agitation. Une fois la température portée à 80 °C, l'amidon a été incorporé au mélange. Ce dernier a ensuite été maintenu sous chauffe et agitation pendant 30 minutes, jusqu'à atteindre une température proche de 100 °C. À l'issue de cette étape, le chauffage a été arrêté et le mélange a été laissé à refroidir à température ambiante[1].

II.3. ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE

II.3.1. Mode Opérateur

Chaque expérience d'adsorption a été réalisée à l'aide d'un bain thermostat (modèle Julabo SW22, Allemagne). Une masse de 20 mg de matériau adsorbant a été mise en contact avec 20 ml de solution de bleu de méthylène (BM), préparée à la concentration souhaitée. La température dans le bain a été maintenue constante avec une variation maximale de $\pm 0,5$ K. Après un temps de contact déterminé, la suspension a été centrifugée pour séparer le solide du liquide. La quantité de bleu de méthylène adsorbée a été déterminée en mesurant la différence entre la concentration initiale et finale.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg), exprimée en mg de colorant par g de matériau adsorbant, est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{II.1})$$

Où : C_i : Concentration initiale de BM (mg L^{-1})

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

V : Volume de la solution (L)

M : Quantité d'adsorbant (g)

Dans le cadre de l'étude cinétique, les termes Q_e et C_e sont remplacés respectivement avec :

Qt: Quantité adsorbée à l'instant t (mg g⁻¹)

Ct: Concentration à l'instant t (mg L⁻¹)

Les conditions expérimentales détaillées sont regroupées dans le tableau II.1.

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

Cinétique			
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	Température (°C)
5	200	1	25 55
10			
15			
30			
60			
120			
Isotherme			
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	Température (°C)
120	50	1	25 55 40
	75		
	100		
	200		
	300		
	400		
Les adsorbants sont H et H-CS.			

II.3.2. Balayage

Le balayage correspond à la mesure de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Cette opération permet de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}), correspondant à une absorption optimale. Pour cela, un balayage a été effectué entre 400 et 800 nm à l'aide du spectrophotomètre Analytik Jena Specord 120 Plus (Figure II.2).

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde révèle une bande d'absorption maximale centrée autour de 668 nm, attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont ensuite été dosés à 668 nm, après adsorption du bleu de méthylène.

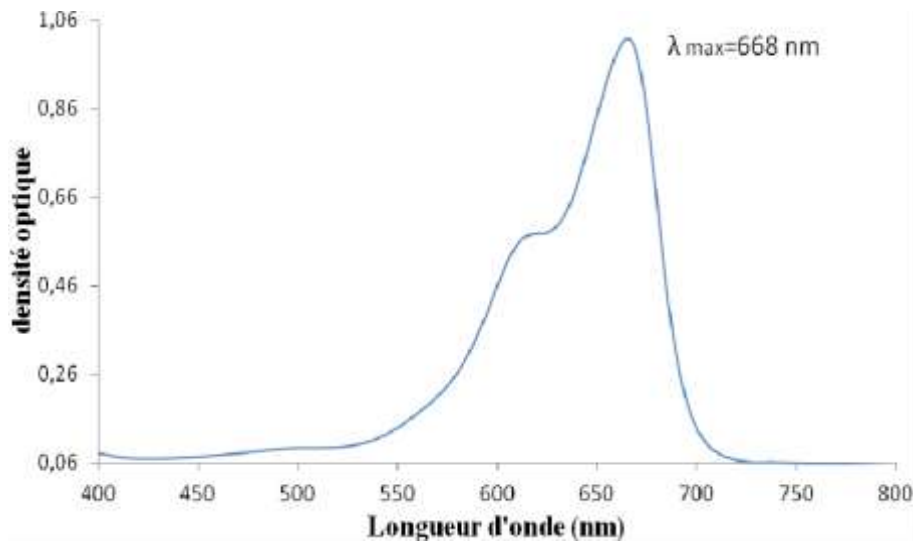


Figure II. 1. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

II.3.3. Courbe d'étalonnage

Pour construire la courbe d'étalonnage, la concentration a été variée de 0,5 à 4 mg·L⁻¹, car l'évolution de la densité optique reste linéaire jusqu'à cette limite (Figure II.2). Le coefficient de détermination (R²) est égal à 0,9978, attestant de la qualité de la linéarité.

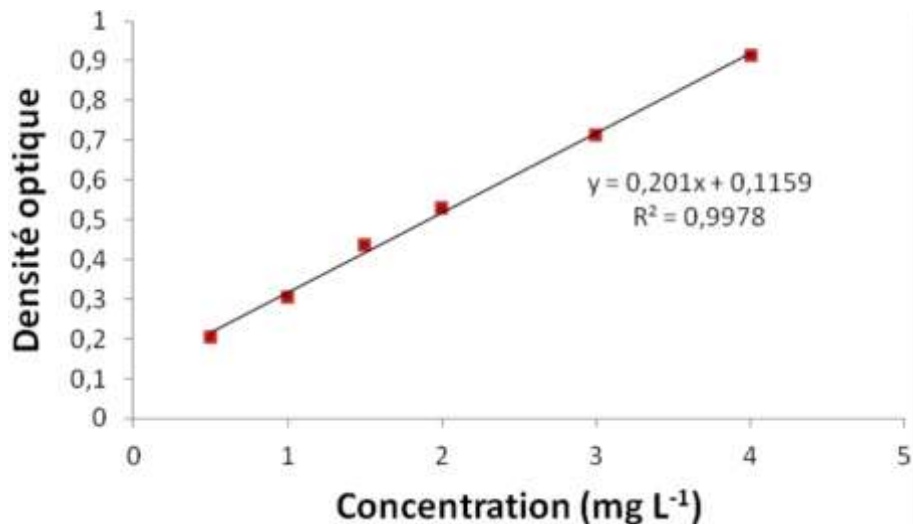


Figure II. 2. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène établie à 668 nm.

II.3.4. Effet de pH

La figure II.3 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

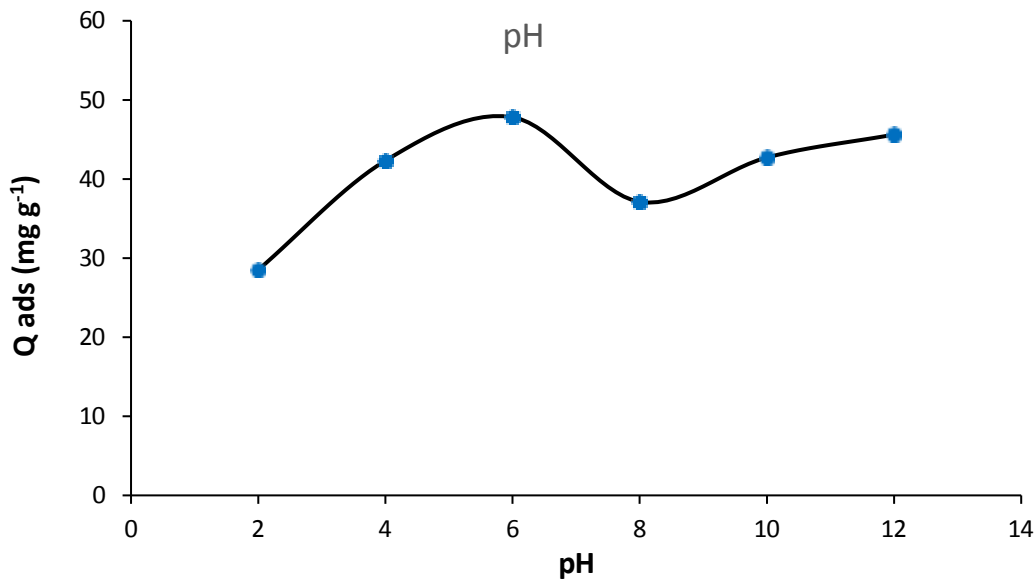


figure II. 3. Effet de pH de bleu de méthylène sur H

L'effet du pH est étudié pour des valeurs de pH allant de 2 à 12. Pour le matériau H, la quantité adsorbée augmente de 2 à 6 ou la quantité maximale est obtenue. Ensuite, elle diminue à pH 8 suivi d'une légère augmentation graduelle jusqu'à pH 12. La charge de surface du minéral halloysite n'apparaît que légèrement négative à des valeurs de pH très faibles, et à mesure que la valeur du pH augmente de 2 à 6, la charge de surface chute brusquement pour atteindre un plateau [A]. Le bleu de méthylène étant cationique, l'attraction électrostatique augmente entre les pH 2 et 6 expliquant l'augmentation de la quantité adsorbée dans cet intervalle de pH.

A pH 8, la baisse de la quantité adsorbée s'explique par la présence relative des ions OH^- qui sont compétiteurs avec la surface chargée négativement du matériau, pour l'attraction du colorant cationique.

En outre, pour un $\text{pH} > 8,5$, les groupements Al_2O_3 deviennent négativement chargés [B]. Par conséquent, une nouvelle attraction électrostatique se crée à l'intérieur du lumen de l'halloysite augmentant la quantité adsorbée.

II.3.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, qui correspond à la quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact [2], constitue l'une des caractéristiques majeures permettant d'évaluer l'efficacité du processus d'adsorption [3]. Les courbes cinétiques sont présentées aux figures II.4 et II.5.

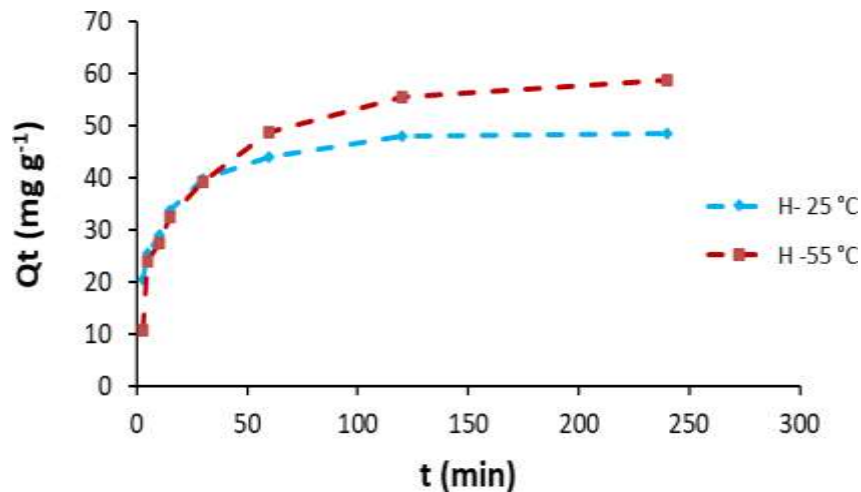


Figure II. 4. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H à pH=6.

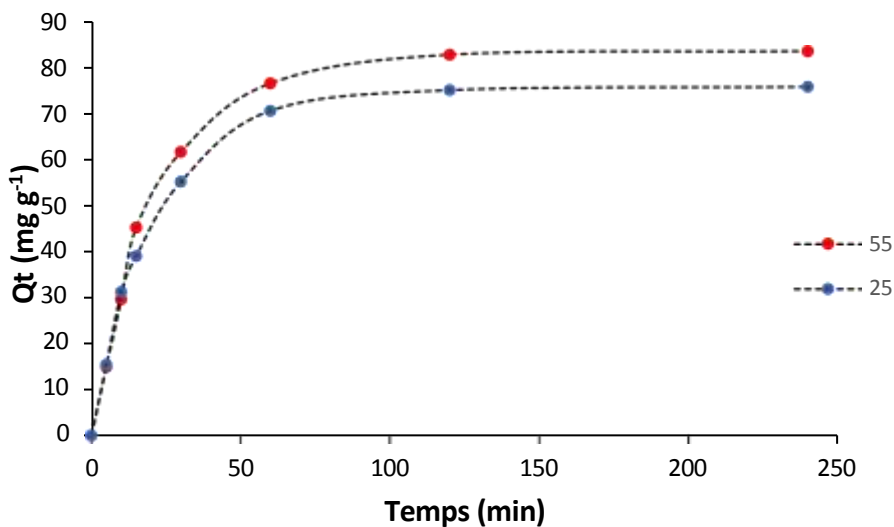


Figure II. 5 Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H-CS à pH=6.

L'adsorption du bleu de méthylène est rapide durant les 30 premières minutes. Ensuite, les courbes tendent vers un plateau, indiquant que l'équilibre est atteint après 120 minutes de contact, car au-delà de cette durée, les variations deviennent négligeables. Un temps d'équilibre de 120 minutes a également été observé pour divers systèmes, tels que le chloramphénicol-halloysite lixiviée [4], le réactive black 5-dolomie [5], et le rouge Congo-halloysite modifiée [6]. Dans le cas du matériau H-CS, la capacité d'adsorption en fonction de la température évolue comme suit : $Adsorption_{55} > Adsorption_{25}$.

II.3.4.1. Modèle du pseudo-premier ordre

L'équation du pseudo-premier ordre, également appelée équation cinétique de Lagergren [7], repose sur l'hypothèse que la vitesse de rétention d'un soluté au cours du temps est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (Q_e) et celle adsorbée à un instant donné (Q_t). Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$dQ_t/dt = k_1 (Q_e - Q_t) \tag{II.2}$$

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

$$\ln (Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 .t \tag{II.3}$$

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

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g⁻¹)

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min⁻¹)

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit ce modèle, la représentation de $\ln (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps doit donner une droite de pente $-k_1$. Les paramètres issus de cette linéarisation sont présentés dans le tableau II.2.

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

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre					
		Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	48,13	26,03	0,032	0,969	45,9	y=-0,014x + 1,4154
	55	55,54	40,13	0,030	0,973	27,7	y=-0,0132x+1,6035
H-CS	25	75,12	74,01	0,0464	0,998	3,60	y = -0,0464x + 4,305
	55	82,84	80,01	0,0432	0,996	6,29	y = -0,0432x + 4,3834

Pour le matériau non modifié, nous constatons que ce modèle ne s'applique pas, car une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{eexp} , et calculées, Q_{ecal} . Les valeurs des erreurs relatives sont très élevées, confirmant aussi la non validité de ce modèle. Par contre, la cinétique d'adsorption du BM par H-CS est décrite convenablement par le modèle de premier ordre : Les valeurs de R² sont supérieures à 0,996 et les erreurs relatives moyennes sont négligeables. En plus, il y a une bonne corrélation entre les quantités à l'équilibre expérimentales et calculées.

II.3.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation [8]:

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \tag{II.4}$$

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

$$t / Q_t = (1 / k_2 . Q_e^2) + t / Q_e \tag{II.8}$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg⁻¹ 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.3.

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

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre							
	T (°C)	Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	Q_{ecal} (mg g ⁻¹)	H (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Erreur relative (%)	Equation linéaire
H	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	$y = 0,0162x + 0,2161$
H-CS	25	75,12	88,49	2,8	0,0005	0,996	5,27	$y = 0,0113x + 0,2188$
	55	82,84	100	2,7	0,0004	0,990	8,84	$y = 0,01x + 0,2202$

Les résultats démontrent que l'adsorption du bleu de méthylène par H 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.

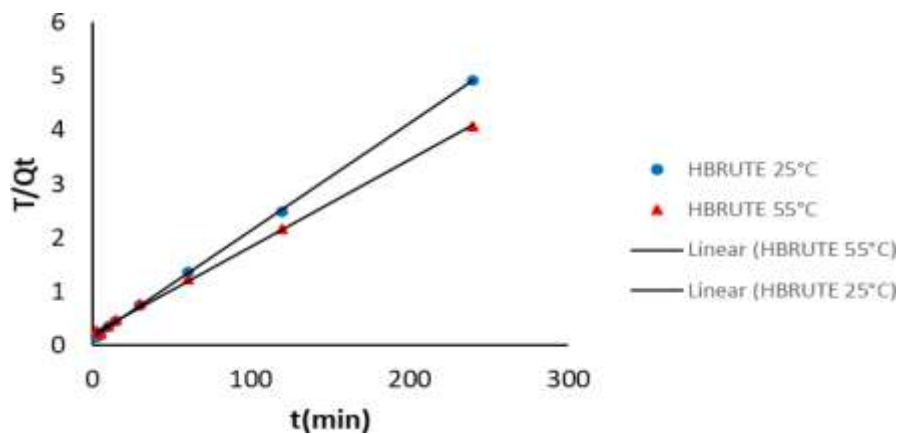


Figure II. 6. Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H, à $T= 25$ et 55 °C.

II.3.4.3. Diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'un polluant par une 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 port, 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 [9], 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:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \tag{II.10}$$

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.4.

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

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	$Q_{e_{exp}}$ (mg g^{-1})	l (mg g^{-1})	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	R^2	Equation linéaire
H	25	48,1	27,963	1,9237	0,945	$y = 1,9237x + 27,963$
	55	55,5	21,157	3,2665	0,969	$y = 3,2665x + 21,157$
H-CS	25	75,12	9,0043	8,0669	0,987	$y = 8,0669x + 9,0043$
	55	82,84	1,8365	0,1231	0,984	$y = 0,1231x - 1,8365$

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intra particulaire pour H et H-CS n'est pas du tout applicable, car certaines valeurs de R^2 sont faibles.

II.3.5. Isothermes et affinité

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène aux températures de 25, 40 et 55 °C, obtenues pour nos matériaux, sont représentées aux figures II.7 et II.8. Elles expriment la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant Q_e en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) en fonction de la concentration résiduelle du bleu de méthylène en solution à l'équilibre C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Conformément aux résultats de l'étude cinétique précédente, un temps d'équilibre de 120 minutes a été retenu.

Selon la classification proposée par Giles et al. [10] pour les solutions diluées, les isothermes expérimentales obtenues sont majoritairement de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme se caractérise par une pente décroissante à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, ce qui s'explique probablement par la réduction progressive du nombre de sites d'adsorption disponibles en raison du recouvrement de la surface de l'adsorbant. Dans ce cas, il n'y a pas d'interaction significative entre les molécules adsorbées.

Dans l'intervalle de températures étudié, les isothermes révèlent un comportement similaire pour les matériaux H et H-CS. Pour les deux, l'adsorption augmente avec la température à des concentrations élevées de la solution. Autrement dit, la température favorise la fixation du bleu de méthylène en milieu concentré, suggérant que les interactions mises en jeu deviennent plus complexes.

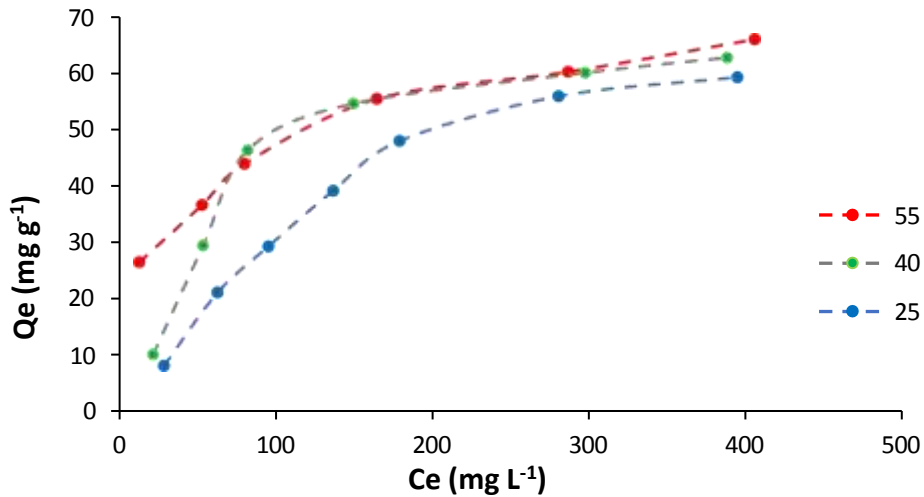


Figure II. 7. Isothermes d'adsorption de BM par H.

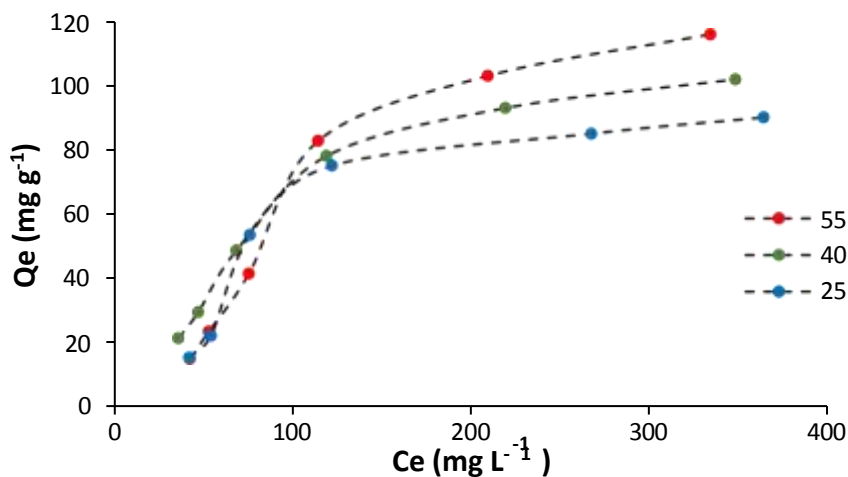


Figure II. 8. Isothermes d'adsorption de BM par H-CS

L'affinité d'adsorption correspond à la quantité de bleu de méthylène adsorbée par les matériaux H et H-CS, à une température donnée, rapportée à la concentration en solution à l'équilibre. L'affinité respective de ces deux matériaux, mesurée à 55 °C, est illustrée à la figure II.9.

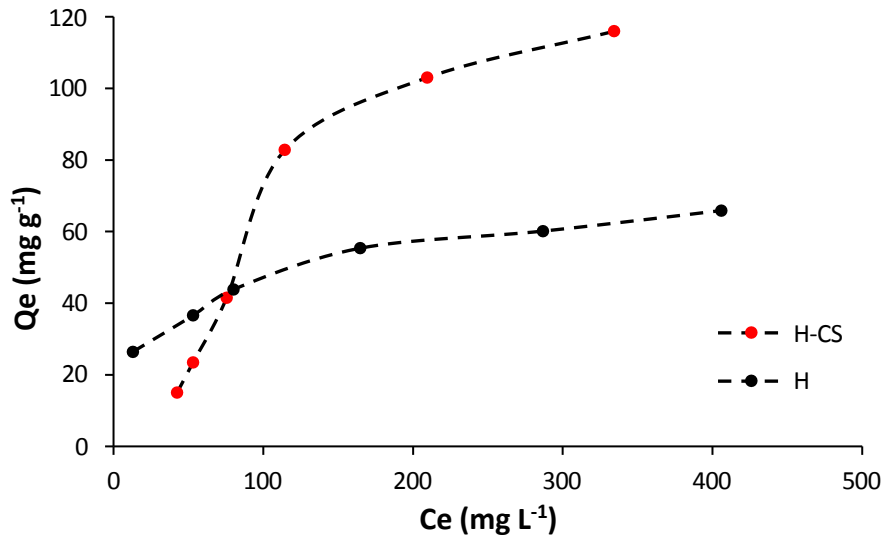


Figure II. 9. Affinité de H et H-CS vis-à-vis de BM, à 55 °C

L'affinité de H-CS pour le bleu de méthylène est 1,76 fois supérieure à celle de H. Autrement dit, la fraction organique du composite organohalloysitique, H-CS, contribue fortement à l'adsorption de BM.

II.3.6. Description des isothermes

II.3.6.1. Généralités

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

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

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

Avec:

Erm (%): Erreur relative moyenne

n: nombre de points expérimentaux

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

Qcal: quantité adsorbée, à l'équilibre, calculée à partir du modèle (mg/g).

II.3.6.2. Modèle de Langmuir

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

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

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

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

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

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

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

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_m.K_L)$. Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir.

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	90,09	0,00535	0,975	6,1	$y = 0,0111x + 2,0746$
	40	72,99	0,0165	0,992	7,7	$y = 0,0137x + 0,831$
	55	70,92	0,0241	0,994	9,9	$y = 0,0141x + 0,5855$
H-CS	25	175,43	0,004	0,583	22,88	$y = 0,0057x + 1,6948$
	40	166,66	0,005	0,8958	11,98	$y = 0,006x + 1,163$
	55	625	0,0008	0,0921	20,56	$y = 0,0016x + 1,9842$

Nous remarquons que les valeurs de R^2 du modèle de Langmuir sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales du matériau H 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.10). Un bon accord entre les isothermes expérimentales et théoriques a été trouvé. Toutefois, l'isotherme de Langmuir ne décrit pas l'adsorption de BM par H-CS.

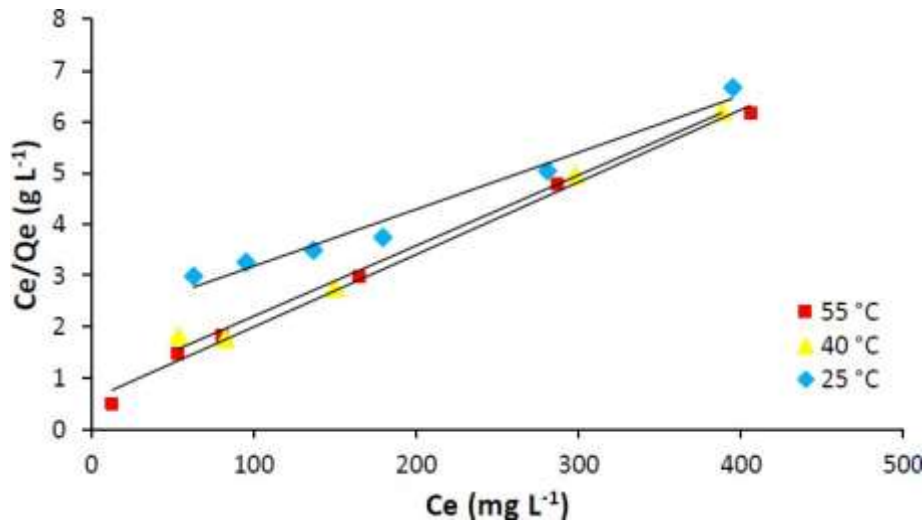


Figure II. 10. Isothermes de H selon les données expérimentales et théoriques d'après le modèle de Langmuir.

II.3.6.3. Modèle de Freundlich

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

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

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

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

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

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

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption [13]. Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.6.

Tableau II.6. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm(%)	Equation linéaire
H	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	$y = 0,2724x + 2,5688$
H-CS	25	1,24	1,303	0,793	27,65	$y = 0,7674x + 0,2197$
	40	2,59	1,59	0,9887	16,86	$y = 0,6254x + 1,0851$
	55	0,49	1,011	0,890	21,51	$y = 0,9885x - 0,7034$

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

II.4. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un processus thermique [14] qui peut être exothermique ou endothermique. La fonction thermodynamique impliquée est l'enthalpie, ΔH° , et l'entropie, ΔS° . Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff [15]:

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

Où: K_d : Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie (kJ mol^{-1})

ΔS° : 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.11). Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG° :

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

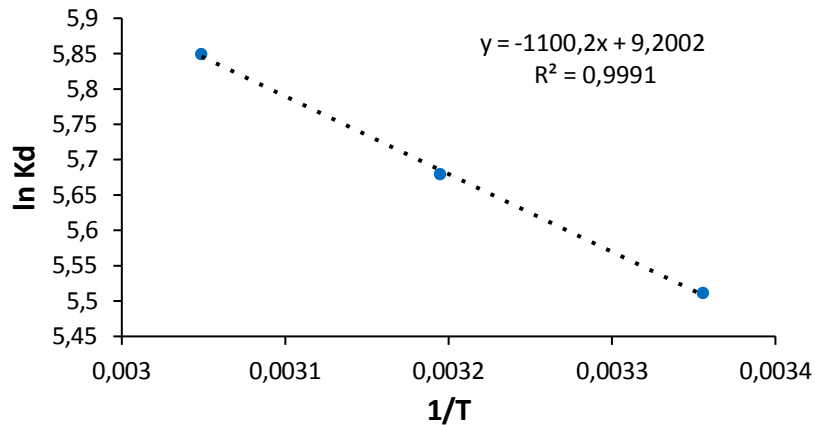


Figure II. 11. Tracé linéaire selon l'équation de Van't Hoff.

Le tracé a donné une droite avec un R^2 de 0,999. Les grandeurs thermodynamiques sont regroupées dans le tableau II.7.

Tableau II.7. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de BM par H et H-CS.

Echantillon	Grandeurs thermodynamiques				
	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	2,19	49,02	-12,44	-13,17	-13,91
H-CS	9,15	76,49	-13,65	-14,79	-15,94

L'adsorption du bleu de méthylène par H et H-CS est un processus endothermique, comme l'indique la valeur positive de ΔH° ($\Delta H^\circ > 0$). Cela signifie que le système nécessite un apport d'énergie pour favoriser l'adsorption. Toutefois, l'adsorption étudiée est physique : les valeurs de ΔH° étant inférieures à 84 kJ·mol⁻¹ [16]. Les valeurs négatives de ΔG° traduisent un processus spontané, quelle que soit la température. Plus ΔG° est négatif, plus l'adsorption est favorisée. De plus, la diminution de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que la chaleur améliore la facilité d'adsorption de bleu de méthylène. Des valeurs positives de ΔS° ($\Delta S^\circ > 0$) suggèrent une augmentation du désordre à l'interface entre le solide et la solution. La combinaison des paramètres thermodynamiques $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$ et $\Delta G^\circ < 0$ indique que l'adsorption de bleu de méthylène par H et H-CS est spontanée à haute température.

II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.8 compare la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée par le composite organohalloysitique, H-CS, par rapport à d'autres adsorbants.

Tableau II.8. Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.

Adsorbant	Qm (mg g ⁻¹)	Références
Zeolite/NaOH	1,1	[17]
Biochar à partir de déchets municipaux	33,3	[18]
Kaolin	52,8	[19]
WO₃ NPs	57,8	[20]
Diatomite	72,0	[2]
Huile de coque de thé	85,7	[21]
Zr (IV)-MOF	91,0	[22]
H-CS	116	Cette étude

Les résultats indiquent que le H-CS possède une capacité d'adsorption remarquable, nettement supérieure à celle de matériaux tels que le biochar, la zéolite, le kaolin ou encore la diatomite. Ceci confirme l'efficacité du composite élaboré à éliminer le bleu de méthylène.

II.7. DESORPTION ET REGENERATION

Pour les expériences de désorption et régénération, nous avons considéré respectivement six éluants et sept cycles d'adsorption/désorption. Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau II.09.

Tableau II.9. Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

1/Désorption (Bleu de méthylène)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
120	400	Méthanol Ethanol H ₂ O NaOH Acétone	6	55
Adsorbant : H-CS				

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

Pour l'étude de la désorption, six éluant différents ont été testés afin d'éliminer le bleu de méthylène. Pour chaque expérience, l'adsorption a été réalisée dans un bain thermostaté à 55 °C, en mélangeant 20 mg de H-CS avec 20 ml d'une solution de bleu de méthylène à une concentration de 400 mg/L et à un pH de 6. Après agitation, séparation et séchage, le matériau chargé en bleu de méthylène a été mis en contact avec chacun des éluant. Suite à une nouvelle agitation, la quantité de BM désorbée dans la solution a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible.

Les résultats de désorption ont montré l'inefficacité des 6 éluant à désorber le BM : les quantités désorbées étant faibles. Ceci peut s'expliquer par le fait que le matériau H-CS a procédé partiellement à la dégradation de la molécule de bleu de méthylène parallèlement à son adsorption. Cette hypothèse est confirmée par l'application du modèle de pseudo-premier ordre et l'inadéquation des modèles de Langmuir et de Freundlich.

II.8. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons examiné la capacité d'un composite organohalloysitique à adsorber le bleu de méthylène (BM) à partir d'une solution aqueuse. Ce matériau a été obtenu par intercalation d'un composé organophosphoré dans l'halloysite. L'étude cinétique a révélé que l'adsorption du BM est rapide au cours des 30 premières minutes, quel que soit le matériau utilisé. Par la suite, les courbes d'adsorption tendent vers un plateau, indiquant que l'équilibre est atteint après 120 minutes de contact, car au-delà, la variation devient négligeable. Le processus d'adsorption du BM par H suit parfaitement le modèle du pseudo-second ordre mais l'adsorption par H-CS est décrite convenablement par le modèle de pseudo-premier ordre, avec une contribution notable des modèles de diffusion intraparticulaire. Les isothermes expérimentales ont montré une augmentation de la quantité adsorbée avec l'élévation de la température d'agitation. Selon la classification de Giles, ces isothermes sont de type L et s'ajustent bien au modèle de Langmuir. L'adsorption du bleu de méthylène est un phénomène endothermique et spontané. Enfin, l'étude de désorption a mis en évidence que le BM peut être difficilement désorbé de l'H-CS quel que soit l'éluant.

II.9. REFERENCES

- [1] N. Oliyaei, M. Moosavi-Nasab,, A.M. Tamaddon, M. Fazaeli, Preparation and characterization of porous starch reinforced with halloysite nanotube by solvent exchange method, *International Journal of Biological Macromolecules*, 123 (2019) 682-690.
- [2] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTR spectroscopy, and mechanism studies. *Inter. J. Env. Sci. Technol.* 16 (2019) 4253–4260.
- [7] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [8] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [9] 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.
- [10] C. H. Giles, T. H. Mac Ewan, S. N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Colloid Interface Sci.*, 3 (1960) 3973–3993.
- [11] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361–1403.
- [12] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [13] W. J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [14] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.

[15] J.H. van 't Hoff, Études de dynamique chimique (Studies in dynamic chemistry), 1884.

[16] 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.

- [17] 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.
- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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>.
- [22] 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.
- [23] 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.

CHAPITRE III

Chapitre III : Planification des expériences appliquée à l'adsorption de bleu de méthylène

III.2. INTRODUCTION GENERALE

Un plan d'expérience est une méthode statistique utilisée pour maîtriser des problèmes impliquant plusieurs variables. Il s'agit d'une approche permettant de planifier et d'organiser des expériences scientifiques ou industrielles afin d'en extraire les informations nécessaires à un objectif défini à l'avance. Cette méthode est largement utilisée dans divers domaines scientifiques. Elle repose principalement sur deux concepts clés : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des grandeurs étudiées. L'objectif est d'obtenir un maximum d'informations tout en réalisant un minimum d'expériences. La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs (variables discrètes ou continues) à chaque essai. Cela permet de réduire considérablement le nombre d'expérimentations nécessaires, tout en étudiant un plus grand nombre de facteurs, en identifiant les interactions entre eux, et en déterminant les conditions optimales en fonction d'une réponse mesurée (le critère d'évaluation). Cette approche facilite également la modélisation des résultats. Le principal défi réside dans l'équilibre entre la réduction du nombre d'expériences et la préservation de la précision des conclusions.

III.2.1. Fondement et erreurs courantes en planification expérimentale

Nous abordons la planification expérimentale dans sa globalité, en nous appuyant sur quelques notions mathématiques simples. L'objectif est de fournir une vue d'ensemble de la stratégie expérimentale sans entrer dans des détails trop techniques. Nous introduisons les éléments fondamentaux du langage des plans d'expériences, tels que les facteurs, les réponses, et le domaine expérimental. Par ailleurs, nous soulignons certaines erreurs fréquentes à éviter en pratique, comme la réalisation d'un trop grand nombre de tests, l'approche dite "un facteur à la fois", ou encore la conduite d'expériences sans méthodologie rigoureuse. Enfin, cette section propose une brève rétrospective sur l'évolution Historique

III.2.2. Historique

L'utilisation des plans d'expériences ne date pas d'aujourd'hui. La chronologie illustrée à la I.1 retrace quelques étapes clés de leur développement (1).

L'un des pionniers de cette méthode est Ronald Fisher (1890–1962), considéré comme le père des statistiques expérimentales. Dès 1919, à la station expérimentale de Rothamsted, il développe les

bases d'une approche rigoureuse de l'expérimentation scientifique. Il introduit des concepts fondamentaux tels que la répétition, le blocage, les plans factoriels, les effets principaux, les interactions, ainsi que les plans en parcelles divisées. Ces travaux ont d'abord été appliqués dans le domaine de l'agriculture]. Frank Yates (1902–1993), collaborateur de Fisher à partir de 1931, a contribué de manière significative à l'évolution des plans d'expériences. Ensemble, ils développent notamment les plans factoriels fractionnaires et les plans à blocs incomplets aléatoires, ouvrant la voie à des méthodologies plus efficaces. Entre 1935 et 1940, les concepts expérimentaux, initialement conçus pour l'agronomie, s'étendent progressivement au secteur industriel. De nouvelles approches voient alors le jour, comme les plans de Plackett et Burman, les surfaces de réponse, ainsi que l'application des plans au cas particulier des mélanges et l'émergence des plans dits optimaux

III.2.3. Notions de base

III.2.3.1. Notion de « PLAN » :

Ce terme renvoie aux mots planification, organisation, exploitation :

- Planification : action de diriger suivant un plan déterminé.
- Organisation : action de préparer en vue d'un but précis.
- Exploitation : action de tirer profit d'une chose (ici des expériences).

III.2.3.2. Notion d'« EXPERIENCE »

Une expérience est une intervention volontaire dans un système en fonctionnement pour mesurer les effets de cette intervention. Seule l'expérience est capable d'apporter des renseignements sur les relations de cause à effets [2]. Donc l'expérience est une modification volontaire des paramètres d'un système pour en observer ou en mesurer les effets

III.3. DÉFINITION DES PLANS D'EXPÉRIENCES

Un plan d'expérience est une méthode structurée d'organisation des essais expérimentaux, visant à obtenir des résultats fiables, rapidement et à moindre coût. Cette approche repose sur le principe qu'une expérimentation bien conçue facilite non seulement l'analyse statistique, mais aussi l'interprétation des résultats [3] Lorsque l'on cherche à établir un lien entre une grandeur d'intérêt (la réponse) et des variables susceptibles d'en influencer la valeur, la planification expérimentale permet une exploration méthodique et efficace. Elle vise à mettre en relation deux éléments essentiels : La grandeur physique étudiée, représentée par une réponse mesurable, Les facteurs (ou variables) manipulables, que le chercheur peut faire varier et dont l'effet sur la réponse est à évaluer [4]. Le principe consiste à combiner différents niveaux des facteurs à travers une série d'essais, appelés essais

élémentaires, afin de construire une structure de données optimale. L'objectif est de développer un modèle statistique robuste avec le minimum d'expérimentations nécessaires, tout en maximisant la qualité de l'information obtenue [5]. De manière générale, un plan d'expérience permet d'étudier et de quantifier l'interaction entre deux grandes catégories de variables :

Les facteurs : variables contrôlées par l'expérimentateur,

La réponse : variable mesurée, traduisant l'effet des facteurs.

III.2.1 L'intérêt des plans d'expériences : Pourquoi un plan expérimental ?

Le progrès scientifique et technologique repose en grande partie sur notre capacité à comprendre et maîtriser le réel. Cette maîtrise s'appuie sur la construction de connaissances fiables, obtenues à travers l'observation, la modélisation et surtout l'expérimentation. Comme le souligne Albert Einstein : "The only source of knowledge is experience" [6]. Toutefois, l'expérimentation peut s'avérer coûteuse en temps, en ressources humaines et en moyens matériels. Il devient donc essentiel d'optimiser cette phase pour en tirer un maximum d'informations avec un minimum d'essais [7].

C'est précisément là que réside tout l'intérêt des plans d'expériences. Ils permettent de structurer les essais de manière méthodique afin d'identifier rapidement et efficacement les facteurs ou combinaisons de facteurs ayant un impact significatif sur la réponse du système étudié [8]. Lorsqu'on cherche à comprendre le comportement d'un système en fonction de certains paramètres, on mesure une ou plusieurs réponses. L'objectif est ensuite d'établir des relations de cause à effet entre ces réponses et les facteurs influents. Parmi ces facteurs, on distingue généralement [9] :

- Les facteurs contrôlables, que l'expérimentateur peut ajuster,
- Les facteurs non-contrôlables ou aléatoires, qui peuvent influencer la réponse sans être directement maîtrisables.

En somme, l'approche expérimentale structurée offerte par les plans d'expériences permet non seulement de mieux comprendre les phénomènes étudiés, mais aussi de réduire les coûts, d'améliorer la précision des résultats et de guider efficacement la prise de décision.

III.2.2. Définition d'un facteur

Les facteurs sont les paramètres d'entrée qui influencent directement le comportement d'un système ou d'un processus. On distingue deux grandes catégories :

Un facteur maîtrisé est un paramètre dont la nature est connue et dont la variation peut être contrôlée par l'expérimentateur. À l'inverse, un facteur non maîtrisé génère de la variabilité dans les réponses observées. Il est souvent à l'origine du bruit expérimental, ce qui peut altérer la fiabilité des résultats et justifie la répétition des essais pour en évaluer les effets. Un facteur peut être : Qualitatif,

lorsqu'il correspond à une catégorie ou un type (ex. : méthode de traitement, matériau utilisé), Ou quantitatif, lorsqu'il est mesuré sur une échelle numérique (ex. : température, concentration, durée).

On parle de facteur significatif lorsque les variations de ce facteur entraînent une modification notable de la réponse du système. L'identification de ces facteurs est essentielle pour orienter l'expérimentation et optimiser les performances du processus étudié

III.2.3. Définition d'une réponse

La réponse est la quantité mesurée par le chercheur lors de chaque essai, reflétant le comportement du système étudié. Elle dépend des facteurs influents et varie en fonction de leurs niveaux. Dans le cadre de l'analyse par surface de réponse, chaque combinaison de niveaux des facteur X correspond à une valeur de réponse Y. Cette relation est représentée dans un espace de dimension supérieure : par exemple, un plan à deux facteurs nécessite un espace tridimensionnel (deux axes pour les facteurs, un pour la réponse). L'ensemble des réponses obtenues forme une surface de réponse, qui permet de visualiser l'évolution du système dans le domaine expérimental [10].

III.2.4. Notion sur la représentation des plans d'expérimentation

Le choix du nombre et de l'emplacement des points expérimentaux constitue un enjeu central dans la conception d'un plan d'expérience. Deux approches principales sont utilisées pour représenter ces plans : une approche géométrique, et une approche matricielle, qui lui est équivalente. Ces méthodes sont largement décrites dans la littérature [11].

Représentation géométrique

Dans l'approche géométrique, les points expérimentaux sont positionnés dans un espace défini par les facteurs étudiés. Le placement optimal des essais se fait généralement aux sommets du domaine expérimental, souvent représenté sous forme d'un carré (pour deux facteurs) ou d'un cube (pour trois facteurs).

Chaque point de cet espace correspond à une combinaison précise de conditions opératoires, permettant d'explorer efficacement les effets des facteurs sur la réponse.

III.2.5. Objectifs de la modélisation

La méthodologie de surface de réponse regroupe des outils mathématiques et statistiques permettant de construire des modèles empiriques. Ces modèles servent principalement à trois objectifs :

Prediction : estimer la réponse du système à tout point du domaine expérimental, selon la capacité prédictive du modèle.

Optimisation : identifier les valeurs optimales des facteurs pour améliorer une sortie cible (ex. : maximiser un rendement, minimiser un coût ou un temps).

Optimisation multi-réponse : ajuster les facteurs pour équilibrer plusieurs réponses simultanément, en tenant compte des compromis entre elles.

III.4. PRINCIPAUX TYPES DE PLANS D'EXPÉRIENCES

- Les plans factoriels complets à même nombre de niveaux par facteur ou non,
- Les plans factoriels fractionnaires issus d'un fractionnement judicieux des plans précédents,
- Les plans factoriels en blocs,
- Les plans factoriels de criblage (matrices d'Hadamard),
- Les plans en blocs complets (carrés latins et dérivés),
- Les plans en blocs incomplets (blocs incomplets équilibrés ou partiellement équilibrés, lattices, ...),
- Les plans de surface de réponse,
- Les plans de mélange (plans spécialisés pour formulations chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, ...),
- Les plans optimaux pour modèles de régression linéaire pour les situations à contraintes sur le modèle et/ou le domaine expérimental,
- Les plans optimaux pour modèles de régression non linéaire, typiquement quand la connaissance sur le phénomène est suffisante pour postuler un modèle de connaissance,
- Les plans d'exploration de l'espace des facteurs pour expériences simulées sur ordinateur, tels les h Plans factoriels complets à deux niveaux (2^k)

III.3.1 Les plans factoriels complets à deux niveaux,

Notés 2^k , sont parmi les plus simples et les plus utilisés. Le chiffre 2 indique que chaque facteur prend deux niveaux (minimum et maximum), et k représente le nombre total de facteurs étudiés. Un plan 2^k nécessite donc 2^k essais pour couvrir toutes les combinaisons possibles. Par exemple, un plan 2^3 (trois facteurs) comporte 8 expériences, correspondant aux sommets d'un cube. Ces points sont généralement exprimés sous forme de variables centrées réduites et organisés dans une matrice traduisant leur position dans le domaine expérimental l'Hypercube latins et diverses variantes, les plans pour métamodèles

III.3.2 Plan factoriel fractionnaire

Le plan factoriel fractionnaire permet d'étudier k facteurs tout en réduisant le nombre d'expériences par rapport à un plan complet 2^k . Il repose sur l'idée que les interactions d'ordre élevé sont souvent négligeables. Ainsi, au lieu de réaliser toutes les combinaisons possibles, on utilise des plans de type 2^{k-1} , 2^{k-2} , ..., 2^{k-p} . Ces plans sont souvent disponibles sous forme de tables standards, en fonction des facteurs, de leurs niveaux et des interactions à considérer.

III.3.3. Plan factoriel box-behnken

L'hypothèse de base est que certaines interactions faibles peuvent être confondues avec d'autres effets sans nuire à l'analyse des résultats significatifs Plan de Box-Behnken

Le plan de Box-Behnken est une méthode de surface de réponse (RSM) utilisant trois niveaux par facteur, sans inclure les sommets du domaine expérimental.

Ce type de plan est particulièrement utile lorsque les combinaisons extrêmes sont coûteuses ou irréalisables, car il évite les points aux angles du cube tout en permettant une modélisation efficace.

III.5. APPLICATION DU PLAN FACTORIELLE POUR L'ADSORPTION DU BM

Les différents facteurs pris en compte dans cette étude sont présentés dans le tableau III.1 ainsi que les plages de variation minimale et maximale. Ces paramètres ont été choisis pour influencer le processus d'adsorption.

Le tableau III.1 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à l'adsorption de Bleu de méthylène.

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

Facteur	Symbole	Domaine et Niveaux	
		-1	+1
Temps (min)	temps	15	120
Température (°C)	T	25	40
Concentration (mg L ⁻¹)	C	200	400

En utilisant les valeurs du tableau III.1, 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 de l'adsorption de BM par H-CS.

Tableau III. 2. Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de BM par H-CS.

Essais	Temps (min)	Température (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q adsorbée (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	-1	39,05
2	+1	-1	-1	75,12
3	-1	+1	-1	33,5
4	+1	+1	-1	78,12
5	-1	-1	+1	50,95
6	+1	-1	+1	82,84
7	-1	+1	+1	62,71
8	+1	+1	+1	101,97

La matrice élaborée dans le tableau III.2 a été analysée grâce au logiciel MINTAB.

III.5.1. 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.1 montre l'effet de chacun des trois facteurs sur la réponse.

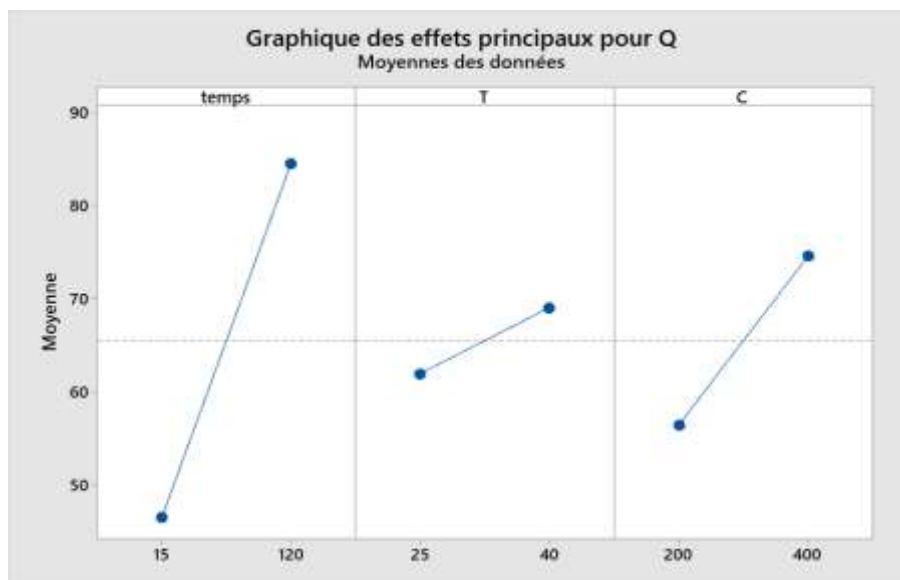


Figure III. 1. Influence de chaque effet sur la réponse

Sur la base des données de la figure III.1, 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-CS. La concentration est le second facteur le plus influent et témoigne de l'aptitude

du matériau à adsorber davantage de BM grâce a ses nombreux sites actifs et enfin la température qui a une influence modérée sur l'adsorption confirmant les résultats entrevus dans l'études des isothermes. Le diagramme de Pareto est l'un des moyens les plus simples et les plus efficaces de confirmer ces observations.

III.5.1.1. 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.2) montre la contribution de chaque facteur ou interaction sur la variation de la réponse, Y, par ordre d'influence décroissant [12].

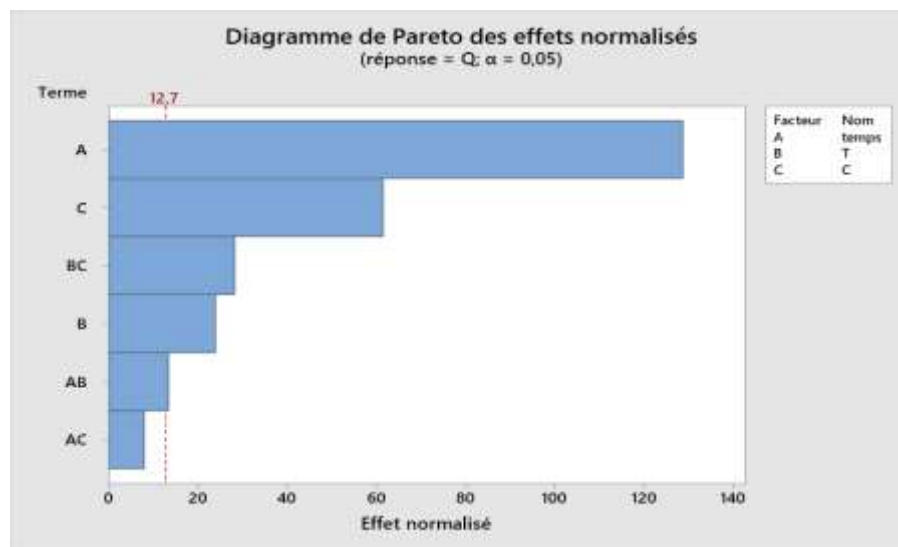


Figure III. 2. Diagramme de Pareto

Ce diagramme confirme les résultats entrevus à partir de la figure III.2, à savoir que le temps de contact a la plus grande influence sur la quantité de BM adsorbée par H-CS. Dans cette étude, on a négligé l'interaction entre les trois facteurs, appelée interaction de 3^{ème} ordre. D'après Hoinard [13], 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 [14].

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. Une séquence identique a été obtenue dans l'adsorption de BM par une halloysite traitée chimiquement [15].

Le diagramme de Pareto a aussi montré que 2 interactions sur 3 sont significatives : **Température*temps de contact** et **Température*Concentration**. Par contre, l'interaction **temps de contact*Concentration** n'est pas significative. La séquence des interactions évolue comme suit : Température*temps de contact > Température*Concentration > temps de contact*Concentration.

III.5.2. 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.3) par le fait que les deux droites ne sont pas parallèles. Plus les lignes sont parallèles, plus le degré d'interaction est faible.

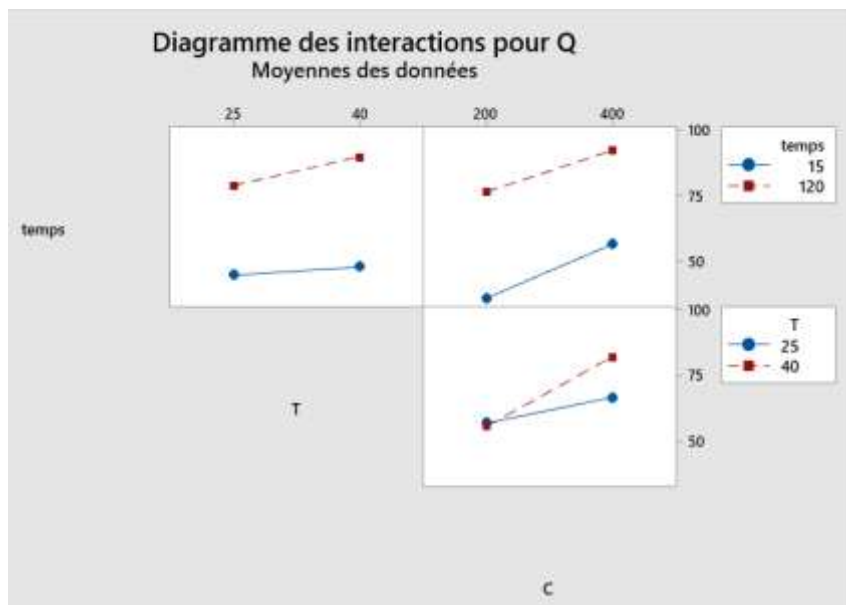


Figure III. 3. Diagramme des interactions.

Le diagramme des interactions indique que l'interactions Concentration*temps de contact, propose 2 droites quasi parallèles. Par conséquent, cette interaction est trop peu influente pour être considérées dans l'adsorption de BM par H-CS.

L'interaction la plus influente Température*Concentration s'explique par la différence d'adsorption entre 25 et 40 °C, à 200 et 400 mg L⁻¹ : en effet, à 25 °C, l'adsorption de solutions de 200 ou 400 mg L⁻¹ a été similaire contrairement à 40 °C où un écart conséquent s'est créé. Une solution plus concentrée en molécules de BM occupe plus de sites actifs vacants y compris les sites difficiles d'accès ou nécessitant une énergie supérieure. L'interaction H-CS-BM est endothermique donc la température a un effet catalytique et une température plus élevée impacte plus l'adsorption où les sites les plus actifs seraient impliqués. Cette interaction montre que le mécanisme d'adsorption de BM par H-CS est composé d'au moins deux interactions différentes.

La seconde interaction Température*temps de contact, significative aussi, met en évidence l'écart d'adsorption entre 25 et 40 °C aux deux temps considérés : un écart d'adsorption négligeable existe entre les deux températures au bout de 15 minutes d'adsorption. En revanche, un écart net se crée à 120 minutes. Ce phénomène s'explique par l'effet de la température sur la diffusion intraparticulaire, la deuxième étape du processus cinétique. Toumi et al. ont démontré que la diffusion du bleu de méthylène au sein de l'adsorbat augmente avec la température, démontrant que la mobilité des molécules de bleu de méthylène croît à mesure que la température s'élève [16]. Cette mobilité croissante a permis une interaction adsorbat-adsorbant plus importante quantitativement. Cette conclusion concorde avec l'étude cinétique effectuée : la diffusion intraparticulaire est un processus clé de l'adsorption de bleu de méthylène par le composite organohalloysitique.

III.5.3. 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 [17] et donne ainsi, une estimation sur la variation de la réponse selon les facteurs souhaités. La figure III.4 est une représentation en deux dimensions des deux paramètres les plus influents : la concentration en fonction de la température. Le temps de contact, a été maintenue au niveau 0 c'est-à-dire à 60 minutes.

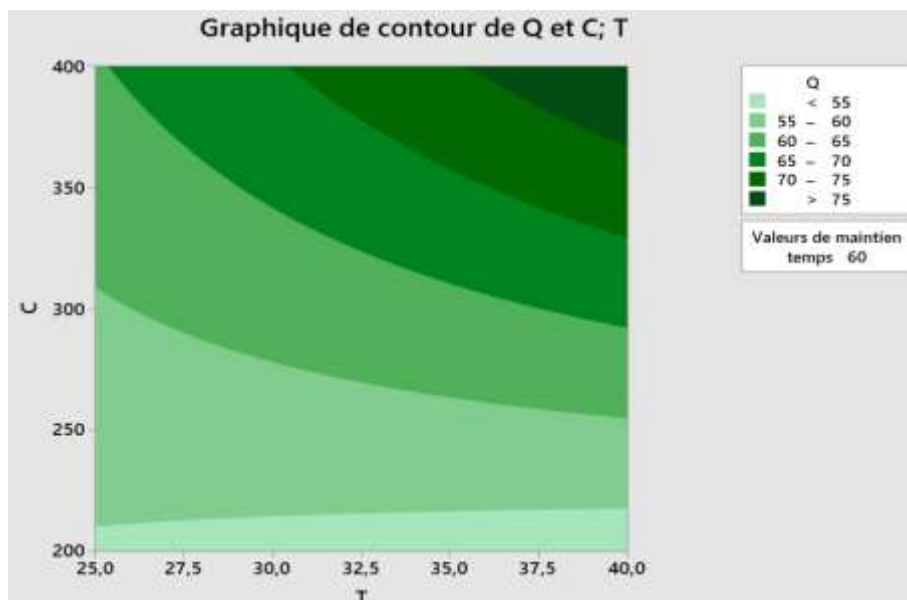


Figure III. 4. Graphique de contour à un temps de contact de 60 minutes.

Ce tracé de contour confirme que la quantité optimale est adsorbée à la température maximale et au temps maximal. La présence de contours enroulés, confirme la présence de l'interaction Température*Concentration. Plus l'adsorption est faite à des températures élevées, plus la quantité adsorbée est meilleure. Idem pour la concentration.

III. 4.4. Modèle mathématique

$$Q_{cal} = 59,35 + 0,2654 * \text{temps} - 1,5408 * T - 0,07495 * C + 0,005054 \text{ temps} * T - 0,000227 \text{ temps} * C + 0,005573 T * C$$

Temps (min)	T (°C)	C (mg L ⁻¹)	Q exp (mg g ⁻¹)	Q cal (mg g ⁻¹)	Erreurs relatives (%)
120	25	200	75,12	75,267	0,2
15	40	200	33,5	33,644	0,43
15	40	400	62,71	62,557	0,24
120	25	400	82,84	82,694	0,18
15	25	200	39,05	38,900	0,38
120	40	200	78,12	77,971	0,19
120	40	400	101,97	102,117	0,14
15	25	400	50,95	51,094	0,28

Tableau III. 3 . Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats planifiés

ERM = 0,26 %

La modélisation a permis l'obtention d'un modèle mathématique unique reliant les 3 facteurs à la réponse. Afin de valider la justesse de la modélisation, les quantités adsorbées ont été calculées grâce au modèle et comparées aux résultats initiaux. Les erreurs relatives sont insignifiantes et la ERM est de 0,26 %. Ceci témoigne de la validité de la modélisation.

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
0,41719	100,00%	99,97%	99,71%

Donc : ils sont élevée

III.6. CONCLUSION

Les plans d'expériences ont permis de modéliser l'adsorption de BM par le composé organohalloysitique en fonction des trois paramètres opératoires suivants : temps de contact, Température 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-CS, suivi dans l'ordre par les effets de la concentration et de la température. Ces trois facteurs sont statistiquement significatifs et deux interactions le sont aussi (Température*Concentration et Température*temps de contact). La première a indiqué que le mécanisme d'adsorption de BM par H-CS est composé de deux interactions différentes minimum et la seconde a confirmé l'importance de la diffusion intra particulaire dans le mécanisme d'adsorption.

III.7. REFERENCES

- [1] I. YAHIAOUI, Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Université A. MIRA – Bejaia, Faculté de Technologie, Département de Génie des Procédés.
- [2] C. Hoinard, LES PLANS FACTORIELS COMPLETS, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques, Faculté de Pharmacie de Tours. Disponible sur http://untori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf consulté le 25/03/2023.
- [3] T. BELKADI, L. MAKKED, Traitement des margines d'olives Par Co-précipitation en utilisant les plans d'expériences, Mémoire Master en chimie Université de Tizi-Ouzou, Algérie, 74p, 2016.
- [4] H. BELFEGAS, A. DJENDI, Protection de l'acier contre les effets de salinité Cl⁻, Mémoire Master Université de Bordj Bou Arreridj ,89p, 2020.
- [5] I. MATALLAH I, S.M. BENHAMMOU, Mise en œuvre d'un outil de la qualité pour l'amélioration des performances d'une briqueterie, Mémoire Master Université de Tlemcen, 112p, 2017.
- [6] A. DALI, A. ALLOUT, Modélisation numérique et optimisation par la méthode des surfaces de réponses des murs en terre armée, Mémoire De Master, Université 8 Mai 1945 de Guelma.
- [7] J.J. Dreesbeke, J. Fine, G. Saporta, Plans d'expériences : applications à l'entreprise, Éditions Technep. Paris.
- [8] W. Tinsson, Plans d'expérience : constructions et analyses statistiques, Mathématiques et Applications, 67, 2010. Doi 10.1007/978-3-642-11472-43.
- [9] M.S. DAAS, Plans d'expériences, <http://Fac.umc.edu.dz>, 79p, 2020.
- [10] M.S. DAAS, Cours Plans d'expériences, Université Frères Mentouri - Constantine 1.
- [11] A. DALI, A. ALLOUT, Modélisation numérique et optimisation par la méthode des surfaces de réponses des murs en terre armée, Mémoire De Master, Université 8 Mai 1945 de Guelma.
- [12] 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.
- [13] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, 2010. http://untori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf.
- [14] 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.

- [15] M. Belkhodja, Adsorption d'un colorant cationique par une argile de type 1:1 modifiée chimiquement, université d'Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem (2023). <http://e-biblio.univ-mosta.dz/handle/123456789/24117>.
- [16] L. Boumehdi-Toumi, L. Hamdi, Z. Salem, K. Allia, Batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions by untreated Alfa grass, *Desalination and Water Treatment*, 53 (2015) 806–817. doi: 10.1080/19443994.2013.846236.
- [17] Site web: <https://www.minitab.com/fr-fr/>.

CONCLUSION

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était d'élaborer un composite organohalloysitique en dispersant un composé organique, l'amidon, sur une argile de type 1 :1, l'halloysite, et de l'utiliser pour l'adsorption de bleu de méthylène (BM). Le dosage de ce dernier 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. Trois 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-premier ordre et de diffusion intraparticulaire. 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 de type L et sont décrites par le modèle de Langmuir. L'adsorption de BM par H-CS est un processus endothermique, désordonné et spontané. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de BM, même si les quantités désorbées sont faibles tandis que H-CS n'a pas maintenu sa capacité d'adsorption durant le cycle d'étude.

Les plans d'expériences ont permis de modéliser l'adsorption de BM par le composite organohalloysitique 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-CS, suivi dans l'ordre par les effets de la concentration et de la température. Ces trois facteurs sont statistiquement significatifs, et deux interactions entre facteurs sur trois sont significatives. Ce modèle décrit très bien l'expérimentation réalisée et a donné des résultats fiables. Au final, la planification menée décrit parfaitement l'adsorption de bleu de méthylène par H-CS.