

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

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

Université de Ahmed Zabana de Relizane
Faculté des Sciences et technologie
Département de Génie de procédés



جامعة غليزان
RELIZANE UNIVERSITY

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER

Spécialité Génie chimique

Intitulé

*Etude de l'adsorption d'un colorant cationique par une argile
de type 1 :1 intercalée par un agent organique*

Présenté par :

- Benaouda fadila
- Boukhatem kaoutar

Devant les membres de jury :

Président : Mr. Mokhtar Adel	Maître de conférences (A)	(U. Relizane)
Examineur : Mr. Zahraoui Mehdi	Maître de conférences (A)	(U. Relizane)
Encadrant: Mr. Khelifa Mounir	Maître assistant (B)	(U. Relizane)

Année universitaire : 2024/2025

Remerciements

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

*Nous tenons à remercier profondément et notre encadrant **Mr. KHELIFA Mounir, maitre-assistant « B »** à l'université Ahmed Zabana de Relizane, pour son aide précieuse, pour nous avoir encadrées, pour sa disponibilité et ses conseils pratiques, ainsi que son expérience, le temps qu'il a consacré à nous informer, à nous enseigner et à étoffer ce modeste travail.*

Nous sommes honorées par la présence de **Mr. MOKHTAR Adel**, Maître de conférence « A » à l'université Ahmed Zabana de Relizane, en tant que présidente du jury de soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude d'avoir accepté de présider le jury en dépit de ses nombreuses occupations.

Nos remerciements les plus sincères vont également à **Mr. ZAHRAOUI Mehdi**, Maître de Conférences « A » à l'université Ahmed Zabana de Relizane, pour avoir aimablement accepté d'examiner ce travail et apporté sa précieuse expertise.

Nos chaleureux remerciements à tous les ingénieurs et les techniciens de laboratoire du génie des procédés de l'universités de Relizane.

Enfin nous remercions, tous les amis, les collègues et toutes les personnes qui nous ont encouragées et soutenues de près ou de loin durant la réalisation de notre travail.

Dédicace

A vous mes très chers maman et papa, mes guides dans la vie , le symbole de tendresse. Je dédie ce mémoire qui traduit un long travail que j'ai mis à terme pour vous et grâce à vous.

C'est vous qui m'avez appris à m'avoir confiance en moi et à aller toujours de l'avant dans mes études. Vous m'avez aidé en m'ouvrant toutes les portes du bien et en me protégeant de tout mal.

A mon mari Bilal , qui m'a encouragée et pour la patience et le soutien dont il a fait preuve pendant toute la durée de ce travail .

A ma unique sœur Faiza

Et mes adorables frères : Amine, Ibrahim, Mohamed et Abdel Hafid je vous souhaite tout le meilleur et beaucoup de succès dans leur vie .

A ma binôme kaoutar ,

A toute la famille , mes amies ainsi qu'à toutes les personnes qui mesont chers.

Fadila

Dédicace

Je dédie mon modest travail :

À Moi-même À celle qui a résisté malgré les difficultés, À mon cœur patient, mon esprit fort, et mon âme qui n'a jamais perdu espoir.

À Mon père « TAYEB » et à ma mère « KHEIRA » À ceux dont les prières ont été le secret de ma réussite, À ceux qui m'ont donné la vie, l'amour et la sécurité, Je ne serais pas arrivée là où je suis sans vous.

À mes chers frères : « TOUFIK », « MOHAMMED » et « ABDELALI » :

À ceux qui m'ont soutenu dans ma faiblesse et m'ont apporté la joie dans ma force, À ceux qui ont partagé ma vie dans les hauts et les bas, Je vous offre mon amour, ma gratitude et ma fierté. Vous êtes une bénédiction inestimable de Dieu. Mon cœur sera Toujours rempli d'amour pour vous.

À ma seule sœur « KHADIDJA » : À celle qui fut et reste le cadeau le plus précieux que le destin m'ait Offert, À celle avec qui je partage souvenirs, rires et larmes, À celle qui a été mon Soutien dans ma faiblesse et ma joie dans ma force, Que tu sois toujours pour moi une sœur irremplaçable et une bénédiction éternelle.

À « CHAIMAA » et « CELIA » : À celles qui étaient non seulement les épouses de mes deux frères, mais aussi deux amies proches et membres de ma famille, Merci d'être présentes dans nos vies. Vous êtes plus que des membres de ma famille ; vous êtes des sœurs de cœur et d'esprit, et je prie pour que vous restiez une lumière sur le chemin de ceux que j'aime. A ma binôme Fadila ,

À mes chers amis, à ceux dont la présence dans ma vie est une bénédiction inestimable, aux âmes qui sont comme des roses dans leur pureté. Merci pour vos rires, votre soutien.

Je te donne mon amour et ma gratitude et puisses-tu toujours être une belle partie de mon histoire.

Kawtar

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION	5
I.2. ARGILE	5
I.3. HALLOYSITE	11
I.4. ADSORPTION	16
I.5. COLORANTS	21
I.6. BLEU DE METHYLENE	23
I.7. CONCLUSION	26

CHAPITRE II: INTERCALATION DE L'HALLOYSITE ET APPLICATION À L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE.

II.1. INTRODUCTION	37
II.2. MATERIAUX	37
II.3 .MODE OPERATOIRE D'INTERCALATION	38
II.4. DRX.....	40
II.5. ADSORPTION DE BM.....	41
II.6. GRANDEUR THERMODYNAMIQUE	60
II.7. COMPARAISON	62
II.8. DESORPTION ET REGENERATION	62
II.9. CONCLUSION	66

**CHAPITRE III :PLANIFICATION DES EXPÉRIENCES
APPLICATION À L'ADSORPTION DE BLEU DE MÉTHYLÈNE .**

III.1.INTRODUCTION.....	70
III.2.PRINCIPE.....	70
III.3.TERMINOLOGIE.....	70
III.4.DIFFERENTE TYPES DES PLANS D'EXPERIENCE.....	71
III.5. PLAN FACTORIEL.....	74
III.6.APPLICATION DU PLAN FACTORIEL POUR L'ADSORPTION DE BM.....	80
III.7.MODELISATION MATHEMATIQUE	
III.8.CONCLUSION.....	82

CONCLUSION GENERALE

INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

La préservation de l'environnement est devenue une priorité majeure de notre société, stimulant le développement de technologies visant à améliorer les méthodes de dépollution, tout en réduisant la présence des éléments polluants dans les écosystèmes.

Parmi les problématiques environnementales les plus préoccupantes figure la pollution des ressources en eau, accentuée par l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux issus des activités agricoles, urbaines et industrielles. L'industrie textile, en particulier, est considérée comme l'une des plus polluantes au monde, avec des rejets dépassant cent millions de mètres cubes par an [1]. Elle utilise de grandes quantités de colorants pour la teinture des fibres et consomme d'importants volumes d'eau et de substances chimiques. Environ 17 à 20 % des colorants utilisés sont libérés dans l'environnement au cours du processus de teinture [2].

Ces colorants présentent un risque significatif pour la santé humaine et les milieux naturels, en raison de leur toxicité, leur potentiel cancérigène et leur structure chimique complexe, qui leur confère une faible biodégradabilité [3,4]. Face à ce défi, plusieurs procédés de traitement des eaux usées ont été développés : précipitation chimique, photodégradation, électrolyse, technologies membranaires, etc. Parmi eux, l'adsorption s'impose comme l'une des techniques les plus efficaces, économiques, simples à mettre en œuvre et respectueuses de l'environnement [5]. Elle est applicable aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse [6–11].

Le charbon actif reste l'adsorbant le plus couramment utilisé pour éliminer les polluants organiques [12]. Cependant, son coût élevé et les difficultés liées à sa régénération limitent son utilisation à grande échelle [13]. Dans ce contexte, la recherche de nouveaux adsorbants efficaces et moins onéreux est devenue cruciale. Les argiles naturelles apparaissent comme des alternatives prometteuses, du fait de leur abondance, leur faible coût, leur stabilité chimique et mécanique, leur structure en feuillets, et leur caractère écocompatibles [14]. Toutefois, à l'état brut, leurs propriétés adsorbantes restent parfois limitées. Des modifications structurales, notamment l'intercalation de composés organiques, permettent d'optimiser leurs capacités d'adsorption en formant des matériaux hybrides capables d'interagir efficacement avec les polluants organiques.

Ce travail de fin d'études vise à valoriser un minéral argileux de type 1:1, l'halloysite, par intercalation d'un composé organique, l'aniline, dans le but de développer un matériau adsorbant efficace pour l'élimination d'un colorant cationique, le bleu de méthylène (BM). Une seconde partie de ce travail a porté sur la planification expérimentale à l'aide du logiciel MINITAB 18, en vue d'optimiser les conditions d'adsorption.

Le mémoire est structuré en trois chapitres :

- Chapitre I : Revue de littérature sur les argiles, les mécanismes d'intercalation, les colorants organiques, et la technique d'adsorption ;
- Chapitre II : Étude expérimentale incluant la préparation du matériau intercalé, sa caractérisation physico-chimique, ainsi que l'analyse de l'adsorption et de la désorption du bleu de méthylène. Cette partie inclut une étude cinétique, une modélisation des isothermes, une analyse thermodynamique et une étude de la régénération ;
- Chapitre III : Contribution personnelle dédiée à la modélisation mathématique de l'adsorption par planification expérimentale, dans le but d'évaluer l'effet des paramètres (concentration, temps de contact, température) sur l'efficacité du processus.

La pollution par les colorants, notamment ceux issus de l'industrie textile, constitue un danger réel pour l'environnement et les organismes vivants. Les teintures synthétiques, largement utilisées dans la fabrication de textiles, de papiers, de cuirs et autres matériaux, contiennent souvent des groupes fonctionnels peu biodégradables et toxiques. Leur rejet massif entraîne des perturbations majeures dans les écosystèmes aquatiques et terrestres.

Face à cela, diverses méthodes de traitement ont été explorées : adsorption, électrolyse, flottation, précipitation, échange d'ions, extraction liquide-liquide, filtration, etc. Parmi ces techniques, l'adsorption est l'une des plus adoptées pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. L'halloysite, en tant qu'argile tubulaire, constitue un support prometteur, nécessitant toutefois une activation ou modification pour améliorer ses performances.

Dans cette optique, la présente étude propose l'intercalation de l'halloysite par l'aniline, en vue de l'utiliser comme adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène à partir de

solutions aqueuses. L'adsorption a été étudiée en mode batch, en analysant l'effet de différents paramètres tels que la vitesse d'agitation, le pH, la masse d'adsorbant, la concentration initiale, le temps de contact et la température. La modélisation cinétique a été effectuée à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, tandis que les données d'équilibre ont été ajustées selon les modèles de Langmuir et Freundlich, considérés comme références dans la littérature.

En conclusion, ce mémoire s'ouvre par cette introduction générale qui met en lumière la pertinence environnementale et scientifique du sujet traité. Le travail est organisé en deux grandes parties : une partie théorique consacrée à la compréhension des concepts de base, et une partie expérimentale centrée sur la valorisation d'un matériau naturel par modification chimique pour l'élimination de colorants organiques.

REFERENCE

- [1] R. Kant, Textile dyeing industry an environmental hazard, Nat, Sci, 4: 22-26, 2012.
- [2] Mandal. S, Natarajan. S, « Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZNO/ZN_xFe_{3-x}O₄ mixed oxides » Journal of Environment Chemistry Engineering 3: 1185-1193, 2015.
- [3] Kadri velu. K, Kavipriya. M, Radhika. M, Vennilamani. N, Pattabhi. S, Bioresource Technology, 87 (1) : 129, 2003,
- [4] Jain. A.K, Gupta. V.K, Bhatnagar. A, Suhas, Journal of Hazardous materials, B101:31, 2003.
- [5] F. A. Batzias, D. K. Sidiras, Simulation of dye adsorption by beech sawdust as affected by pH, journal of hazardous materials, 141 (2007) 668-679.
- [6] A. Khelifa, A. Hasnaoui, Z. Derriche, A. Bengueddach, Adsorption de CO₂ par des zeolithes X échangées par des cations bivalents. Annales de Chimie Science des Matériaux, 26 (2001) 55- 66.
- [7] 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.
- [8] 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.

- [8] N.E.H. Larbi, D.R. Merouani, H. Aguedal, A. Iddou, A. Khelifa, Removal of heavy metals Cd(II) and Al(III) from aqueous solutions by an eco-friendly biosorbent, *Key Eng. Mater.* 800 (2019) 181–186.
- [9] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A., Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalin. Water. Treat.* 207 (2020) 410–419.
- [10] F. Salaa, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, A. Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism, *Chem. Eng. J.* 396 (2020) 125226.
- [11] M. Lewoyehu, Comprehensive review on synthesis and application of activated carbon from agricultural residues for the remediation of venomous pollutants in wastewater, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 159 (2021) 105279.
- [12] H. Guan, Y. Zhao, 9 - Decontamination application of nanoclays in Clay Nanoparticles Properties and Applications, *Micro and Nano Technologies*, 2020, 203-224.
- [13] Y. Park, G.A. Ayoko, R.L. Frost, Application of organoclays for the adsorption of recalcitrant organic molecules from aqueous media, *J. Colloid Interface Sci.* 354 (2011) 292-305.

ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

CHPITRE I.ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

Dans ce chapitre, nous allons passer en revue les argiles et ces différents types de minéraux argileux et leurs schémas et ceux de type 1.1 en particulier, notamment l'halloysite ne passeront en revue l'adsorption de bleu de méthylène et les principes de résultats.

I.2. ARGILES

Se définit comme une substance naturelle constituée principalement de minéraux à cristallites extrêmement fines (généralement inférieures à 2 μm). Elle a été formée sur des données concernant les modifications physiques, chimiques et biologiques impactant les roches mères massives. La composition chimique des argiles est très proche de celle de la moyenne de la surface terrestre. Cette dernière contient au moins 50% de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, et comprend la présence de divers minéraux associés tels que les oxydes et hydroxydes de fer, les carbonates, le quartz...

On associe fréquemment les argiles à la matière organique sous la forme de complexes argilo-humiques. Ces dernières présentent une structure en couches (phyllo silicates) ou une structure fibreuse (sépiolite et palygorskite). En raison de leurs multiples caractéristiques physicochimiques, comme l'importance de leurs multiples caractéristiques physicochimiques, telles qu'une surface spécifique élevée, la plasticité, l'aptitude à l'adsorption de l'eau et au gonflement, ainsi qu'une faible perméabilité, permettent leur utilisation dans divers secteurs tels que la production de matériaux de construction, la cosmétique, le nettoyage des eaux ou encore le stockage des déchets, y compris les déchets nucléaires[1].



Figure I.1. Différentes couleurs d'argile.

<https://www.google.com/search?q=Différents+couleur+d'argile>

I.2.1. Structure des phyllo-silicates

Le feuillet possède une structure formée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparées par des espaces interfoliaires qui peuvent être inoccupés ou remplis de différents cations. Cet arrangement, feuillet et espace interfoliaire compris, est désigné comme « unité structurale » [2].

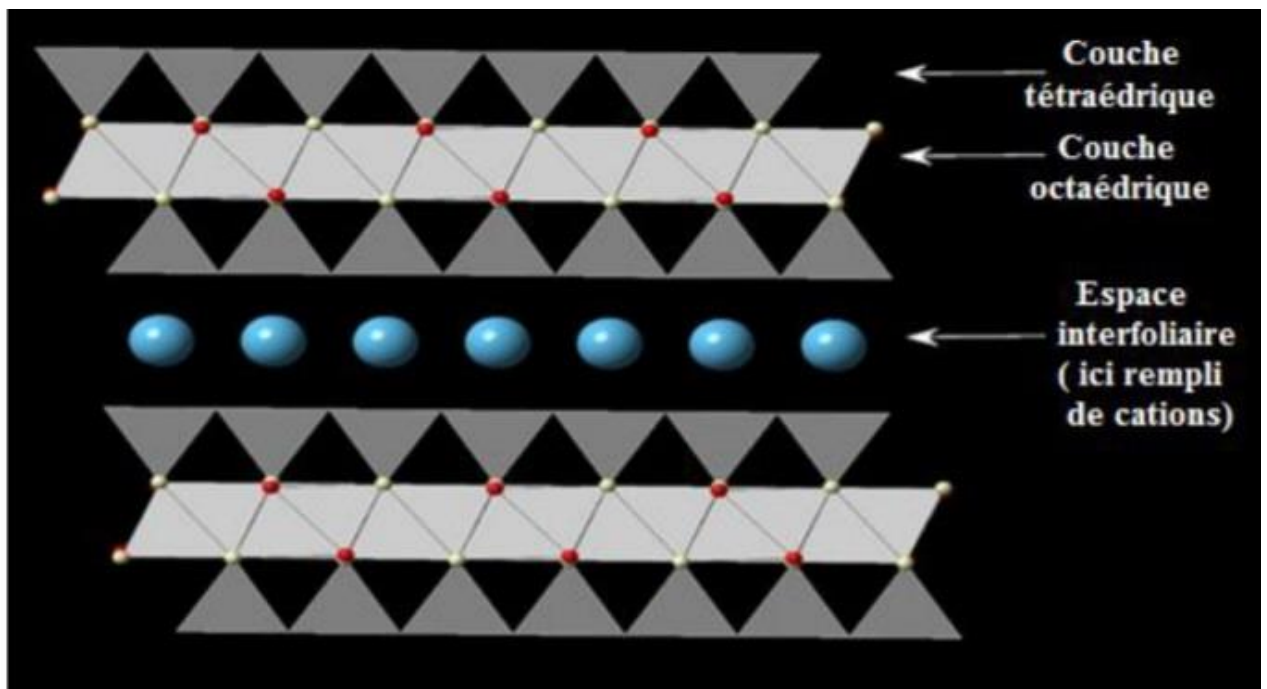


Figure I.2. Structure élémentaire de feuillet d'argile [3].

Habituellement, le feuillet est constitué de deux sortes de couches:

I.2.1.1. Couche tétraédrique

La structure tétraédrique composée d'un tétraèdre (Figure I.2) au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) entourent un ion de silicium (Si^{4+}), qui se trouve à égale distance de chacun d'eux. On représente ce tétraèdre par l'existence d'une cavité située entre trois sphères en contact, une couche hexagonale d'oxygène et une sphère de la couche adjacente d'oxygène. La couche tétraédrique possède une épaisseur de 4,6 Å[4].

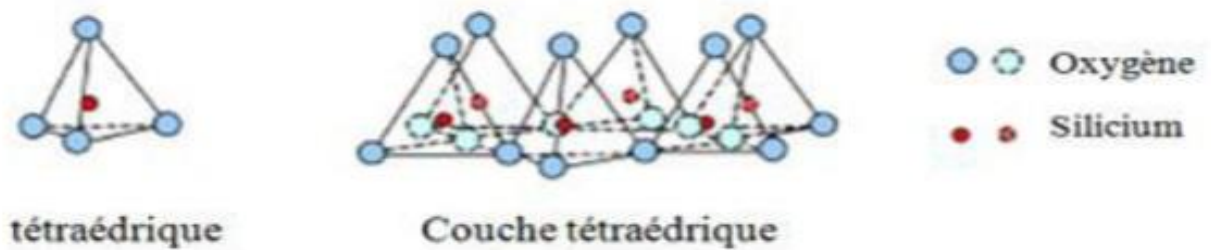


Figure I.3. Éléments structuraux des tétraèdres [5].

I.2.1.2 .Couche octaédrique

La couche octaédrique est formée par un octaèdre (voir Figure I.3), dont le centre contient un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) qui se situe à une distance équidistante des six hydroxydes (OH^-) situés aux sommets. Ces octaèdres s'assemblent pour constituer ce que l'on appelle les couches octaédriques, et la liaison avec la couche tétraédrique prend place au niveau des oxygènes. L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å[4].

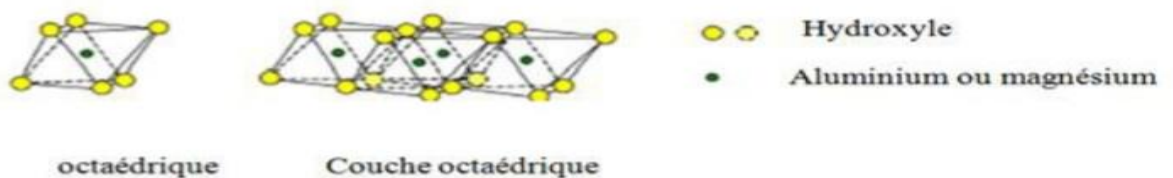
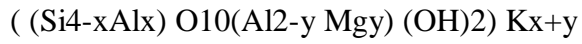


Figure I.4. Eléments structuraux des octaèdres [5].

Les phyllosilicates englobent la famille des minéraux argileux. Ils apparaissent en tant que particules de dimensions réduites. La structure organisationnelle des phyllosilicates repose sur un squelette d'ions O^{2-} et OH^- [6]. Ces anions se situent aux sommets des structures tétraédriques et octaédriques, respectivement (Fig. I.4.). Des cations de tailles variées (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) viennent s'installer dans les cavités de ces structures élémentaires. Les composants se regroupent afin de former des strates octaédriques et tétraédriques dont la quantité définit l'épaisseur du feuillet. L'écart entre deux couches parallèles est désigné comme un espace interfoliaire.

Quand deux sur trois des cavités de la couche octaédrique sont remplies par Al^{3+} ou un autre ion métallique trivalent, on dit que la structure est di octaédrique. Lorsque toutes les cavités octaédriques sont remplies par des ions métalliques à deux charges positives, on désigne cette structure comme étant tri octaédrique. De plus, on peut observer des substitutions isomorphiques (symétriques) dans les couches tétraédriques (Si^{4+} vers Al^{3+} , Fe^{3+}) et/ou octaédriques (Al^{3+} vers Mg^{2+} , Fe^{2+} , ou Mg^{2+}). Ces remplacements engendrent une carence de charge qui est rééquilibrée, en dehors du feuillet, par des ions compensateurs [7,8].

Une formule générale ressort malgré des compositions différentes [2] :



Couche tétraédrique couche octaédrique cation compensateur

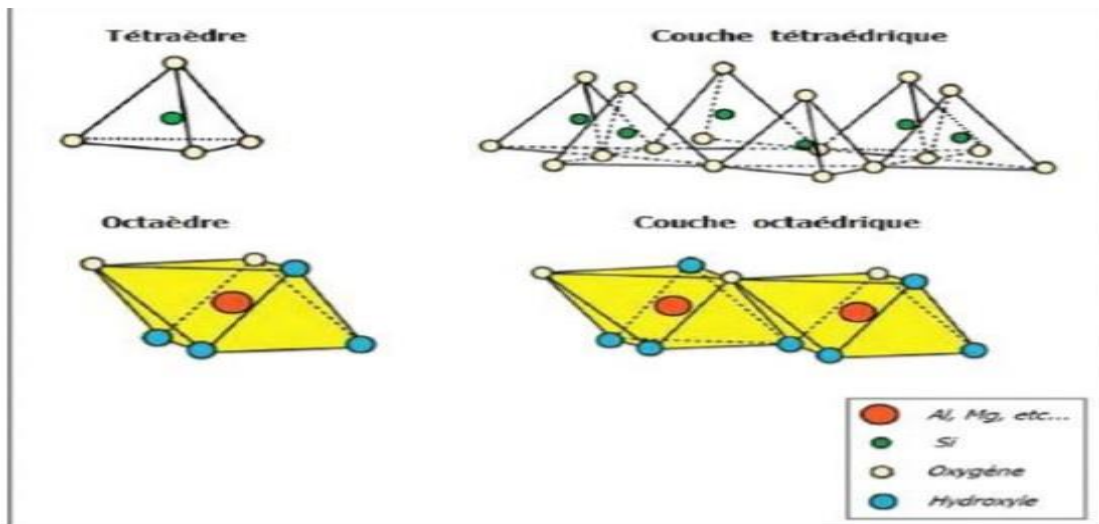


Figure I.5. Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique[9].

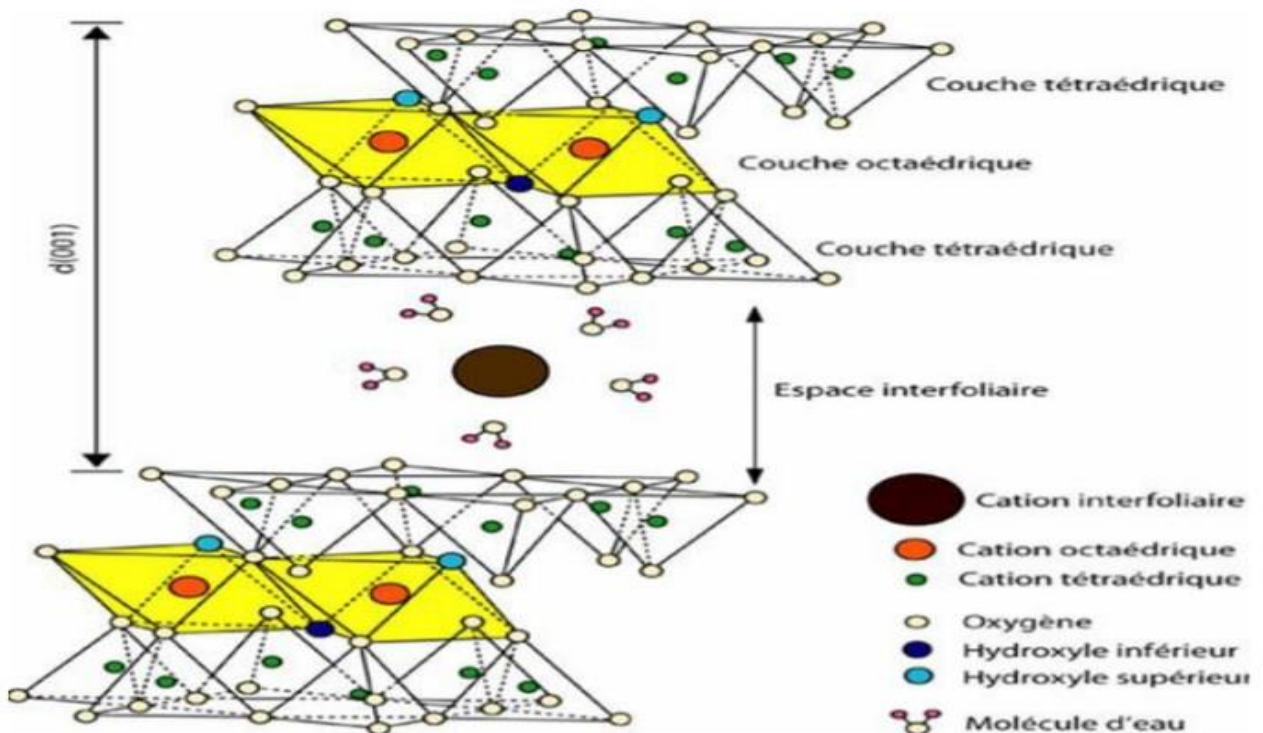


Figure I.6. Représentation des structures des couches tétraédriques et octaédrique [10].

I.2.2.Types des minéraux argileux

Classification et dénomination des minéraux argileux : elles sont basées sur leur composition chimique et leur structure ordonnée. La classification des minéraux argileux peut se faire en quatre familles principales, basée sur la structure des feuillets.

a. Minéraux argileux de type 1:1 : appelés TO, On observe une superposition de couches tétraédriques et octaédriques. Ce genre de minéraux argileux se distingue par une distance basale de 7 Å, et la kaolinite est le modèle idéal pour leur description.

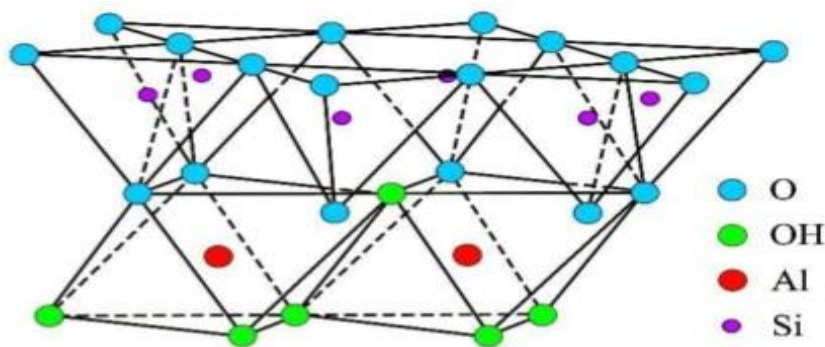


Figure I.7. Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1.

b. Minéraux argileux de type 2:1 : également appelés TOT, Ce genre d'argiles est constitué de deux strates tétraédriques entourant une couche octaédrique, avec une épaisseur totale qui peut varier de 9 Å à 15 Å. On note souvent les illites ($d=10$ Å), les vermiculites ($d=12$ Å) et les smectites ($d=14$ Å) parmi les plus mentionnées dans cette catégorie.

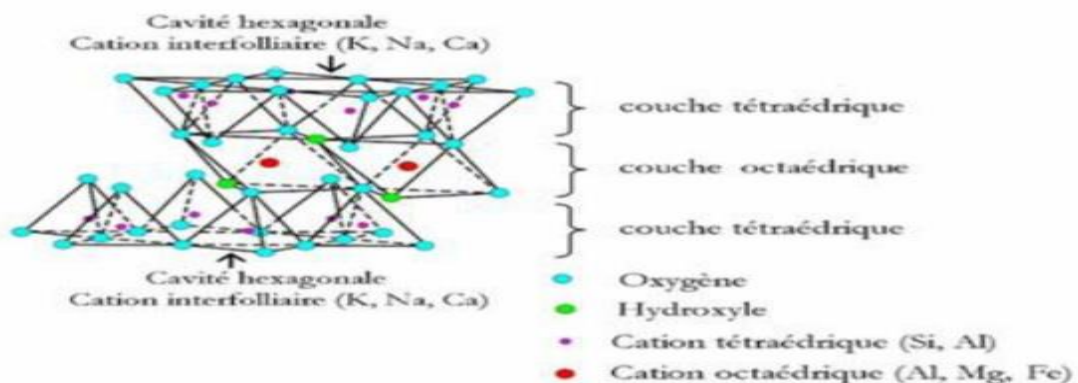


Figure I.8. Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1 [11].

c. Minéraux argileux de type 2:1:1 : appelés TOTO, fait référence à des minéraux argileux. Cette catégorie de phyllosilicate se distingue par la présence d'une couche 2:1 et une couche

supplémentaire d'octaèdres, confinée dans l'espace interfoliaire. Un exemple à considérer serait le chlorite ($d=14 \text{ \AA}$).

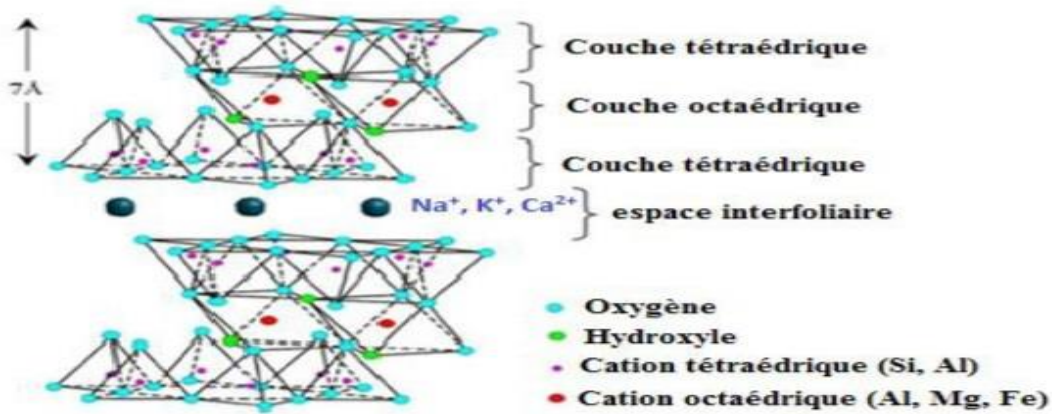


Figure I.9. Représentation des minéraux argileux de type 2:1:1[12].

I.3. HALLOYSITE

L'halloysite appartient au groupe du kaolin et se présente sous la forme d'un dioctaèdre 1:1. Elle se compose de deux couches, une couche tétraédrique $[\text{SiO}_4]$ qui partage les sommets et une couche octaédrique qui partage les arêtes $[\text{AlO}_6]$. Entre chaque molécule, il y a une monocouche de molécules d'eau qui les sépare. L'existence de ces molécules d'eau entre les couches provoque une diminution des interactions électrostatiques entre deux couches voisines, facilitant ainsi leur enroulement en forme de tubes[13].

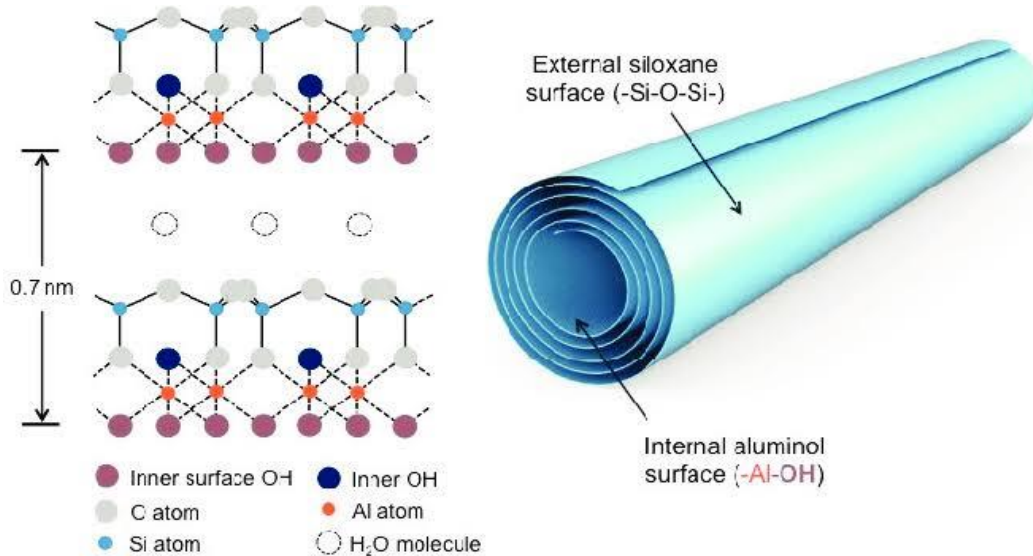


Figure I.10. Structure of halloysite nanotube.

L'halloysite peut être décrite par la formule empirique $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$, dans laquelle n vaut 2 pour l'halloysite-(7 Å) et 4 pour l'halloysite-(10 Å)[14].

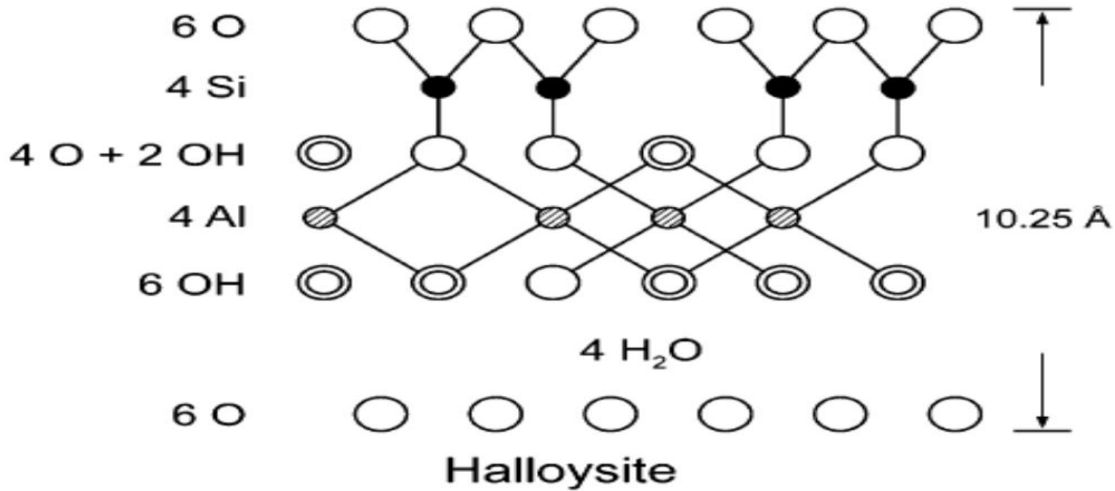


Figure I.11. Structure de l'halloysite.

I.3.1. Modification par intercalation:

La majorité des recherches relatives à la kaolinite se sont concentrées sur les modifications de sa surface et son intercalation. L'intercalation est un phénomène réversible qui autorise une espèce, qu'il s'agisse d'une molécule ou d'un ion, à se placer au cœur de la structure. Durant le processus d'intercalation, les propriétés structurales de la matrice sont habituellement préservées. Le processus est grandement tributaire des coefficients de diffusion des espèces à insérer. Différents exemples de molécules associées à l'intercalation du kaolinite sont mentionnés dans la littérature scientifique, y compris : les amines[15], les amides[16], les solvants et le diméthyle sulfoxyde (DMSO)[17]. Des ions organiques comme l'acétate de potassium et le chlorure d'éthylpyridinium[18]. Dans la kaolinite, on trouve des molécules qui s'intercalent, notamment des composés ayant un moment dipolaire élevé tels que le diméthyle sulfoxyde (DMSO) ou la pyridine-N-oxyde, ainsi que des sels d'ammonium, de potassium, de rubidium et de césium. On compte également des acides gras à courtes chaînes carbonées (comme l'acétate ou le propionate). Par exemple, nous avons esquissé le schéma d'une halloysite intercalée par le HDTMA[19].



Figure I.12. Intercalation de HDTMA dans une halloysite[19].

I.3.1.Modification par intercalation

L'halloysite, un minéral du groupe des kaolinites, est un exemple représentatif de matériaux naturels à structure nano tubulaire. Sa couche est constituée de réseaux tétraédrique Si-O et octaédriques Al-O. Les nanotubes d'Halloysite (HNT) peuvent servir de support de base pour des composés biologiques actifs, des catalyseurs et des adsorbants [20] [22]. Par exemple, l'halloysite modifiée par un acide est un catalyseur efficace pour la réaction de prise de composés insaturés avec des aldéhydes permettant la synthèse de produit à base benzopyrane, [23] de tétra de tétrahydropyrane, [24] d'isobenzofurane [25] et d'autres types de structures. [26] il existe des exemples d'utilisation de HNT fonctionnalisés dans la réaction de Biginelli pour la synthèse de 3,4-dihydropyrimidinones, [27]. pour la préparation de 5-éthoxyméthylfurfural comme composants de biocarburant, [28] et pour des nombreuses autres transformations. [21] [22] ces dernières années, des nanotubes synthétiques, obtenus à partir de kaolinite par voie séquentielle, ont été étudiés comme alternative à l'halloysite naturelle. L'introduction (intercalation) de réactif dans son espace intercouche avec déformation dirigée ultérieure des couches par traitement chimique et ultrasonique, [29] [34] qui peut être illustré dans la **figure 13**

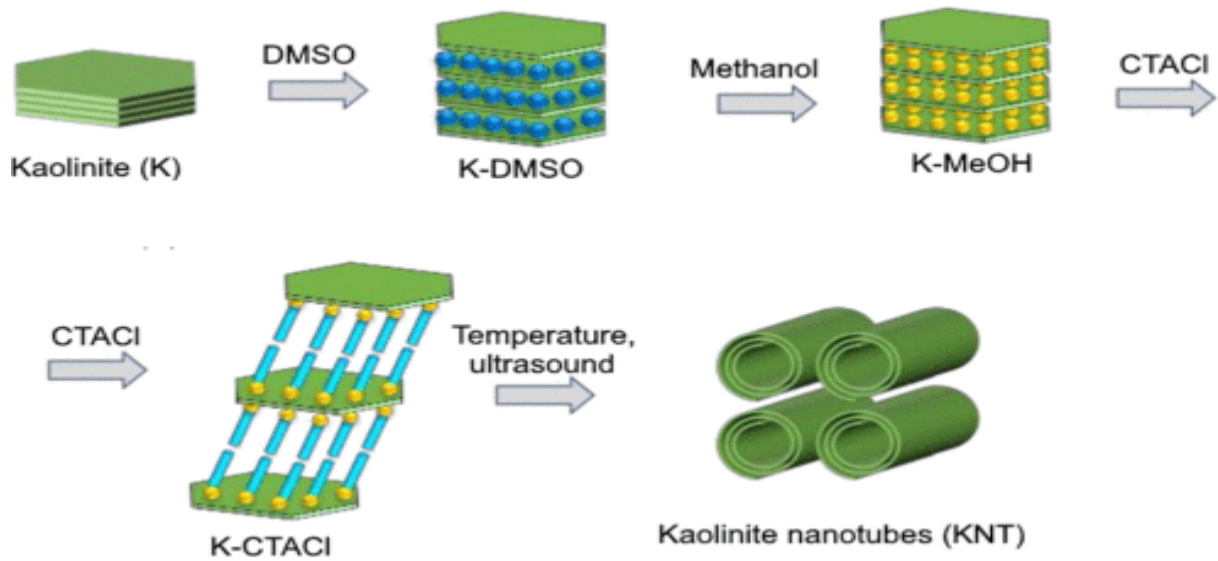


Figure I.13. illustration schématique de la préparation de KNT à partir kaolin [32]

Ainsi, l'intercalation de diméthylsulfoxyde (DMSO), de méthanol (MeOH) et de sels d'alkyltriméthylammonium dans la structure de la kaolinite entraîne une augmentation de la distance entre les couches et un affaiblissement des liaisons hydrogène entre elles. [29] [31] un chauffage supplémentaire ou une exposition aux ultrasons du matériau obtenu entraîne une déformation (défilement) des couches d'aluminosilicate jusqu'à l'obtention d'une forme tubulaire stable. [29][31] L'intercalation de la kaolinite chinoise avec du DMSO et du MeOH, suivie d'une exposition à une solution méthanolique de chlorure de cetyltriméthylammonium (CTACL) pendant 24 heures à des températures comprises entre 30 et 100°C, a conduit à la formation de nanotubes de kaolinite (kNT). [29] les KNT ont été préparés par agitation d'argile kaolinique intercalée avec du méthanol dans une solution de CTACI à température ambiante (72h), suivie d'un traitement aux ultrasons [30].

Le traitement au méthanol est l'une des étapes problématiques de la synthèse des nanotubes, car sa durée est de 7 à 10 jours [29] [30], la quantité de réactif pouvant atteindre 200mL/g, car il faut le remplacer dix fois par du solvant frais. l'utilisation d'un extracteur soxhlet permet de réduire le temps d'intercalation, évitant ainsi le remplacement périodique du méthanol et réduisant ainsi la consommation de solvant à 20mL/g[33].

Intercalation de la kaolinite

Les composés d'intercalation sont préparés en faisant réagir la kaolinite avec des molécules invitées sous forme de liquides, de sels fondus ou de solutions concentrées, souvent à une température de 60-80°C. L'intercalation est un processus lent qui nécessite souvent plusieurs jours (tableau I.1). La vitesse de réaction dépend non seulement du type d'agent intercalant, de la température et de la concentration, mais aussi du type de kaolinite et de la taille des particules. Elle peut également dépendre du rapport de concentrations agent intercalant /matériau hôte [35].

Tableau I.1. conditions de réaction et espacement basal de quelques composés d'intercalation de la kaolinite (Lagaly et al.,2013)

Composé intercalé	Espacement basal (Å)	Conditions de réaction
Formamide	10,1	4 jours, 60 °C
Hydrazine hydratée	10,4	1 jour, 60 °C
Urée	10,7	8 jours, 60–110 °C
N-méthylformamide	10,8	2 jours, 60 °C
Diméthylsulfoxyde	11,2	30 h, 50 °C
	11,2	20 min, 150 °C
Acétate de potassium	14,0	1 jour, 65 °C, pH 8
Acétate d'ammonium	14,1	20 jours, 20 °C, pH 8–9

I. 4. ADSORPTION

14.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent appelé désorption. On appelle généralement << adsorbant >> la molécule qui s'adsorbe et << adsorbants >> le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [36].

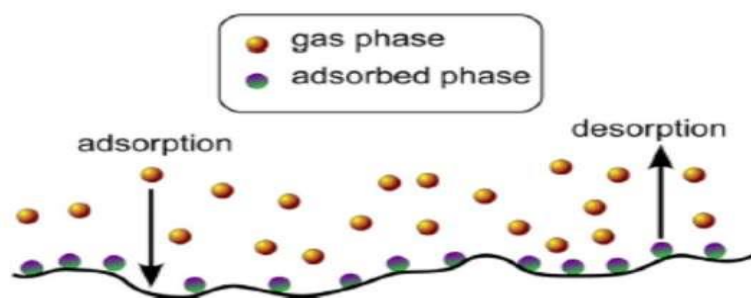


Figure I.14: Phénomène d'adsorption et désorption [37].

I.4.2. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de l'arrêt d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption [38].

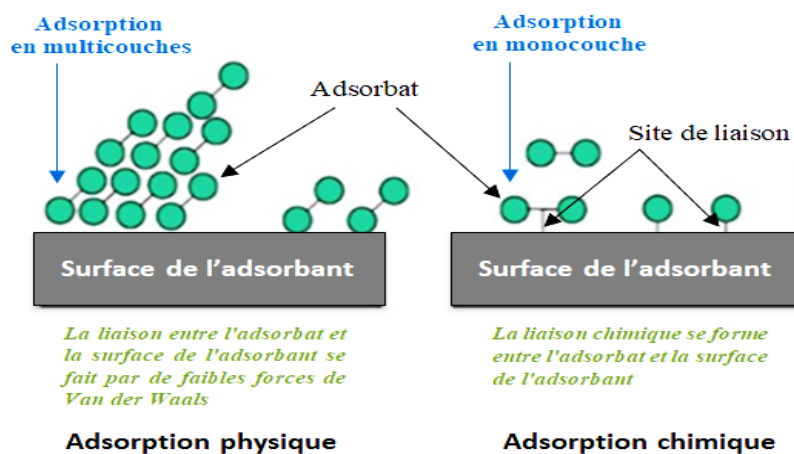


Figure II.15. Illustration schématique de l'adsorption physique et chimique [39]

a. Adsorption physique

La Physisorption se produit à basse température. les molécules sont adsorbées sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption inférieures à 20 kcal/mol[40] Les forces électrostatiques telles que les liaisons hydrogène ou les forces van der Waals (liaison physique faible) assurent l'interaction entre les molécules de soluté (adsorbat) et les surfaces solide (adsorbant) [41] complétées par diverses contribution électrostatiques (polarisation, interactions, champ -dipôle et gradient de champ –quadripôle), qui peuvent être importantes, voire dominantes, pour les adsorbants polaires[42]. L'adsorption physique est un processus rapide réversible.

b. adsorption chimique

La Chimisorption est un phénomène d'adsorption impliquant une ou plusieurs liaison chimiques covalentes ou ioniques entre un adsorbat et un adsorbant[43] .La chimisorption est généralement irréversible et modifie les molécules adsorbées .ceux-ci ne peuvent pas être accumulés sur plus d'une seule couche. Les forces impliquées dans la chimisorption sont beaucoup plus fortes et impliquent un degré substantiel de transfert ou de partage d'électrons, comme dans la formation d'une liaison chimique . par conséquent, la chimisorption est très spécifique et les énergies d'adsorption sont généralement beaucoup plus élevées que celles de l'adsorption physique[42] la chaleur d'adsorption relativement élevée et comprise entre 20 et 200 kcal/mol [44] .

Tableau I.2 : comparaison des deux types d'adsorption [42]

Adsorption physique (physisorption)	Adsorption chimique (chimisorption)
Faible chaleur d'adsorption (1,0 à 1,5 fois la chaleur latente d'évaporation).	Chaleur d'adsorption élevée (> 1,5 fois la chaleur latente d'évaporation).
Non spécifique.	Très spécifique.
Monocouche ou multicouche.	Monocouche uniquement.
Pas de dissociation des espèces adsorbées	Peut impliquer une dissociation
N'est significatif qu'à des températures relativement basses.	Possible dans une large gamme de températures.
Rapide, non activé, réversible.	Activé, peut être lent et irréversible.
Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbat puisse se produire.	Transfert d'électrons conduisant à la formation d'une liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

I.4.3. Isothermes d'adsorption en phase liquide

Selon Giles et ses collaborateurs, les isothermes d'adsorption liquide peuvent être répartis en quatre catégories.

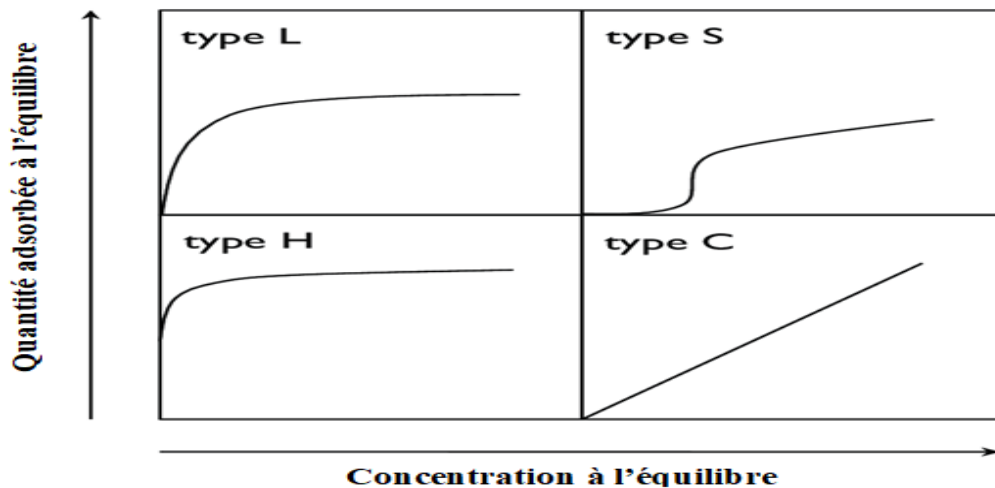


Figure I.16. Classification des types d'isothermes d'adsorption selon [45]

Ces isothermes ont été reliées assez précisément à divers modes de fixation [46] :

- la forme H : est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale très élevée. c'est le cas quand le soluté exhibe une forte affinité pour le solide.
- la forme L, correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau l'isotherme est de la forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide .

Quand C_e tend vers zéro, la pente de l' isotherme est constante .

- la forme C, est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport $\frac{q_e}{C_e}$ (appelé coefficient de distribution (Kd) est constant. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.
- enfin la forme S, présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs Couches supplémentaires devient favorisé.

I.4.4. Classification des adsorbants

L'élimination est fortement influencée par la sélection des paramètres opérationnels, tels que la concentration initiale de l'adsorbat et la quantité d'adsorbant utilisée [47,48].

La classification des adsorbants :

- Classe A – Biosorbants** : Les biosorbants représentent une catégorie d'adsorbants issus de la biomasse et d'autres biomatériaux qui ne connaissent ni dégradation ni décomposition thermochimique avant leur utilisation. L'aspect distinctif des biosorbants est leur capacité à maintenir la composition initiale du biomatériau d'origine.
- Classe B – Charbon actif** :le charbon actif (CA) est une matière carbonée extrêmement poreuse fabriquée par la carbonisation et l'activation de la biomasse[49] . Il peut être activé chimiquement en présence d'acides, d'alcalis et de sels, ou physiquement par l'intermédiaire de la vapeur ou du CO₂.
- Classe C – Biochar** : le biochar est le produit résiduel issu de la biomasse traitée par des méthodes thermochimiques telles que la pyrolyse [50,51], la gazéification à l'air [52,53] ou encore la gazéification à la vapeur [54]. On désigne le charbon comme « biochar » étant donné que la biomasse est la source première des procédés [55].

•**Classe D – Argiles et minéraux** : les argiles ainsi que leurs minéraux sont des substances naturelles terrestres aux particules de taille réduite, dont la structure stratifiée poreuse offre une surface considérable [56]. Ceci favorise des interactions physiques et chimiques intenses avec les entités dissoutes comme le bleu de méthylène dans des environnements aqueux [57].

•**Classe E – Polymères et résines** : les polymères sont des matières constituées de longues suites répétitives d'une unité chimique particulière (connue sous le nom de monomère)[58]. Ils peuvent être d'origine naturelle ou synthétique. Grâce à leur modification chimique relativement aisée, les polymères offrent une vaste gamme de caractéristiques chimiques et physiques [59]. On a fait appel à des adsorbants à base de polymères naturels et synthétiques.

•**Classe F – Nanoparticules** : les nanoparticules représentent une catégorie de matériaux dont la dimension varie de 1 à 100 nm[60]. Du fait de leur taille minuscule, elles ont de vastes surfaces [61]. Les matériaux présentant une grande surface seront toujours privilégiés pour les applications adsorptives car l'adsorption est un phénomène de surface.

•**Classe G - Adsorbants composites** : Récemment, les scientifiques se sont intensément penchés sur les méthodes de combinaison de diverses catégories d'adsorbants dans le but d'améliorer leur rendement, renforcer leur attraction pour un adsorbat particulier ou pour d'autres objectifs. On fait référence à des adsorbants composites dans ce contexte. Un composite est un matériau contenant deux ou plusieurs composants chimiquement et/ou physiquement dissemblables combinés pour posséder des propriétés ou des caractéristiques uniques pour une application spécifique [62,63]. Sur cette base, une classe unique a été attribuée à ces types d'adsorbants dans l'analyse. Ces catégories ont servi de base à l'analyse de la littérature. L'évaluation des performances de chaque type d'adsorbant a été réalisée individuellement, suivie de comparaisons entre ces différents types afin de formuler des conclusions significatives.

I.4.5. Applications de l'adsorption

Parmi les applications les applications industrielles diverses, on cite [64]

- La décoloration des jus sucrés.
- La purification de divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux
- Le séchage, purification et désodorisation des gazes.
- Le raffinage des produits pétroliers.
- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation.
- La décoloration des liquides.
- La chromatographie.

I.5. Colorants:

I.5.1. Définition

Un colorant est une substance chimique qui peut adhérer à un support, l'intensité de la couleur des divers matériaux dépend de leur composition chimique. Les premières substances colorantes provenaient de sources végétales (comme la garance, l'indigo, la gaude et le campêche) ou étaient même d'origine animale (telles que la cochenille). Dans le domaine de la chimie, on désigne un ensemble d'atomes responsable de l'absorption de la lumière et donc de la couleur par le terme chromophore. On appelle teinture un colorant qui se dissout ; sinon, c'est un pigment [65].



Figure I.17. Les colorants.

I.5.2. Types des colorants

I.5.2.1. Colorants naturels: Les colorants naturels sont extraits des plantes (bois, racines, grains, fleurs et fruits etc.) et même dans les corps d'animaux. Les colorants jaunes sont les plus nombreux. On rencontre deux catégories de colorants naturels : les colorants à mordant et les colorants de cuve. Seuls les premiers sont peu solubles dans l'eau.

I.5.2.2. Colorants synthétiques: Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène)[66]. Ils sont de plus en plus utilisés dans l'industrie de coloration et des textiles grâce à leurs couleurs comparées aux colorants naturels [67].

I.5.3. Classification des colorants

Les principaux modes de classification des colorants sont basés soit sur la constitution chimique des colorants soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, plastique, cuir...)[68].

a. classification chimique : cette classification s'appuie principalement sur la nature de chromophore qui constitue la squelette de la molécule nécessaire à la coloration[69] .

b. classification tinctoriale : Les différentes classes tinctoriales des colorants se définissent par leurs auxochromes. En effet, ces auxochromes sont des groupements ionisables qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, ainsi que de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat .

I.5.4. Toxicité des colorants

La production mondiale des colorants synthétique est de 800.000 tonnes /an[70].

Dont 17 à 20% sont rejetés dans l'environnement au cours du processus de teinture et représentent un danger potentiel pouvant affecter les organismes vivants ainsi que l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire [71].

a. les dangers évidents

* la couleur, l'odeur et la turbidité dues à l'accumulation des matières colorantes dans l'eau sachant qu'une coloration pourrait être perçue par l'œil humain à partir de 5.10^{-6} g/L [72]

*L'eutrophisation ainsi que la sous oxygénation[73,74].

b. Les dangers à long terme

* La persistance ainsi que la bioaccumulation dues à leurs poids moléculaires élevés ainsi qu'à leurs structures complexes[75] ;

*La formation des sous – produits de chloration responsables du développement du cancer du foie, des pommons, des reins et de la peau [76,77]

c. législation sur l'environnement dans le but de respecter les normes environnementales ainsi que la législation sur la quantité de l'eau , les concentration des colorants dans les effluents doivent impérativement être contrôlées. En effet la législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. ainsi , l'Algérie a mis au point un décret (Décret exécutif n° 06-14 du avril 2006) concernant les rejets d'effluents liquides industriel [78]

I.6. Bleu de méthylène

I.6.1. Définition

Le bleu de méthylène (BM) est une molécule organique de formule brute $C_{16}H_{18}ClN_3S$.Il est aussi appelé méthylthionium ou chlorure de tétraméthylthionine[79].

Le bleu de méthylène , ou chlorhydrate de tétraméthylthionine , dont la base est une base ammonium , est obtenue par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée Borel par LAVERAN .

Il fait partie du groupe des Quinones-imides , section des Thiazines , qui sont des colorants sulfurés dans lequel deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'Azote. D'un atome de soufre et de 4atomes de carbone[80] .

Il conserve au moins un an en flacon bien fermé[80].

I.6.2.Utilisation

Le bleu de méthylène est peu utilisé dans plusieurs domaines sont [81] :

- Teinture de la soie et la laine (0,3 à 2% environ), des fibres cellulosiques.
- Cuir et peaux (remontage des nuances).
- Coloration des papiers dans la masse, au trempé (papier crépon), par pulvérisation.
- Teintes à l'alcool.
- Coloration de produits chimiques : acide sulfurique (jusqu'à 20g/l), acide acétique (pur ou dilué), acide phosphorique, acide formique ...
- Marquage de produits chimiques cationique ou non ioniques (10 à 100g/m³).
- Réactif de laboratoire et d'analyse médicale.
- Coloration fugace de poudres destinées à la cuisson (le colorant disparaît à la chaleur).
- Produits phytosanitaires.
- Aquariophilie : traitement de la maladie des points blancs des poissons (ichtyol), à raison de 0,5 à 2 mg/l d'eau maximum.

I.6.3. Propriétés du bleu de méthylène

Tableau I.3: Propriétés du bleu de méthylène.

diffusivité moléculaire (Dmol)	pKa	solubilité dans l'eau	point de fusion (Tm)	masse molaire
4,7 10 ⁶ (cm ² /s) à 25 °C [46].	3,8 [47,48].	43,6 g/L à 25 °C [49].	100 et 110 °C [50].	319,852 g/mol.

TableauI.4 : Capacité d'adsorption de différents biosorbants pour l'élimination du BM[82 – 95].

Biosorbant	Q max (mg/g)	PH	paramètres Expérimentaux / résultat				
			T°(c)	C ₀ (mg/L)	T (min)	AD (g/L)	model le plus ajusté
Coques de pois (Pisum sativum)	246.91	2 and 11,5	25	100-350	180	1	L
Coque de noix coco	500	7.8	30	100-200	30	0.03	L et K2
Feuille de papaye	231.65	2-10	30	200	300		L
Fibre de noix de coco	50					0,6	
Alfa non traité	200	12	20	10–150	180	0,25–12,5	L et K2
Poudre de feuille de neem (Azadirachta indica) activée NLP et NLP	401,6, 352,6	7	87	200	60	3	F et K2
Coque 2 maïs pas activation ZnC12(CHACZ)	662.25	4	25	50	120	0.4	F
Traité à la sciure HCL (Lagerstroemia microcarpa):	229,8		30	50-200	360	1,0	L et K2
Bagasse de canne à sucre :	95,19%	NA		72		0,18	NA
Pastèque (Citrullus lanatus)	489.80	NA	30	50	30	0.5	L et K2
Peau d'Artocarpus odoratissimus (Tarap)	184,6	4.4		0.577	2010		L ,S et K2
Bagasse de cane à sucre :	95,19%	8,76	25	72	193	0.19	Na
Feuille tombé de platane	145,62	7		50-500	300	0,5	Te, L et F and Ho
Sciure de pin	16,75		35	20-50	180		L et F

I.7. CONCLUSION

L'étude bibliographique du premier chapitre met l'accent sur les différents types d'argiles, avec un intérêt particulier porté à l'halloysite et à sa modification par intercalation. Nous avons également abordé le phénomène d'adsorption, en présentant différents types, ainsi que les propriétés physico-chimiques et la structure du bleu de méthylène.

REFERENCE

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] Minéral argileux, Wikipedia.
- [4] H. Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique, mémoire de magister, faculté des sciences et sciences de l'ingénieur, département de génie des procédés, université Kasdi Merbah, Ouargla, 2007.
- [5] O. Cuisinier, Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés, Thèse de Docteur de l'I.N.P.L, 2002, France.
- [6] S. Caillère, S. Hénin, M. Rautureau, Minéralogie des argiles, Masson, tomes 1 et 2, (1982) 184 - 189.
- [7] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers, sepm shortcourse notes n° 22. soc. economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- [8] F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly, Developments in clay science 1, handbook of clay science, chapter 1, Elsevier (2006).
- [9] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse
- [10] Etude du transport réactif de Sr et Cs dans un sédiment grés-argileux carbonaté du site de Decarache - scientifique figure on researchgate. available from: https://www.researchgate.net/figure/structure-de-lillite-modifie-dapres-caner2011_fig2_337780698 [accessed 13 apr, 2023]

- [11] M. R. Bou chicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques decéramiques 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, *Thermochemical-Acta*, 523(2011) 1-14.
- [13] A. Zhang, L. Pan, H. Zhang et al., Effects of acid treatment on the physicochemical and pore characteristics of halloysite. *colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 396 (2012) 182-188.
- [14] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, et al., Halloysite clay minerals—a review. *Clay Minerals*, 40 (2005) 383-426.
- [15] T. Itagaki, Y. Komori, K. Sugahara, J. Kuroda, *Mater chem.* 11 (2001) 3291–3295.
- [16] R. L. Frost, E. Horváth, J. Makó, T. Kristóf, J. Cseh, *Colloid interface sci.* 265 (2003) 386–395.
- [17] J. J. Tunney, C. Detellier, *Chem. mater.*, 5 (1993) 747–748.
- [18] S. Letaief, T. A. Elbokl, C. Detellier, *J. Colloid interface sci.*, 302 (2006) 254–258.
- [19] K. Mehdi, S. Bendenia, G. L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chem. Pap.*, 73 (2019) 131–139.
- [20] D. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects *Appl. Clay Sci.*, 112–113 (2015), pp. 75-93
<https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
View in Scopus Google Scholar.
- [21] M. Fahimizadeh, L.W. Wong, Z. Baifa, S. Sadjadi, S.A.B. Auckloo, K. Palaniandy, P. P. asbakhsh, J. B. L. Tan, R. K. R. Singh, P. Yuan Halloysite clay nanotubes: Innovative applications by smart systems *Appl. Clay Sci.*, 251 (2024), p. 107319
<https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2024.107319>
View in Scopus Google Scholar.

[22] M. Massaro, R. Noto, S. Riela Halloysite nanotubes: smart nanomaterials in catalysis *Catalysts*, 12 (2022), p. 149 <https://dx.doi.org/10.3390/catal12020149> View at publisher Crossref View in Scopus Google Scholar.

[23] A. Y. Sidorenko, A. V. Kravtsova, A. Aho, I. Heinmaa, J. Warna, H. Pazniak, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, D. Y. Murzin, V. E. Agabekov Highly selective Prins reaction over acid-modified halloysite nanotubes for synthesis of isopulegol-derived 2H-chromene compounds *J. Catal.*, 374 (2019), pp. 360-377

<https://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2019.05.009>

View in Scopus Google Scholar.

[24] A. Y. Sidorenko, Y. M. Kurban, A. Aho, Z. V. Ihnatovich, T. F. Kuznetsova, I. Heinmaa, D. Y. Murzin, V. E. Agabekov Solvent-free synthesis of tetrahydropyran alcohols over acid-modified clays *Mol. Catal.*, 499 (2021),

p. 111306 <https://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2020.111306> View in Scopus Google Scholar.

[25] A. Y. Sidorenko, A. V. Kravtsova, P. Mäki-Arvela, A. Aho, T. Sandberg, I. V. Il'ina, N. S. Li-Zhulanov, D. V. Korchagina, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, D. Y. Murzin, V. E. Agabekov Synthesis of isobenzofuran derivatives from renewable 2-carene over halloysite nanotubes *Mol. Catal.*, 490 (2020), p. 110974

<https://dx.doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110974>

View in Scopus Google Scholar.

[26] Y. Sidorenko, Y. M. Kurban, A. V. Kravtsova, I. V. Il'ina, N. S. Li-Zhulanov, D. V. Korchagina, J. E. Sánchez-Velandia, A. Aho, K. P. Volcho, N. F. Salakhutdinov, D. Y. Murzin, V. E. Agabekov Clays catalyzed cascade Prins and Prins-Friedel-Crafts reactions for synthesis of terpenoid-derived polycyclic compounds *Appl.*

Catal., A, 629 (2022), p. 118395

<https://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2021.118395>

View in Scopus Google Scholar .

[27] J. Yu, J. Mateos, M. Carraro Halloysite nanotubes as bimodal Lewis/Brønsted acid heterogeneous catalysts for the synthesis of heterocyclic compounds *Nanomaterials*,

13 (2023), p. 394<https://dx.doi.org/10.3390/nano13030394>[10.3390/nano1303039436770356](https://dx.doi.org/10.3390/nano1303039436770356)

Google Scholar.

[28] Y. Xiang, K. Zhao, S. Zhou, W. Zhao, Z. Zeng, X. Zhu, X. Liu Sulfonic acid covalently grafted halloysite nanotubes for highly efficient synthesis of biofuel 5-ethoxymethylfurfural Sustainable Energy Fuels,

6 (2022), pp. 2368-2376<https://dx.doi.org/10.1039/d2se00142j>[10.1039/D2SE00142J](https://dx.doi.org/10.1039/D2SE00142J)View at publisherCrossrefView in ScopusGoogle Scholar

[29] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, W. Yan, D. Liu, Z. Liu From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: effect of the temperature of intercalation Appl. Clay Sci., 83 (2013), pp. 68-76

<https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027>[10.1016/j.clay.2013.08.027](https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.08.027)View in Scopus Google Scholar.

[30] X. Li, D. Wang, Q. Liu, S. Komarneni A comparative study of synthetic tubular kaolinite nanoscrolls and natural halloysite nanotubes Appl. Clay Sci., 168 (2019), pp. 421-427 <https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.014> View at publisherCrossrefView in ScopusGoogle Scholar.

[31] Q. Liu, X. Li, H. Cheng Insight into the self-adaptive deformation of kaolinite layers into nanoscrolls Appl. Clay Sci., 124 (2016), pp. 175-182

<https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.015>[10.1016/j.clay.2016.02.015](https://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.015)View in Scopus Google Scholar.

[32] Download: Download high-res image (665KB).

Download: Download full-size image.

[33] S. Zhang, Q. Liu, Y. Yang, H. Zhang, J. Liu, S. Zeng, L. Sun An efficient method to prepare aluminosilicate nanoscrolls under mild conditions Chem. Commun., 57 (2021), pp. 789-792 <https://dx.doi.org/10.1039/D0CC07291E>[10.1039/D0CC07291E33355554](https://dx.doi.org/10.1039/D0CC07291E33355554)View at publisherCrossrefView in ScopusGoogle Scholar.

[34]H. Qu, S. He, H. Su Efficient preparation of kaolinite/methanol intercalation composite by using a Soxhlet extractor Sci. Rep., 9 (1) (2019), pp. 1-8

<https://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-44806-y>[10.1038/s41598-018-37186-230626917](https://doi.org/10.1038/s41598-018-37186-230626917)

View at publisherCrossrefGoogle Scholar.

[35]Lagaly et al.,2013

[36]Dj. Belkharchouche, Adsorption du bore par les alumines modifiées, Mémoire de magister, Université Mentouri – Constantine, (2010).

[37] Sujeet Dutta, Adsorption and imbibition of binary liquids in nanoporous solids, These de doctorat, UNIVERSITÉ DE RENNES 1, 2016.

[38] Mme Nordine Narimane, Etude expérimentale du potentiel d'adsorption de polluants métalliques sur la sciure de bois brute et modifiée. Analyse cinétique et thermodynamique, These de doctorat, Université Djillali Liabes Faculté des sciences exactes Sidi bel abbès, 2018.

[39] X. Hu . Surface infrared spectroscopy: Physisorption, chemisorption and long-range coadsorbate interactions. The University of Wisconsin-Milwaukee(2004).

[40] S.Colombani-Bosinco . Elimination du chrome hexa valent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux, Thèse de Doctorat en chimie microbiol. Eau, Université de Pau et des pays de l'Adour(1997).

[41] N.Senesi et Y.Chen . Interactions of toxic organic chemicals with humic substances. In Toxic organic chemicals in porous media (pp. 37-90). Springer, Berlin, Heidelberg(1989).
https://doi.org/10.1007/978-3-642-74468-6_3

[42] H.G.Karge et J. Weitkamp Adsorption and diffusion, Volume 7, Molecular Sieves ISSN 1436-8269 (2008) .
Springer-Verlag Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-73966-1>.

[43] E. Koller. Aide-mémoire de génie chimique, 2ème édition, Edition Dunod, Paris, France, pp530 (2005).

[44] M.A.Ferro-Garcia , J.Rivera-Utrilla , I.Bautista-Toledo et C.Moreno-Castilla (1998). Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr (III) ions. Langmuir, 14(7), 1880-1886.<https://doi.org/10.1021/la970565h>.

- [45] C.H. Giles , A.P.D'Silva et I.A. Easton (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 766-778. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90253-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90253-7)
- [46] Schubert G. E., Sinner E. et Otten G. (1971). Resistenz des Nierengewebes gegen Dichromatschäden nach Folsäureinjektion. *Virchows Archiv A*, 353(3), 207-220. <https://doi.org/10.1007/bf00545730>.
- [47] 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.
- [48] 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,
- [49] 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.
- [50] 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.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] 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.
- [54] 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.

- [55] J. Lehmann, J. Gaunt, M. Rondon, Bio-char sequestration in terrestrial ecosystems—a review, *Mitig. Adapt. Strateg. Glob. Change*, 11 (2) (2006) 403–427.
- [56] F. Bergaya, G. Lagaly, General introduction: clays, clay minerals, and clay science, *Dev. Clay Sci.*, 1 (2006) 1–18.
- [57] 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.
- [58] R. O. Ebewele. *Polymer Science and Technology*, 1st ed., CRC Press, Florida, USA, 2000.
- [59] H. P. Hentze, M. Antonietti, Porous polymers and resins for biotechnological and Biomedical applications, *Rev. Mol. Biotechnol.*, 90 (1) (2002) 27–53.
- [60] O. A. A. Eletta, A. G. Adeniyi, M. M. Magaji, J. O. Ighalo, A mini-review on the application Of alumina nano-particles for water treatment, in: *Proceedings of the FUYOYE Science Conference*, Oye-ekiti, Nigeria, (2019) 4–8.
- [61] 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.
- [62] 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,
- [63] 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,
- [64] Guechi El-Khamssa, Enlèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût, Thèse De Doctorat, Université Badji Mokhtar - Annaba, 2013.
- [65] D. N., D. Salari et k. A.R, *Photochem, phtpbiol chemistry*, 2003, p. 157.
- [66] M. DORE, *chimie des oxydants et traitement des eaux*, Paris, 1989.
- [67] G. SIMONT, *Guides des techniques de l'ennoblissement textile*, Industrie textile, 1982.
- [68] J. Swamy, « The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus *trametes versicolor* » Thèse dee doctorat de l'université de Kingston, Ontario, Canada

March 1998.

[69] G.E.Zawlotzki. , « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par Procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques » Thèse de doctorat de l'université de Marne-La-Vallée, 2004.

[70] H. Benmanour, O.Boughzala, D.Dridi, D.Barillier, L.Chekir6Ghedira, R.Masrati, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau CRIBLAGE de la toxicité ET des méthodes de traitement » Revue des sciences de l'eau ; 24 : 209- 238, 2011.

[71] S.Mandal, S.Natarajan., « Adsorption and catalytic degradation of organic dyes in water using ZNO/ZN_xFe_{3-x}O₄ mixed oxides » Journal of Environnement Cemistry Engineering 3: 1185-1193, 2015.

[72] N.J.Willmott. , J.T.Gutherie. , G.Nelson, JSDC 114 : 38-41, 1998.

[73] O.Kebbiche, « Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques Colorants » Mémoire Magister de l'université Mentouri de Constantine, 1996. [75] Manahan. S. E, « Environmental chemistry » Lewis Publisher, 6 s.l, 1994.

[74] S.E.Manahan. , « Environmental chemistry » Lewis Publisher, 6 s.l, 1994.

[75] P.Cooper, « Colour in dyestuff effluent» The society of dyers and colourists, Oxford, Aden Press, 1995.

[76] R.Ganesh, « Fate of azo dye in sludges» Virginia polytechnic institute and state university: s. n p19, 1992.

[77] C.Mills, R.J.Bull. , K.P.Cantor, « Maladie chronique au Canada » Rapport d'un Groupe d'expert, p 3, 1998.

[78] Journal Officiel de la République Algérienne réglementant les rejets d'effluents Liquides industriels, Décret exécutif n °06-141 du 19 Avril 2006.

[79] Unal Gecgel, Gulce Ozcan, et G.C.G., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from pee Shells (Pisum sativum), J. Chem., 1–9 (2013)

[80] AL-Aoh H. a, Yahya R., Jamil Maah M. and Radzi Bin Abas M., Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies, Desalin. Water Treat., 1–13 (2013)

- [81] Fiche technique, FAM 8.801 (MATERIEL D'ABATTOIR.MARQUAGE) - BLEU_METHYLENE, fiche N°1165, 2019.
- [82] Unal Gecgel, Gulce Ozcan, et G.C.G., Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from pee Shells (*Pisum sativum*), *J. Chem.*, 1–9 (2013).
- [83] H.a.AL-Aoh , R.Yahya , M.Jamil Maah et M.Radzi Bin Abas , Adsorption of methylene blue on activated carbon fiber prepared from coconut husk: isotherm, kinetics and thermodynamics studies, *Desalin. Water Treat.*, 1–13 (2013).
- [84] R.R.Krishni, K.Y.Foo et B.H Hameed , Desalination and Water Treatment Adsorption of methylene blue onto papaya leaves : comparison of linear and nonlinear isotherm analysis, *Desalin. Water Treat.*, 37–41 (2013).
- [85] Y.c.Wong, M.S.R.Senan et N.A. Atiqah, Removal of Methylene Blue and Malachite Green Dye Using Different Form of Coconut Fibre as Absorbent, *J. Basic Appl. Sci.*, 9, 172–177 (2013).
- [86] L. Boumehdi Toumi , L.Hamdi , Z. Salem et K. Allia , Batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions by untreated Alfa grass, *Desalin. Water Treat.*, 1–12 (2013).
- [87] H.Patel and R.T.Vashi ., A comparison study of removal of methylene blue dye by adsorption on Neem leaf powder (NLP) and activated NLP, *J. Environ. Eng. Landsc. Manag.*, 21, 36–41 (2013).
- [88] M.Khodaie , N.Ghasemi , B.Moradi and M.Rahimi , Removal of Methylene Blue from Wastewater by Adsorption onto ZnCl₂ Activated Corn Husk Carbon Equilibrium Studies, *Hindawi Publ. Corp. J. Chem.*, 6 (2013).
- [89] M.K.S. Saidutta, M.B. Murty, V.R.C. and V, K. S. Adsorption of basic Dye from Aqueous Solution using HCl Treated Saw Dust (*Lagerstroemia microcarpa*): Kinetic, Modeling of Equilibrium, *Int. Res. J. Environ. Sci.*, 2, 6–16 (2013).
- [90] E.Khoo , S.Ong , Y. et Ha s.Hung , Removal of basic dyes from aqueous solution using sugarcane bagasse : optimization by Plackett – Burman and Response Surface Methodology, *Desalin. Water Treat.*, 1–11 (2013).
- [91] R.Lakshmipathy and N.C.Sarada, Adsorptive removal of basic cationic dyes from aqueous solution by chemically protonated watermelon (*Citrullus lanatus*) rind biomass, *Desalin. Water Treat.*, 1–10 (2013).

- [92] L.B.L et al .Lim, *Artocarpus odoratissimus* skin as a potential low-cost biosorbent for the removal of methylene blue and methyl violet 2B, *Desalin. Water Treat.*, 1–12 (2013).
- [93] E.Khoo, S. Ong , Y. Hung and S.Ha , Removal of basic dyes from aqueous solution using sugarcane bagasse: optimization by Plackett – Burman and Response Surface Methodology, *Desalin. Water Treat.*, 51, 37–41 (2013).
- [94] L.Kong, L. Gong and Wang, J. Removal of methylene blue from wastewater using fallen leaves as an adsorbent, *Desalin. Water Treat.* 1–12 (2013)
- [95] G. Cheng et al. Adsorption of methylene blue by residue biochar from copyrolysis of dewatered sewage sludge and pine sawdust, *Desalin. Water Treat.*, 51, 37–41 (2013).

***INTERCALATION DE L'HALLOÏSITE
ET APPLICATION À L'ADSORPTION
D'UN COLORANT CATIONIQUE***

CHAPITRE II. INTERCALATION DE L'HALLOYSITE ET APPLICATION A L'ADSORPTION D'UN COLORANT CATIONIQUE

II.1. INTRODUCTION

L'étude menée a pour objectif d'évaluer la capacité d'une halloysite (H), modifiée par intercalation d'un agent organoazoté, à adsorber le bleu de méthylène en solution aqueuse. Plusieurs paramètres ont été examinés afin d'optimiser le processus d'adsorption, notamment le pH, la température, le temps de contact, la concentration initiale de la solution, ainsi que les aspects thermodynamiques, la désorption et la régénération de l'adsorbant.

II.2. MATERIAUX

II.2.1. Halloysite brute

On a utilisé l'halloysite extraite du gisement de Djebel Debbagh qui se situe à 35 Km au Nord-Ouest de la ville de Guelma et à 8 Km au Nord de la ville de Hammam Debbagh[1].

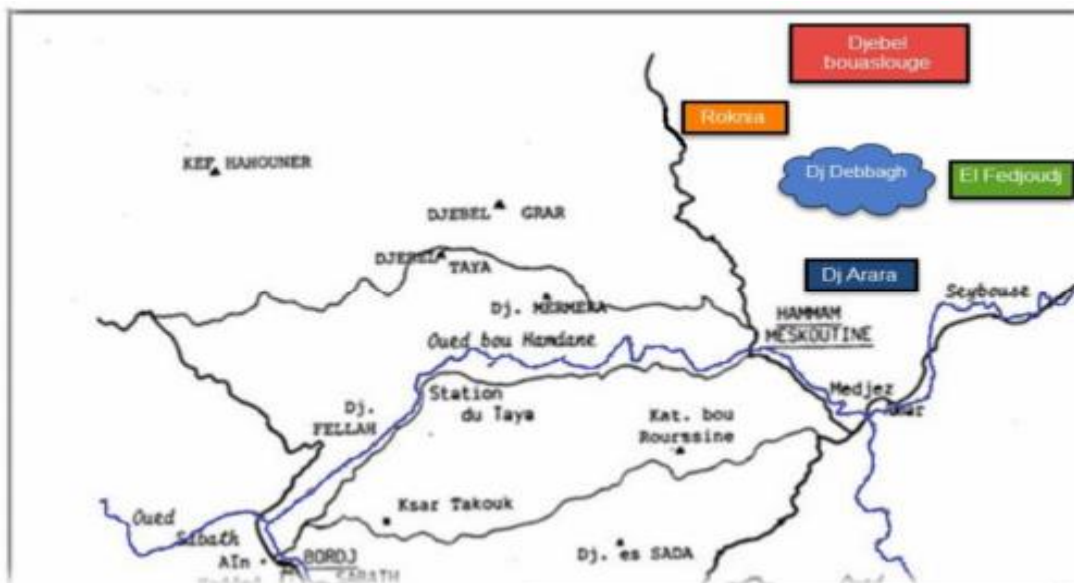


Figure II.1. Carte de situation géographique de Djebel Debbagh. (Extrait modifié depuis La carte de Jean Claude LAHONDERE 1987)

La composition chimique (tableau II.1) et les propriétés de l'halloysite telles que définies dans la littérature (tableau II.2) [2] sont rapportées et présentées dans les deux tableaux suivants.

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

Tableau II.1. Composition chimique de l'halloysite du gisement de Djebel Debbagh.

Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	SO ₃ (%)	CaO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	MnO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)
37,4	40,1	1,72	0,41	0,3	1,88	0,14	0,04

Tableau II.2. Principales caractéristiques de l'halloysite de Djebel Debbagh.

Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre (nm)	Longueur (µm)
54	10-100	0,1-1

II.3. MODE OPERATOIRE DE L'INTERCALATION

Un échantillon de DD3 brut, constitué essentiellement d'halloysite (H) a été prétraité par H₂SO₄ à 0,5M et ensuite intercalé par l'aniline de la formule chimique C₆H₅NH₂. C'est un agent Amines aromatiques avec une masse molaire de 93,13 g/mol. Les conditions d'intercalation sont présentées dans le tableau II.3

Tableau II.3. Les conditions d'intercalation.

Echantillon	Modification	Masse Halloysite (g)	Agent intercalent	Volume de la solution (ml)	Temps de contact (jours)
H-0.5A	4g de H	4	Aniline	40	14

Préparation de la solution d'aniline :

On pèse une masse 11.17 g d'aniline qu'on dissout dans un 1 litre de solution. Autrement

$$\text{dit : } 11,17g \rightarrow 1000 \text{ ml} \implies m = \frac{11,17 \cdot 100}{100} = 1,117g$$

Aussi pour préparer 100 ml :

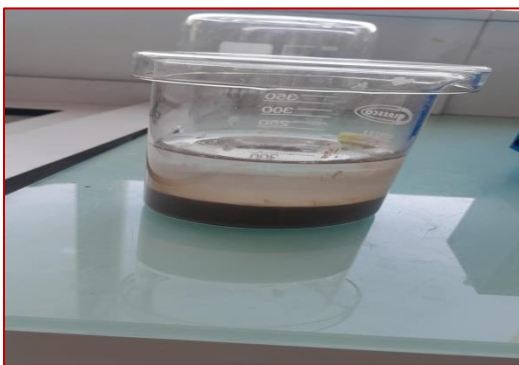
$$\rho = \frac{m}{v} \Rightarrow v = \frac{m}{\rho}, \text{ Avec } v = 1,1ml$$

Le volume de 1,1 ml d'aniline est

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

L'halloysite DD3 a été prétraité par lixiviation à l'acide : le matériau de départ a été mélangé avec une solution de H_2SO_4 de 0,5 M concentrations, dans un rapport solide/solution de 1/25 (masse/volume).

Une quantité de 4 g de H prétraité a été mélangée avec un volume adéquat d'aniline. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide et le solide résultant séché dans une étuve à 80 °C, pendant une nuit. L'halloysite intercalée par A est nommée H-0.5A dans la suite du manuscrit.

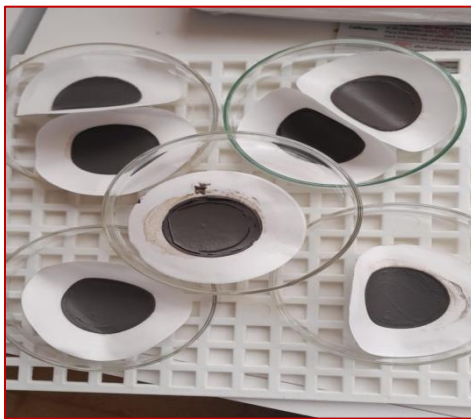


1/ Matériau récupéré après les 14 jours

+ 1 jour de décantation



2/Filtration sous vide.



3/Matériau récupère après filtration.



4/Solide séché dans l'étuve à 80°C



5/Halloysite broyé.

6/Halloysite intercalée poudre.

II.4. CARACTERISATION PAR DRX

Les diffractogrammes ont été obtenus en utilisant un diffractomètre de type D8 Bruker Advance dont les caractéristiques sont : radiation $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 0.1541 \text{ nm}$), intensité 40 mA et voltage 40 kV. Les données ont été enregistrées dans l'intervalle 2θ de $10\text{--}60^\circ$. Les diffractogrammes des halloysites brute et intercalée sont présentés sur la figure II.2.

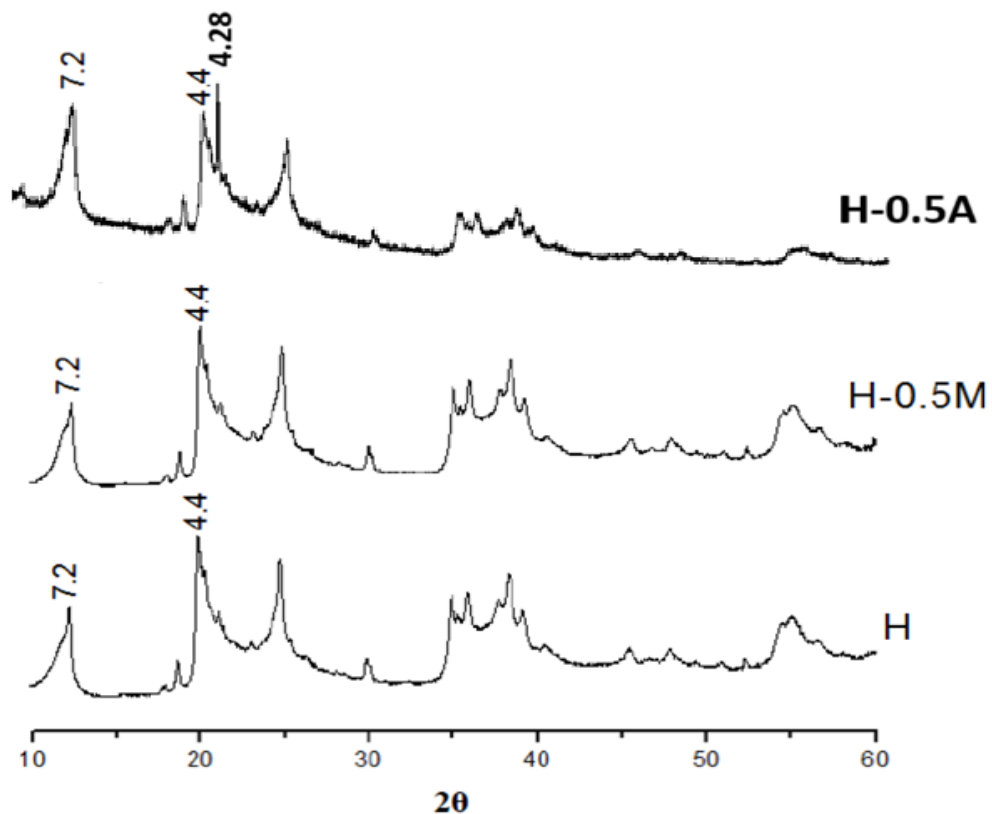


Figure II.2. Diffractogrammes de H, H-0.5M et H-0.5A.

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

Le diffractogramme de l'échantillon non modifié, H, montre une première réflexion basale, d001, à 7,2 Å ($2\theta = 12,3^\circ$), correspondant au plan (001) de l'halloysite. Une caractéristique des halloysites à morphologie tubulaire est la présence d'une intense réflexion non basale à $\sim 4,4$ Å [3]. Le diagramme de H met en évidence un pic intense à $19,9^\circ$ correspondant à d020/110, à 4,4 Å, ce qui indique que l'halloysite utilisée est tubulaire. Après attaque acide, le pic d001 persiste pour H-0.5M. Ceci montre que les échantillons lixivés par H₂SO₄ à 0,5M conservent leur structure, malgré que l'intensité de leur réflexion (001) ait légèrement diminué. La réflexion (020/110) à 4,4 Å est présente pour tous les échantillons, suggérant que la morphologie tubulaire est préservée.

L'échantillon H-0.5A présente un maintien des pics caractéristiques de l'halloysite, notamment ceux à $2\theta = 12,1^\circ$ (plan basal 001, $d = 7,3$ Å) et à $2\theta = 19,9^\circ$ (plans 020/110, $d = 4,4$ Å), qui indique que la structure cristalline de l'halloysite est préservée après l'intercalation de l'aniline. En effet, l'apparition d'un nouveau pic intense à $2\theta = 20,77^\circ$ (correspondant à une distance interréticulaire d'environ 4,277 Å) dans le spectre DRX, représente l'unique modification entre les matériaux avant et après intercalation. Cela suggère la formation d'une nouvelle phase cristalline ou d'un arrangement périodique induit par l'aniline, tout en conservant la structure cristalline de l'halloysite. Aucune expansion ne touche le plan 001, l'aniline n'a pas pénétré l'espace interfoliaire de l'halloysite. Ceci indique que l'intercalation de l'aniline sur l'halloysite peut se produire que sur les surfaces externes ou internes du tube [4].

II.5. ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE

II.5.1. Mode opératoire

Pour chaque essai d'adsorption 20 mg de matériau ont été combinés avec 20 ml de solution de bleu de méthylène à la concentration désirée sur un agitateur à la température 25 °C, ou à une température différente selon l'étude réalisée.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

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

Où : C_i : concentration initiale de BM (mg/l) ; C_e : concentration à l'équilibre de BM (mg/l)

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

V: volume de la solution (L) ;M: quantité d'adsorbant (g)

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) ; C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Les conditions prises en considération, au cours des expériences, ont été représentées dans le tableau II.4.

Tableau II.4. Conditions considérées durant l'adsorption de BM

1/ph				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	PH de la solution	Température (°c)
120	200	1	2 4 6 8 10 12	25
2/Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	PH de la solution	Température (°c)
10 15 30 60 120	200	1	6	25 55

3/Isotherme				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	50 75 100 200 300 400	1	6	25 40 55

II.5.2. Spectrophotométrie UV/VISIBLE

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [3] :

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.3})$$

Où :

A : l'absorbance ;

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$) ou spécifique ($l \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$) ;

l : chemin optique, longueur de la cuve d'échantillonnage (cm) ;

C : concentration de soluté à analyser dans la solution (mol/L).

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique

ont été utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage [4].

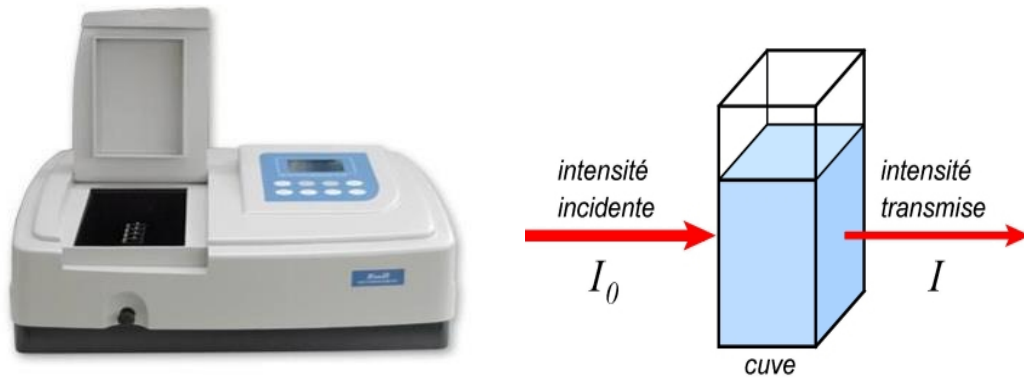


Figure II.2. Spectrophotomètre UV/VISIBLE.

II.5.3. Balayage

Le balayage représente la variation de l'absorbance en relation avec la longueur d'onde. Il est effectué pour identifier la longueur d'onde maximale (λ_{max}) qui correspond à une absorption maximale pour réaliser cela, un balayage de 400 à 800 nm a été effectué à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu.

Le tracé de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde révèle un pic d'adsorption situé approximativement à 668 nm. Elle est attribuée à une transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 668 nm, après l'adsorption de bleu de méthylène.

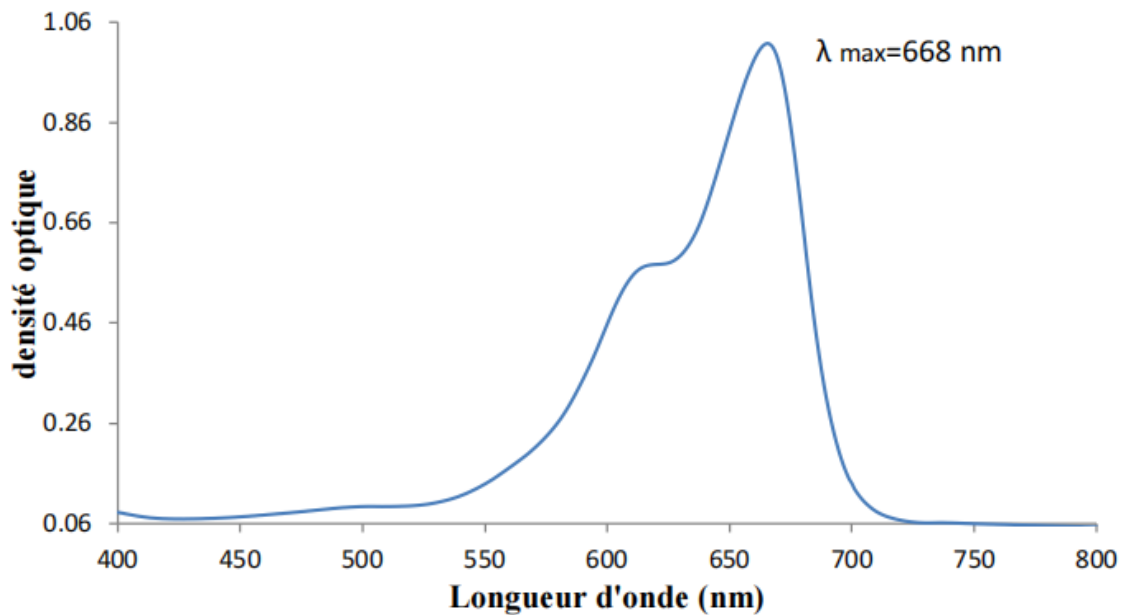


Figure II.3. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

II.5.4. Courbe d'étalonnage

Dans l'élaboration de la courbe d'étalonnage, une variation de concentration de 0,1 à 1 mg/l a été effectuée, car la densité optique présente une progression linéaire jusqu'à ce seuil (figure II.4), avec un coefficient de détermination, de 0,999

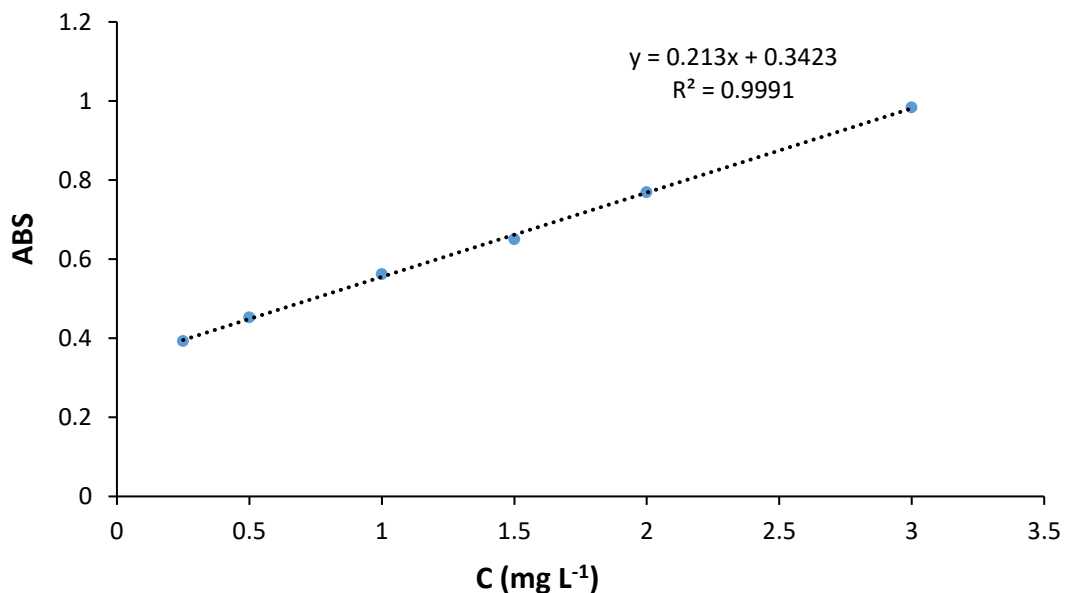


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène établie à 668 nm.

II.5.5. Effet de pH

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

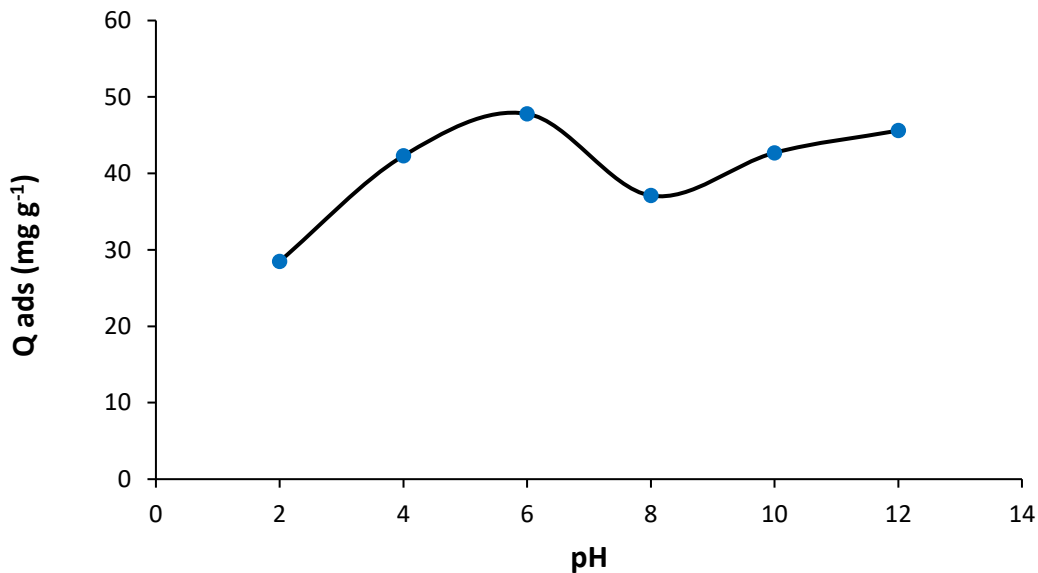


Figure II.5. Effet de pH de bleu de méthylène sur H et H-0.5A

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 où 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 [5]. 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 [6]. Par conséquent, une nouvelle attraction électrostatique se crée à l'intérieur du lumen de l'halloysite augmentant la quantité adsorbée.

II.5.6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit l'évolution de la concentration de l'adsorbat dans une solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant [7]. Sa compréhension revêt une importance pratique majeure pour optimiser l'utilisation d'un adsorbant, ainsi que pour identifier les paramètres à ajuster en vue de concevoir ou d'améliorer un matériau possédant une cinétique d'adsorption rapide [8]. L'étude de cette cinétique permet également d'obtenir des informations précieuses sur le mécanisme d'adsorption et les modes de transfert des solutés depuis la phase liquide jusqu'à l'intérieur des particules de l'adsorbant. La vitesse d'adsorption dépend de plusieurs facteurs, notamment de la nature chimique et physique de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que des conditions opératoires telles que la vitesse d'agitation du milieu [9]. Les figures II.7 et II.8 montrent la cinétique.

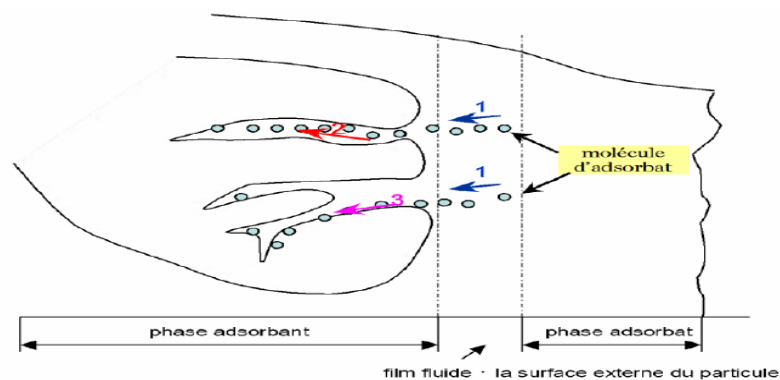


Figure II.6. Cinétique d'adsorption

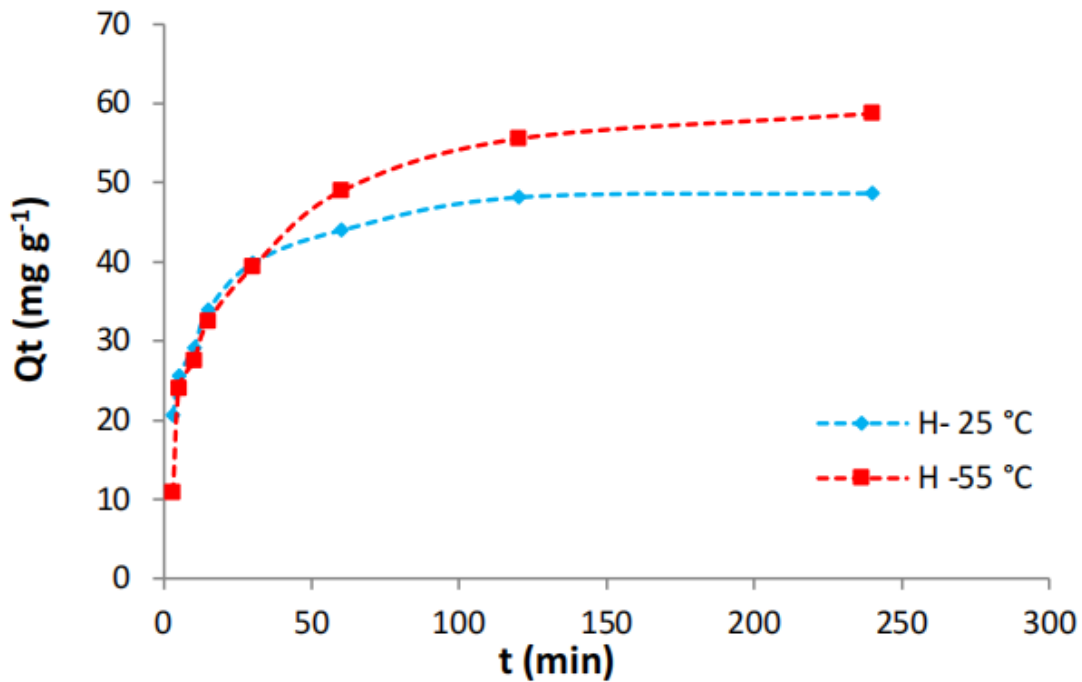


Figure II.7. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H à pH=6.

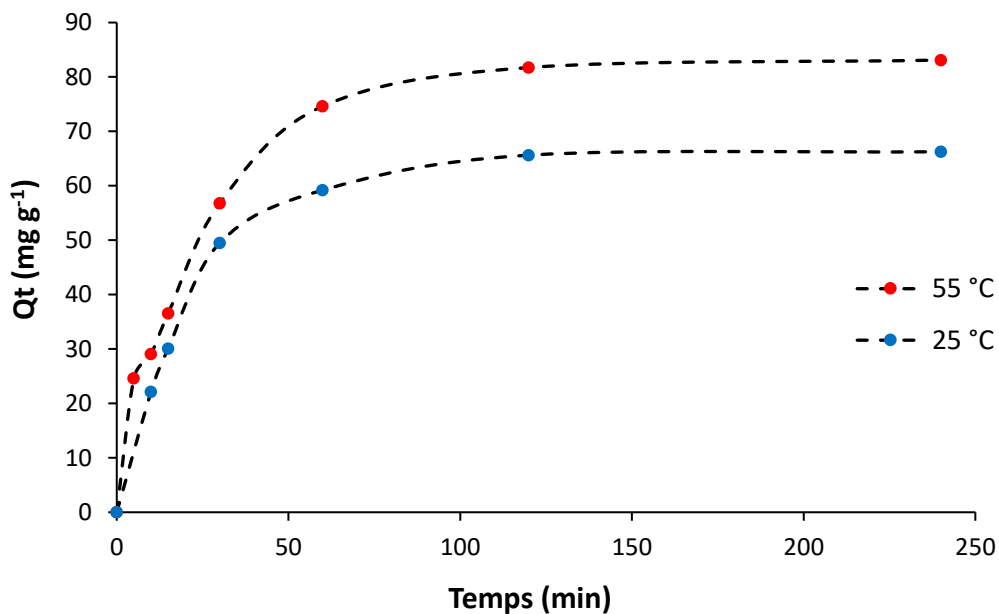


Figure II.8. Cinétique d'adsorption de bleu de méthylène par H-0.5A pH=6.

L'adsorption de bleu de méthylène est rapide au cours des 30 premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact : Au-delà, la variation n'est plus significative. Un temps d'équilibre de 120 minutes a

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

été trouvé pour différents systèmes, tels que chloramphenicol–halloysitelixiviée [10], Ciprofloxacine–Halloysite intercalée par Acide phénylphosphonique [11] et rouge Congo–halloysite modifiée [12]. Pour H-0.5A, la capacité d'adsorption en fonction de la température évolue ainsi: $Adsorption_{T=55} > Adsorption_{T=25}$.

II.5.6.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Afin de mieux comprendre le mécanisme du processus d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés dans la littérature, notamment le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-deuxième ordre, ainsi que le modèle de diffusion intra-particulaire. Parmi ces modèles, les deux premiers sont les plus couramment étudiés pour modéliser la cinétique d'adsorption et permettre l'estimation de paramètres cinétiques importants tels que la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre [13,14,15].

II.5.6.1.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation cinétique de pseudo-premier ordre, également connue sous le nom d'équation de Lagergren[16], repose sur l'hypothèse que le taux d'adsorption d'un soluté au cours du temps est proportionnel à la différence entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant donné. Cette relation peut s'exprimer mathématiquement comme suit :

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t) \text{ (II.4)}$$

Où

$Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.4 peut être intégrée comme suit : (II.5)

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1 \cdot t / 2,303)$$

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).

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle du pseudo-premier ordre, la représentation graphique de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps donne une droite dont la pente est égale à $-k_1$. Les paramètres obtenus par linéarisation sont présentés dans le tableau II.5.

Tableau II.5. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de BM.

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre					
		$Q_{\text{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$Q_{\text{ecal}}(\text{mg g}^{-1})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	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- 0.5A	25	83,10	74,50	0,033	0,996	21,1	$y = -0,0339x + 4,3109$
	55	66,25	63,29	0,038	0,996	7,0	$y = -0,0384x + 4,1478$

Nous constatons que ce modèle n'est pas applicable, en raison d'un écart significatif entre les quantités adsorbées expérimentales (Q_{exp}) et celles calculées (Q_{ecal}). De plus, les valeurs élevées des erreurs relatives confirment également l'inadéquation de ce modèle.

II.5.6.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation [17] :

$$dQ_t / dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.6})$$

En considérant que $Q_t = 0$ à $t = 0$ et par intégration de l'équation II.6, on obtient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.7})$$

Où :

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

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.8})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de $\frac{t}{Q_t}$ en fonction de t (Figure II.9). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.6.

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

Tableau II.6. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de BM.

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre					
		Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	k ₂ (min ⁻¹)	R ₂	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	48,13	50	0,0032	0,999	3,9	y =0,02+0,1255
	55	55,54	61,73	0,0012	0,998	11,2	y=0,0162x+0,2161
H-0.5A	25	83,10	90,09	0,0006	0,997	8,5	y=0,0111x+0,1872
	55	66,25	71,94	0,0008	0,997	8,3	y=0,0139x+0,237

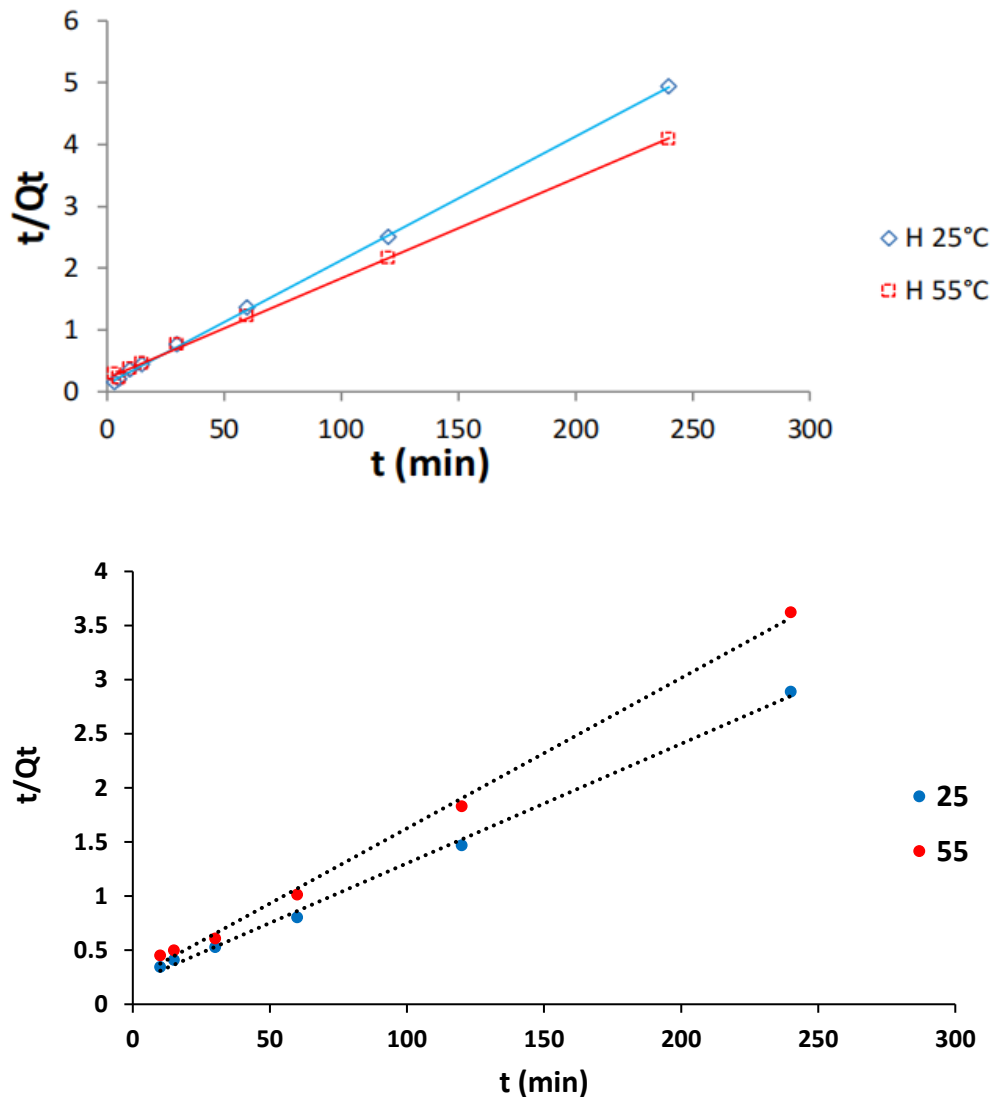


Figure II.9. Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H et H-0.5A pour différentes températures.

Les résultats obtenus indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène suit parfaitement le modèle du pseudo-second ordre. En effet, les coefficients de détermination (R^2) sont supérieurs à 0,99, et les quantités adsorbées, aussi bien expérimentales que théoriques, présentent une bonne concordance. De plus, les erreurs relatives moyennes sont faibles, ce qui confirme la validité du modèle. Ces observations suggèrent que le mécanisme d'adsorption est principalement contrôlé par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

II.5.6.1.3. Diffusion intra-particulaire :

L'adsorption d'un polluant sur un solide résulte généralement d'un processus combinant la diffusion en surface et à travers les pores. La cinétique de ce phénomène suit plusieurs étapes successives :

- Le transport dans la solution.
- La diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, appelée diffusion externe ou diffusion à travers la couche limite.
- La diffusion du polluant à l'intérieur des pores remplis de liquide, désignée comme diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.
- Enfin, l'adsorption ou la désorption sur la surface intérieure des sites.

Dans le modèle proposé par Weber et Morris [18], la quantité adsorbée est proportionnelle à la racine carrée du temps. Lorsque ce modèle correspond bien aux données expérimentales, cela indique que la diffusion des molécules de l'adsorbat à l'intérieur des pores de l'adsorbant constitue l'étape limitante du processus d'adsorption. Soit la formule :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} \cdot l \quad (\text{II.9})$$

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.

Tableau II.7. Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de BM.

Echantillon	Température (°C).	Diffusion intra-particulaire.				
		$Q_{e_{exp}}$ (mg g^{-1})	l (mg g^{-1})	k_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1/2}$)	R^2	Equation linéaire
H	25	48,13	27,963	1,9237	0,945	$y = 1,9237x + 27,963$
	55	55,54	21,157	3,2665	0,969	$y = 3,2665x + 21,157$
H-0.5A	25	83,10	0,733	9,697	0,981	$y = 9,697x + 0,7333$
	55	66,25	4,668	7,2999	0,918	$y = 7,2999x + 4,6688$

Le tableau II.7 indique que le modèle de diffusion intra-particulaire est applicable pour les adsorbants H et H-0.5A, comme en témoignent les valeurs relativement élevées du coefficient de corrélation R^2 . Toutefois, les valeurs non nulles de l'épaisseur de la couche limite ($L \neq 0$) suggèrent que la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme contrôlant l'adsorption du BM.

II.5.7. Isothermes

Les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène à 25, 40 et 55 °C, obtenues pour nos matériaux, sont illustrées dans les figures II.10 et II.11. Ces courbes représentent la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre, C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$). Un temps d'équilibre de 120 minutes a été retenu, conformément aux résultats de l'étude cinétique préalable.

Selon la classification de Giles et al. [19], les isothermes expérimentales obtenues s'apparentent globalement au type L (Langmuir), typique des solutions diluées. Ce type d'isotherme se caractérise par une pente décroissante à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, ce qui traduit une réduction progressive du nombre de sites d'adsorption disponibles, en raison du recouvrement progressif de la surface de l'adsorbant.

Dans l'intervalle de températures étudié, les isothermes révèlent un comportement similaire pour les matériaux H et H-0.5A. Pour tous deux, l'adsorption du bleu de méthylène augmente avec la température lorsque la concentration de la solution est élevée. Ainsi, la température favorise la fixation du colorant dans les solutions concentrées, ce qui suggère que des interactions complexes sont impliquées dans le processus d'adsorption.

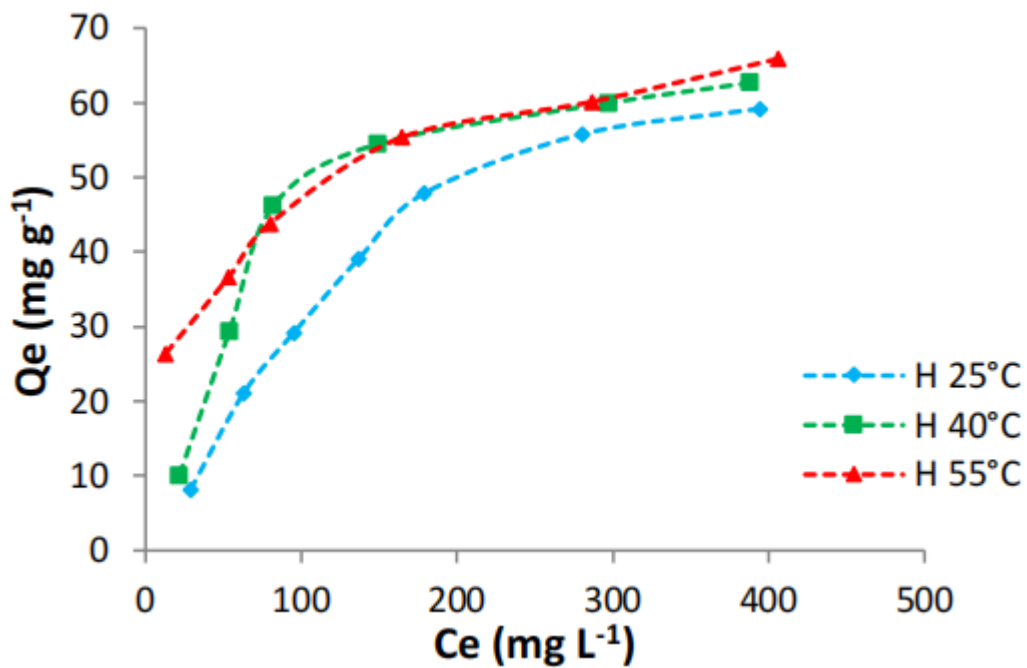


Figure II.10. Isothermes d'adsorption de BM par H.

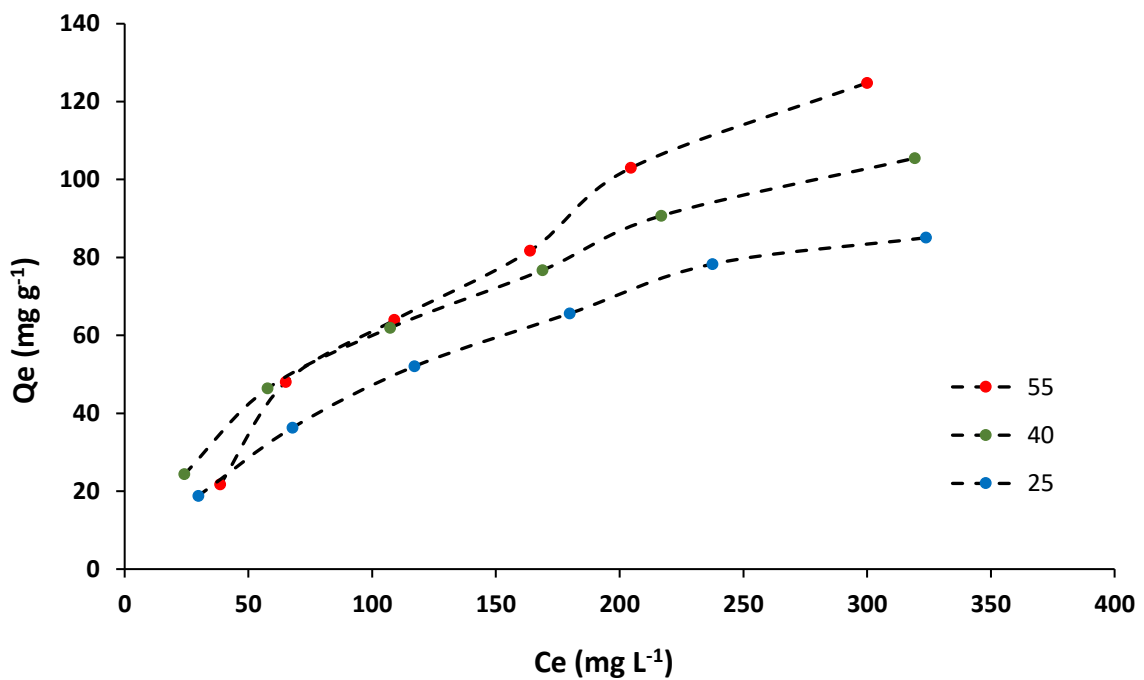


Figure II.11. Isothermes d'adsorption de BM par H-0.5A.

II.5.8. Affinité

L'affinité d'adsorption correspond à la quantité de bleu de méthylène retenue par les matériaux H et H-0.5A, à une température donnée, relativement à la concentration en solution à l'équilibre. Cette affinité, évaluée pour chacun des deux adsorbants à 55 °C, est représentée sur la figure II.12.

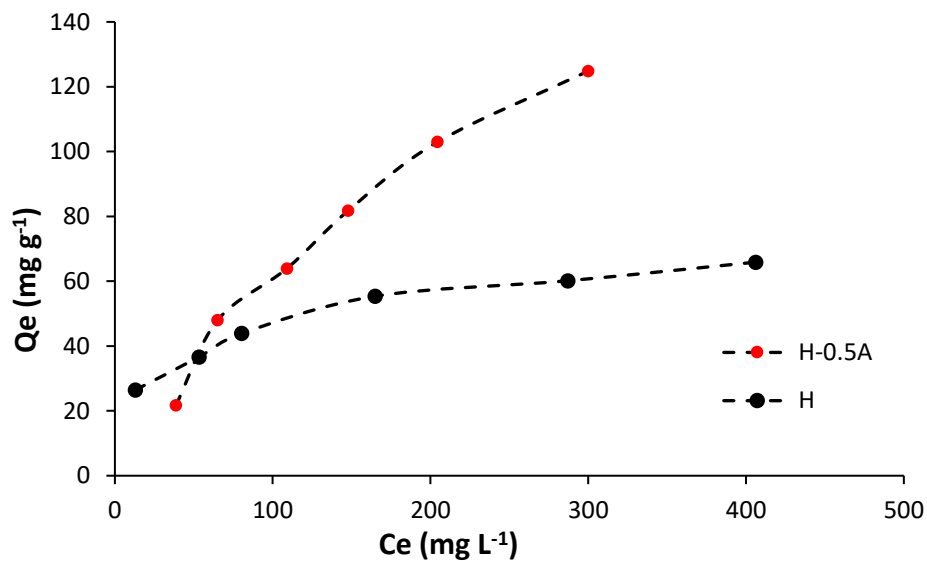


Figure II.12. Affinité de H et H-0.5A vis-à-vis de BM, à 55 °C

L'affinité de H-0.5A pour le bleu de méthylène est 1,9 fois supérieure à celle de H. Autrement dit, la fraction organique intercalée du matériau H-0.5A, contribue fortement à l'adsorption de BM.

II.5.9. Description des isothermes

II.5.9.1. Généralités :

L'ajustement des données expérimentales à l'aide de différentes équations d'isotherme constitue une étape cruciale dans l'analyse des phénomènes d'adsorption. L'utilisation de modèles empiriques ou théoriques permet de décrire l'équilibre d'adsorption et de simuler de manière efficace les systèmes dans des conditions pratiques. Parmi les modèles les plus fréquemment employés figurent ceux de Langmuir et de Freundlich, appréciés notamment pour leur facilité de linéarisation via la méthode des moindres carrés. Ces deux modèles classiques seront examinés dans le but de représenter et d'interpréter les isothermes obtenues expérimentalement.

La qualité de l'ajustement d'un modèle théorique aux données expérimentales est généralement évaluée à l'aide du coefficient de détermination (R^2) ainsi que de l'erreur relative moyenne (Erm). Cette dernière, exprimée en pourcentage, mesure la dispersion des erreurs fractionnaires sur l'ensemble de l'intervalle des quantités adsorbées. Elle est définie de

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

manière à minimiser l'écart relatif entre les valeurs expérimentales et théoriques. Elle est exprimée par la relation suivante :

$$\mathbf{Erm}(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_e - Q_{cal}}{Q_e} \right| \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$Erm(\%)$: Erreur relative moyenne.

n : nombre de points expérimentaux.

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

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

II.5.9.2. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple à appliquer dont l'équation est donnée par [20] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.11})$$

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

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

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

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

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

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e / Q_e = f(C_e)$ Une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1 / Q_m \cdot k_L$.

Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.6.

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

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

Echantillon	Température (°C)	Isotherme de Langmuir				
		Qm (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	0,01649	0,992	7,7	y = 0,0137x + 0,831
	55	70,92	0,0241	0,994	9,9	y = 0,0141x + 0,5855
H-0.5A	25	135,13	0,00541	0,996	1,0	y = 0,0074x + 1,3668
	40	144,92	0,00763	0,985	4,3	y = 0,0069x + 0,9037
	55	312,5	0,00222	0,765	7,3	y = 0,0032x + 1,4076

Les valeurs élevées du coefficient de détermination ($\geq 0,765$) indiquent que le modèle de Langmuir décrit de manière satisfaisante les isothermes d'adsorption expérimentales des matériaux H et H-0.5A. De plus, les erreurs relatives moyennes ($E_{rm} \leq 10\%$) confirment la fiabilité de l'ajustement. En conséquence, les données expérimentales ont été comparées aux prédictions théoriques du modèle de Langmuir (Figure II.12a,b), révélant une bonne concordance entre les isothermes expérimentales et celles calculées.

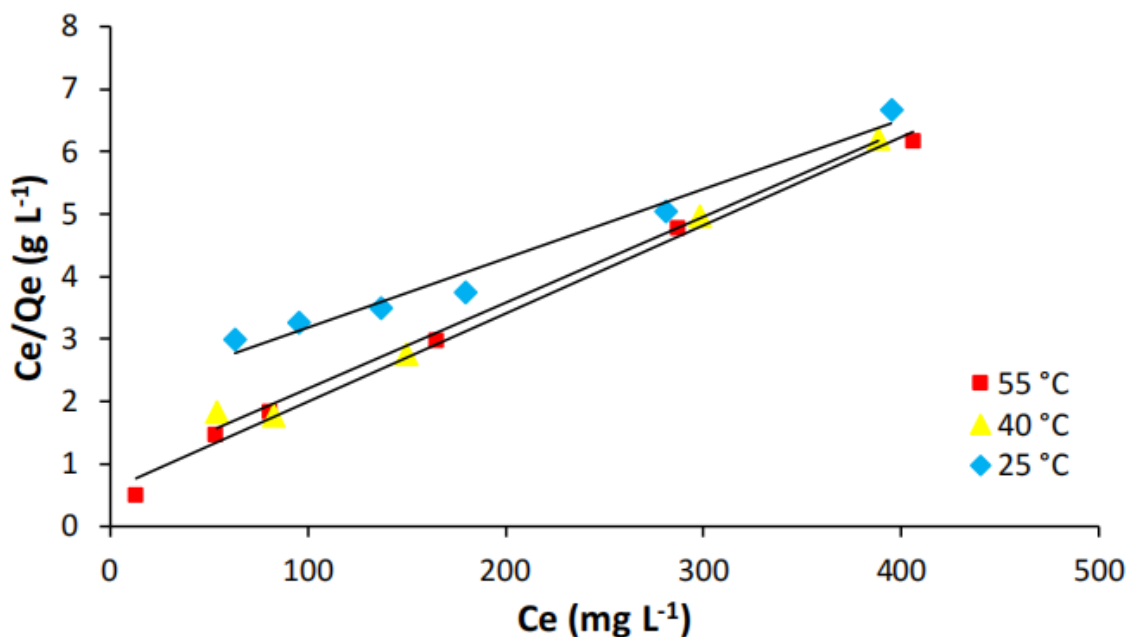


Figure II.12a. Isothermes de H selon les données expérimentales (...) et théoriques (□) d'après le modèle de Langmuir.

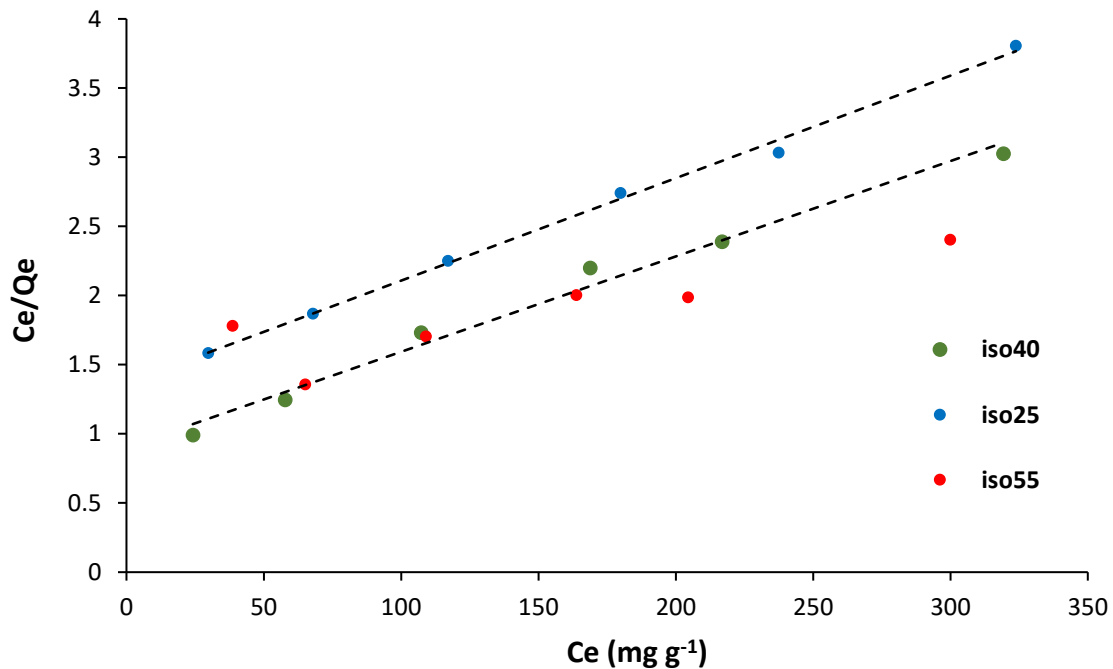


Figure II.12.b. Isothermes de H-0.5A selon les données expérimentales (...) et théoriques (___) D'après le modèle de Langmuir.

II.5.9.3. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich ne repose sur aucune base théorique. Toutefois, l'expérience a montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de micropolluants par différents solides. Le modèle de Freundlich est donné par [21] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.13})$$

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 supérieures à 1 ($n > 1$) indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs inférieures à 1 ($n < 1$) traduisent une adsorption moins efficace [22]. Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, la représentation graphique $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ donne une droite dont la pente est $1/n$ et l'ordonnée à l'origine correspond à $\ln(k_F)$

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

Les paramètres obtenus par cette linéarisation sont présentés dans le tableau II.9.

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

Echantillon	Température (°C)	Isotherme de Freundlich				
		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-0.5A	25	2,29	0,64	0,985	5,6	$y = 0,6413x + 0,8308$
	40	4,37	0,56	0,988	4,3	$y = 0,5606x + 1,4763$
	55	1,33	0,81	0,958	9,5	$y = 0,8119x + 0,2855$

Nous remarquons que, concernant le matériau H-0.5A, les valeurs de R^2 du modèle de Freundlich sont supérieures à 0,958 et que les erreurs relatives sont inférieures à 10 %, ce qui indique que ce modèle est applicable.

II.6. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre de Gibbs (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) permettent d'évaluer la spontanéité d'un processus d'adsorption. En général, l'adsorption s'accompagne d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$), soit endothermique ($\Delta H > 0$). La variation d'enthalpie (ΔH) constitue un critère essentiel pour distinguer la chimisorption de la physisorption [23,24].

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln K_d = (-\Delta H^0 / R \cdot T) + (\Delta S^0 / R) \quad (\text{II.14})$$

Où : k_d : Coefficient de distribution

ΔH^0 : Enthalpie (Joule mol⁻¹)

ΔS^0 : Entropie (Joule mol⁻¹ K⁻¹)

T : Température absolue (K)

R : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹)

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

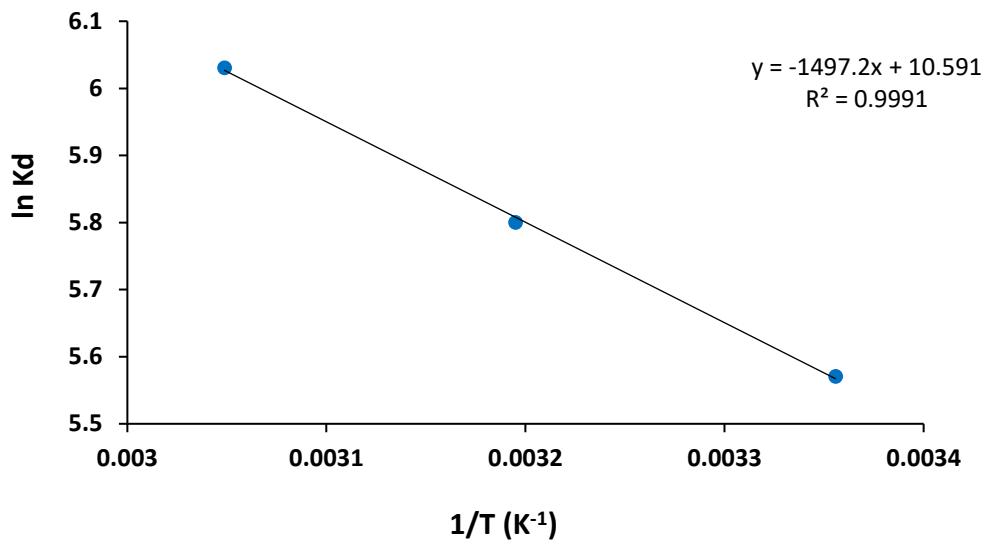


Figure II.13. Evolution de Ln K_d en fonction de $1/T$.

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

$$k_d = 1000 \cdot Q_e / C_e \quad (\text{II.15})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln k_d$ en fonction de $1/T$. 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° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.16})$$

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

Tableau II.10. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de BM par H et H-0.5A.

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	49,017	-12,44	-13,17	-13,91
H-0.5A	12,44	88,05	-13,79	-15,11	-16,43

L'adsorption du bleu de méthylène par les matériaux H et H-0.5A est un processus endothermique, comme l'indique la valeur positive de ΔH° , ce qui signifie que le système

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

nécessite un apport d'énergie pour favoriser l'adsorption. Toutefois, les faibles valeurs de ΔH° (inférieures à $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) [25] suggèrent qu'il s'agit d'une physisorption. Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus est spontané à toutes les températures étudiées. Plus ΔG° est négatif, plus l'adsorption est favorable. De plus, la diminution de ΔG° avec l'élévation de la température montre que l'augmentation de l'énergie thermique facilite l'adsorption du bleu de méthylène. Les valeurs positives de ΔS° traduisent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Ainsi, la combinaison $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$ et $\Delta G^\circ < 0$ confirme que l'adsorption est spontanée et favorisée à haute température.

II.7. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.11 compare la quantité maximale de bleu de méthylène adsorbée par l'halloysite intercalée H-0.5A par rapport à d'autres adsorbants.

Tableau II.11. Capacité d'adsorption de MB par différents adsorbants selon la bibliographie.

Adsorbants	Qm(mg g ⁻¹)	Références
Zéolite/NaOH	1,1	[26]
Biochar à partir de déchets municipaux	33,3	[27]
Kaolin	52,8	[28]
WO ₃ NPs	57,8	[29]
Diatomite	72,0	[30]
Huile de coque de thé	85,7	[31]
Zr (IV)-MOF	91,0	[32]
H-0.5A	148,8	Cette étude

Les résultats obtenus mettent en évidence l'excellente capacité d'adsorption de H-0.5A, nettement supérieure à celle observée pour d'autres matériaux couramment utilisés, tels que la diatomite, la zéolite, le biochar, le kaolin et la diatomite.

II.8. DESORPTION ET REGENERATION

Pour les expériences de désorption et régénération, nous avons considéré respectivement cinq éluant et cinq cycles d'adsorption/désorption. Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau II.12.

Tableau II.12. 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 Eau NaOH DMSO	6	25
2/ Régénération (H-0.5A)				
Temps de Contact (min)	Concentration de L'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	Nombre de Cycles	Température de désorption (°C)
120	400	Méthanol	1 2 3 4 5	25

II.8.1. Désorption de bleu de méthylène par différents solvants

Pour l'étude de la désorption du bleu de méthylène (BM), cinq éluant différents ont été utilisés. Dans chaque expérience d'adsorption, 20 mg de H-0.5A ont été mis en contact avec 20 ml d'une solution de BM à une concentration de 400 mg/L, ajustée à un pH de 6. L'ensemble a été agité dans un bain thermostaté à 55 °C. Après agitation, le solide a été séparé, séché, puis mis en contact avec l'éluant. La quantité de BM désorbé dans la solution a ensuite été déterminée par spectrophotométrie dans le domaine du visible.

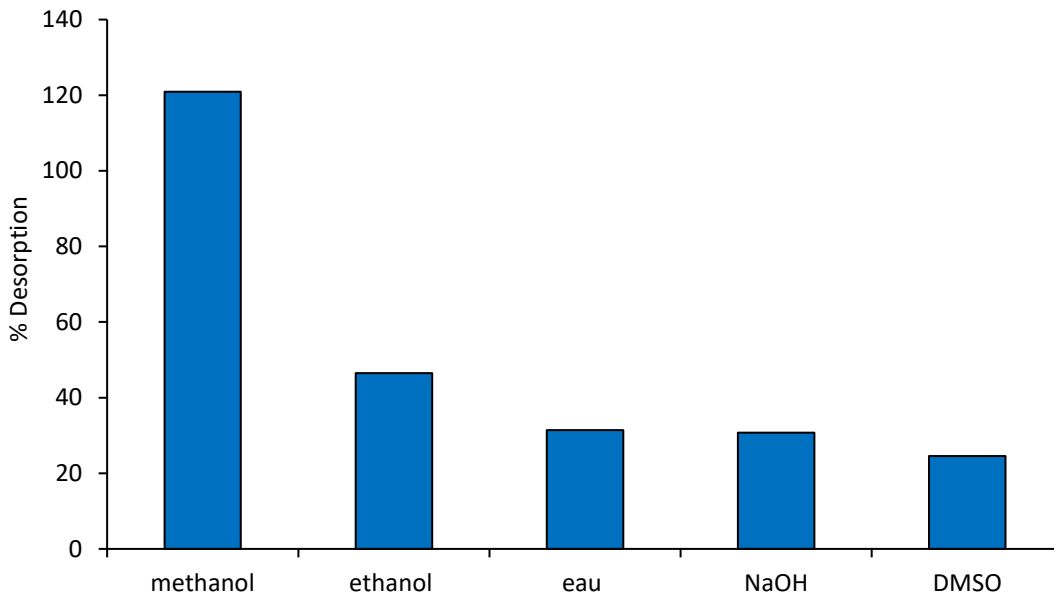


Figure II.14. Désorption de bleu de méthylène à partir de H-0.5A via différents éluant.

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

Le méthanol est une molécule polaire, soluble à la fois dans les milieux aqueux et organiques. Le taux de désorption des alcools mentionnés varie en fonction de leur polarité, de leur masse molaire et de leur encombrement stérique. Une diminution de la masse molaire favorise une meilleure performance de désorption [33].

II.8.2. Régénération par le méthanol

La régénération a été étudiée au cours de plusieurs cycles d'adsorption-désorption en utilisant le méthanol, identifié comme le meilleur éluant. Les résultats obtenus sont présentés à la figure II.15.

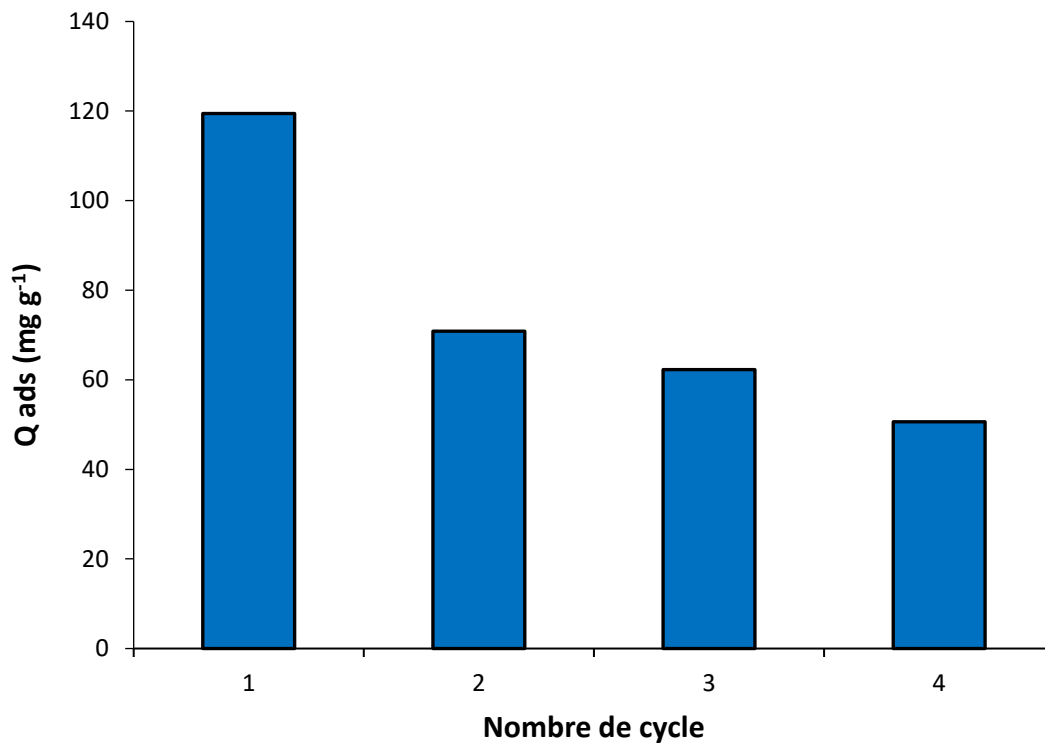


Figure II.15. Regeneration de H-0,5A vis-à-vis de bleu de méthylène par le méthanol, à 25°C.

L'étude a consisté à l'évaluation de quatre cycles d'adsorption– désorption. Durant tout le processus, la capacité d'adsorption a évolué au fur et à mesure du déroulement des cycles. Du premier au quatrième cycle, elle était respectivement de 119,47%, 70,86%, 62,25%, 50,61%. L'organohalloysite H-0.5A a ainsi perdu presque 40% de sa capacité d'adsorption initiale au deuxième cycle, ce qui en fait des performances proches de l'halloysite brute. Ce résultat indique que le méthanol a procédé à l'extraction de l'agent organique.

II.9. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la capacité d'une organohalloysite à adsorber le bleu de méthylène (BM) à partir d'une phase aqueuse. Ce matériau a été obtenu par intercalation d'un composé organoazoté dans l'halloysite. Le dosage du BM a été réalisé par spectrophotométrie visible à une longueur d'onde caractéristique de 668 nm.

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 palier, indiquant que l'équilibre est atteint après 120 minutes de contact, la variation devenant alors négligeable. Trois modèles cinétiques ont été appliqués afin de déterminer les paramètres et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption. L'adsorption du BM suit parfaitement le modèle cinétique du pseudo-second ordre.

Les isothermes expérimentales ont montré que la quantité de BM adsorbée augmente avec la température, ce qui, selon la classification de Giles et al., correspond à un comportement de type L. Ces isothermes sont bien décrites par le modèle de Langmuir pour l'adsorption par H et par le modèle de Freundlich pour l'adsorption par H-0.5A. L'adsorption de BM est un processus endothermique et spontané.

Enfin, les essais de désorption ont démontré que le bleu de méthylène peut être facilement désorbé de la surface de l'organohalloysite H-0.5A à l'aide de méthanol. Toutefois, le matériau perd sa bonne capacité d'adsorption lors du cycle d'adsorption.

REFERENCE

- [1] B. LACHTER, M.S. KHAN, Kaolin DD3 de Djebel Debbagh Guelma : Caractérisation et utilisation dans la l'élaboration d'un ciment composé. Université 8 mai 1945-Guelma (2020).
- [2] M. SAHNOUNE, Etude de la morphologie, des propriétés et de la durabilité de nanocomposites à base de polyamide-11/halloysite. Thèse de doctorat. Université Montpellier; Université Abderrahmane Mira-Bejaïa (Bejaïa, Algérie). (2016)
- [3] S.Y. Lee, S.J. Kim, Adsorption of naphthalene by HDTMA modified kaolinite and halloysite, *Appl. Clay Sci.* 22 (2002) 55–63. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(02\)00113-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(02)00113-8).
- [4] V. Luca, S. Thomson, Intercalation and polymerisation of aniline within a tubularaluminosilicate, *J. Mater. Chem.*, 10 (2000) 2121-2126. [10.1039/b000741m](https://doi.org/10.1039/b000741m).
- [3] B. DUSTOU, B. LATAPIE, L. Spectrophotomètre UV-Visible. (2022).
- [4] T. CHOUCANE, Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar de Annaba (2010).
- [5] H. Yanga, Y. Zhanga, J. Ouyang, Physicochemical Properties of Halloysite, *Developments in Clay Science*, 7 (2016) 67-91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00004-2>.
- [6] Y.M. Lvov, D.G. Shchukin, H. Möhwald, R.R. Price, Halloysiteclay nanotubes for controlled release of protective agents, *ACS Nano* 2 (2008) 814–820, <https://doi.org/10.1021/nm800259q> .
- [7] M. Djebbar. Argile de Maghnia, purification et adsorption de polluants, Thèse de doctorat, Université d'Oran, Algérie, (2014).
- [8] E. Koller. Aide-mémoire de génie chimique, 4 eme édition, Dunod, (2013).
- [9] D. Guignard. L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique : à travers les problèmes de concours, Ellipses, (1992).
- [10] M. Khelifa, S. Mellouk, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A.Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leachedhalloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism, *MicroporousMesoporous Materials* 348 (2023) 112412.

Chp. II. Intercalation de l'halloysite et application à l'adsorption d'un colorant cationique

- [11] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, Removal of a reactivetextile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies, *J.Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 695–708.
- [12] 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.
- [13] H. Aksas. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, (2013).
- [14] Ho YS, G. McKay. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat. *AdsSciTechnol*, 16, (1998), pp 943-55.
- [15] A. Djemah, L. OuadiMerabet. Valorisation des déchets des épluchures de pomme de terre pour l'élimination de bleu de méthylène, Université Bouira, (2016).
- [16] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *KungligaSvenskaVetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39
- [17] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [18] 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.
- [19] 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
- [20] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.*, 40 (1918) 1361–1403.
- [21] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.*, 57 (1906) 385–470.
- [22] W. J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.

- [23] A. Seidel-Morgenstern, G. Guiochon, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2787-2797.
- [24] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [25] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V. K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite, *J. Mol. Liq.*, 202 (2015) 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.040> .
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] S. Adhikari, S. Mandal, D. Sarkar, D. Kim, G. Madras, Kinetics and mechanism of dye adsorption on ZnO nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, 420 (2017) 472–482.
- [29] M. M. Mabel, T. R. Sundararaman, N. Parthasarathy, J. Rajkumar, Chitin beads from *Peneus* sp. shells as biosorbent for methylene blue dye removal. *Pol. J. Environ. Stud.*, 28 (2019) 2253–2259.
- [30] 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>.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] M. A. Fard, B. Barkdoll, using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.*, 249 (2018) 193–202.

***PLANIFICATION DES EXPERIENCES
APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE
BLEU DE METHYLENE***

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

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

II.1. INTRODUCTION

Un planification d'expérience constitue une stratégie de planification d'expériences afin d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique. La méthodologie des plans d'expériences est basée sur le fait qu'une expérience convenablement organisée conduira fréquemment à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats [1].

II.2. PRINCIPE

Les plans d'expériences permettent d'étudier plusieurs facteurs et identifier les interactions entre eux, avec une diminution du nombre des essais.

Cette méthode permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié [2].

II.3. TERMINOLOGIE

Le plan d'expériences constitue un outil efficace pour la collecte et l'analyse de données, applicable dans de nombreux contextes. Expérimentalement, il autorise la manipulation de divers facteurs d'entrée, en évaluant leur impact sur le résultat désiré (réaction). Le plan d'expérience, en gérant simultanément plusieurs paramètres, peut détecter les interactions significatives qui pourraient être négligées lors de la manipulation d'un facteur isolément. On peut examiner toutes les combinaisons possibles (facteur complet), mais seules certaines d'entre elles sont analysées (fractionnel factoriel).

Avant de démarrer, l'introduction de certaines terminologies relatives à un plan d'expérience est indispensable.

La réponse : est une grandeur qui est observée ou mesurée pour chaque expérience réalisée [3].

Les facteurs : qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et susceptibles d'influer sur les variations de la réponse [4].

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

Les niveaux : En plan d'expérience, lorsque nous étudions l'influence d'un facteur, en générale, nous limitons sa variation entre deux bornes appelées respectivement : niveau bas (-1) et niveau haut (+1) qui définissent le domaine d'étude de ce facteur[5].

L'interaction : L'effet d'un facteur dépendant de la valeur prise par un autre facteur est appelé interaction[6].

III.3. DIFFÉRENTS TYPES DES PLANS D'EXPÉRIENCE

Il existe trois grandes familles de plans d'expériences, les deux premiers couvrent les facteurs indépendants. La troisième est réservée aux facteurs qui ne sont pas indépendants[7, 8].

Plans de criblage

L'objectif de ces plans est d'identifier les facteurs les plus déterminants pour une réponse spécifique. Il n'existe pas une relation entre les fluctuations des facteurs et celles de la réponse.

Plan de modélisation

L'objectif de ce plan est de trouver la relation mathématique du second degré qui lie les réponses mesurées aux facteurs. Il est également possible d'utiliser les plans factoriels complets pour la modélisation, cependant, étant donné qu'il n'y a que deux niveaux par facteur, seuls les modèles de premier degré sont exploitables.

Plan de mélange

Les plans des mélanges sont des plans particuliers adaptés à l'étude des facteurs dépendants. Ils sont principalement utilisés pour l'étude de l'influence des proportions des constituants d'un produit sur une réponse donnée.

III.4. PLAN FACTORIEL

UN plan factoriel, appelé plan complet ou plan factoriel complet, est un plan d'expériences qui regroupe toutes les combinaisons possibles entre les niveaux des différents facteurs. Le nombre total de combinaisons correspond au produit du nombre de niveaux de chaque facteur [9].

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

Lorsque les k facteurs étudiés présentent deux niveaux chacun, on obtient 2^k combinaisons expérimentales, appelées traitements. Dans ce cas, le plan factoriel complet est désigné sous le nom de plan 2^k [10].

III.4.1 Plans factoriels complets à deux niveaux

Ce type de plan est parmi les plus utilisés, en raison de sa simplicité et de sa mise en œuvre rapide. On les désigne par la notation « 2^k », où le chiffre « 2 » correspond aux deux niveaux (minimum et maximum) définissant le domaine d'étude de chaque facteur, et « k » représente le nombre total de facteurs étudiés. Ainsi, pour un plan factoriel complet à k facteurs, il faudra réaliser 2^k expériences.

Le principe consiste à répartir de manière optimale les essais dans le domaine expérimental. Prenons par exemple un plan factoriel complet à trois facteurs, noté 2^3 . Dans ce cas, les points expérimentaux correspondent aux sommets d'un cube (Figure III.1). La matrice des expériences est alors un tableau indiquant la position de ces points à l'aide de leurs trois coordonnées, exprimées en variables centrées réduites

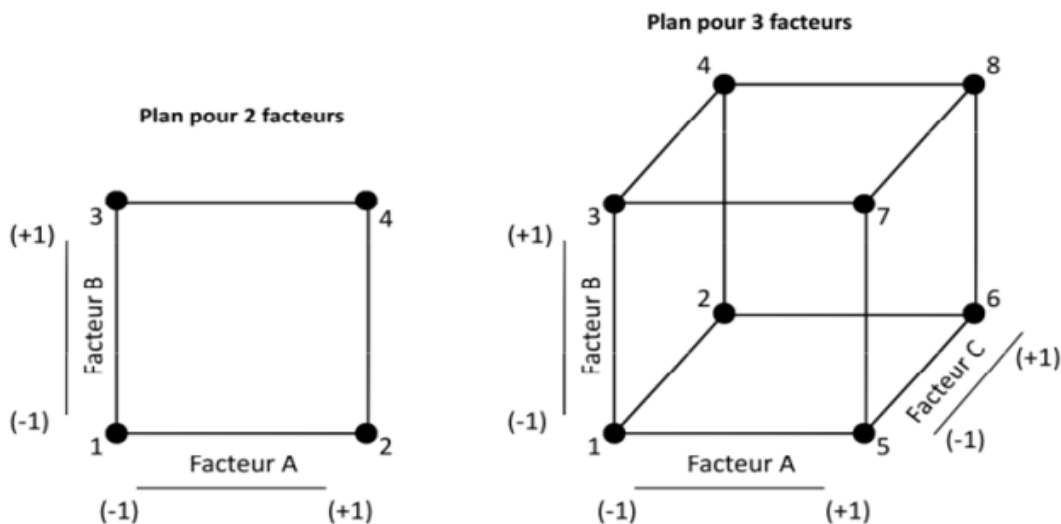


Figure III.1. Plan factoriels complets 2^2 et 2^3 .

Le principal inconvénient des plans factoriels complets réside dans le nombre rapidement croissant d'expériences nécessaires. Par exemple, l'étude de sept facteurs impose la réalisation de 128 essais. Toutefois, dans la pratique, de nombreuses interactions sont

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

négligeables et certains facteurs n'ont qu'une influence mineure, voire aucune. C'est pour cette raison que les plans factoriels fractionnaires ont été développés[11].

En revanche, les avantages des plans factoriels complets sont nombreux. En voici les principaux[12] :

- Ils sont faciles à construire ;
- Comme chaque facteur ne prend que deux niveaux, les essais sont simples à réaliser et les risques d'erreur sont limités ;
- Le calcul des effets et des interactions est aisé, ne nécessitant pas d'outils informatiques complexes ;
- Les résultats sont facilement interprétables, même sans compétences poussées en statistiques ;
- La modélisation mathématique peut être réalisée de manière immédiate [13] ;
- Les résultats obtenus peuvent être réutilisés partiellement ou totalement, soit pour explorer une autre zone du domaine expérimental, soit pour construire un modèle mathématique plus élaboré.

III.4.2. Plans factoriels fractionnaires

Le plan factoriel fractionnaire constitue l'un des aspects les plus intéressants de la méthode des plans d'expériences. Il permet de concevoir des plans factoriels impliquant k facteurs tout en réduisant le nombre d'expériences à moins de 2^k [14].

Dans de nombreux domaines, les interactions d'ordre élevé sont généralement considérées comme négligeables. Par conséquent, un grand nombre d'expériences réalisées dans un plan factoriel complet peuvent s'avérer superflues. D'où l'intérêt de réduire la taille du plan expérimental en utilisant, pour l'étude de k facteurs, des matrices issues de plans du type 2^{k-1} , 2^{k-2} , ..., jusqu'à 2^{k-p} [15].

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

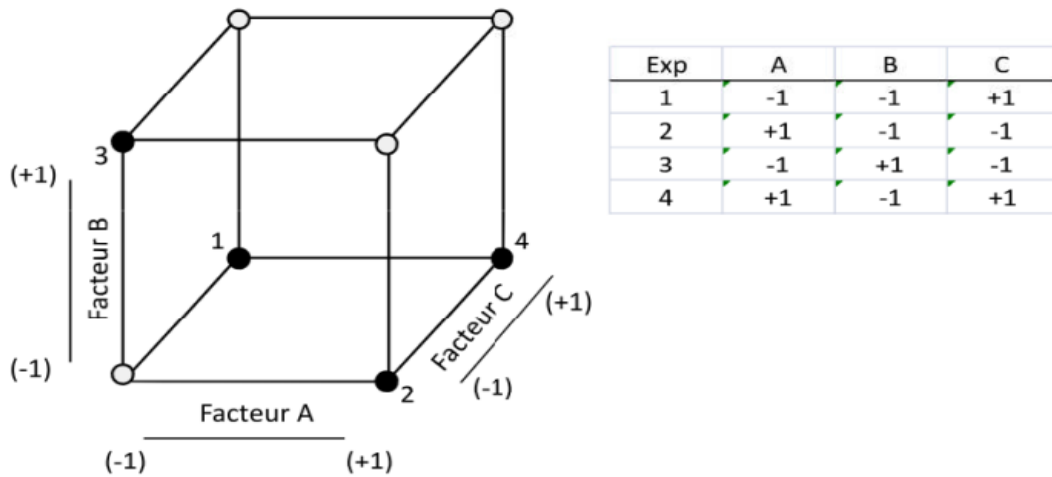


Figure III.2. Plan factoriel fractionnaire 2^{3-1} [16].

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

Où :

- N est le nombre d'expériences.
- k est le nombre de facteurs à étudier.
- p est la taille de la fraction

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

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

Dans le cadre de cette étude, un plan factoriel a été appliqué afin d'évaluer l'influence de plusieurs paramètres sur l'efficacité d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM). Les différents facteurs pris en compte ainsi que leurs plages de variation minimales et maximales sont présentés dans le tableau III.1. Ces paramètres ont été sélectionnés en raison de leur rôle déterminant dans les mécanismes physico-chimiques régissant le processus d'adsorption[17].

Cette démarche vise à optimiser les conditions opératoires tout en identifiant les interactions significatives entre les facteurs[18].

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

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

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

À partir des données du tableau III.1, une matrice empirique a été construite afin de représenter l'ensemble des combinaisons possibles des niveaux pour chacun des facteurs d'entrée. Cette matrice permet de structurer les expériences selon un plan factoriel complet à deux niveaux. Le tableau III.2 illustre ainsi l'organisation expérimentale adoptée dans le cadre de cette étude.

Tableau III.2. Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de BM par H-0.5A.

Essais	Temps (min)	Temperature (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q ads (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	-1	30,10
2	+1	-1	-1	65,63
3	-1	+1	-1	38,57
4	+1	+1	-1	76,73
5	-1	-1	+1	44,24
6	+1	-1	+1	85,07
7	-1	+1	+1	55,48
8	+1	+1	+1	105,48

Une fois la matrice expérimentale établie, l'analyse du plan factoriel est entreprise afin de modéliser de manière complète le processus d'adsorption du Bleu de Méthylène (BM) par le H-0.5A. Cette analyse permet de quantifier l'effet individuel de chacun des trois facteurs étudiés, ainsi que leurs interactions éventuelles, sur la variation de la

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

réponse d'adsorption. L'objectif est de mieux comprendre les paramètres influents et d'optimiser les conditions expérimentales pour maximiser l'efficacité d'adsorption.

À partir des plages de variation des facteurs présentées dans le tableau III.1, une matrice expérimentale a été élaborée afin de combiner systématiquement tous les niveaux possibles pour chaque paramètre étudié. Cette approche permet de couvrir l'ensemble des conditions expérimentales prévues dans le cadre du plan factoriel. Le tableau III.2 présente ainsi la matrice du plan factoriel à deux niveaux, qui regroupe toutes les combinaisons des niveaux codés pour les différents facteurs, conformément à une démarche de type.

III.5.1. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique effectuée à l'aide du logiciel Minitab 18 a permis d'identifier les paramètres influençant l'adsorption du bleu de méthylène par l'halloysite modifiée chimiquement. Le tableau III.3. résume les résultats statistiques obtenus.

Tableaux III.3. Analyse statistique des résultats expérimentaux.

Terme	Effet	Coeff	Coeff Ert	Valeur de T	Valeur de P
Constante		62,66	1,59	39,53	0,000
Temps	41,13	20,57	1,59	12,97	0,001
Temperature	12,81	6,40	1,59	4,04	0,027
Concentration	19,81	9,91	1,59	6,25	0,008
Temps*Temperature	2,95	1,48	1,59	0,93	0,421

Le tableau III.3 présente divers coefficients permettant une interprétation statistique approfondie de la planification expérimentale. L'analyse de ces données offre un complément essentiel à l'expérimentation, en apportant une lecture quantitative des effets des facteurs étudiés.

Les deux premières colonnes indiquent respectivement l'effet global et le coefficient moyen (Coeff.) de chaque terme sur la réponse. Ces valeurs permettent d'apprécier à la fois

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

l'intensité et le sens de la relation entre les facteurs et la réponse. Plus l'effet d'un facteur est important, plus son influence sur la réponse est marquée, comme c'est le cas pour le temps de contact. Le signe du coefficient renseigne sur la direction de cette influence : un coefficient positif indique une augmentation de la réponse lorsque le facteur évolue de son niveau bas (-1) à son niveau haut (+1).

Le coefficient d'erreur standard (Coeff. Ert) exprime la précision de l'estimation du coefficient associé à chaque facteur. La valeur de T correspond au rapport entre le coefficient estimé et son erreur standard ; elle permet de calculer la valeur de P, essentielle pour évaluer la signification statistique de chaque terme du modèle. Une valeur de P inférieure à 0,05 indique que l'effet du facteur est statistiquement significatif au seuil de 95 %, ce qui signifie que la variation de ce facteur entraîne une variation notable de la réponse avec un niveau de confiance élevé.

III.5.2. Influence de chaque effet

Un graphique des effets principaux est utilisé pour représenter les moyennes des données, permettant d'évaluer l'influence de chaque facteur sur une variable de réponse continue. La figure III.3 illustre l'effet individuel des trois facteurs sur la réponse

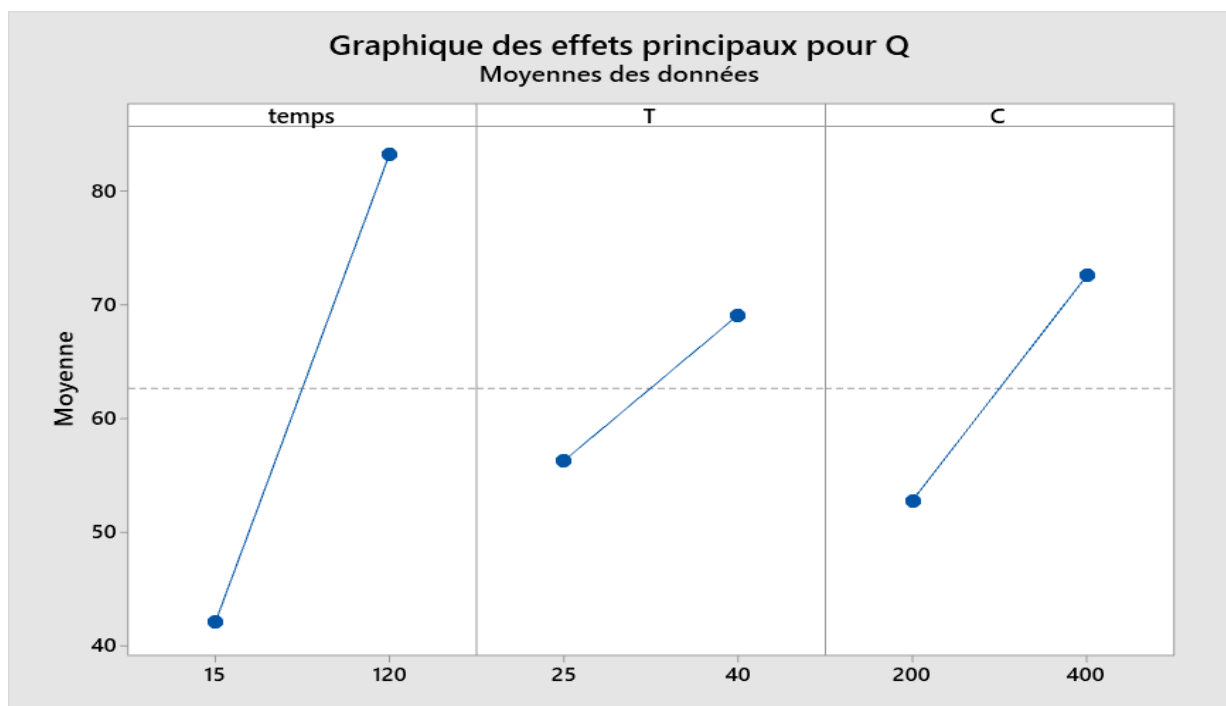


Figure III.3. Influence de chaque effet sur la réponse.

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

D'après les données présentées dans la figure III.3, les trois facteurs exercent un effet global positif, indiquant que l'adsorption est plus efficace à leurs niveaux +1. Le facteur ayant l'influence la plus marquée est le temps de contact, suivi par la concentration et la température. Pour confirmer cette observation, le diagramme de Pareto constitue un outil simple et efficace.

III.5.3. Diagramme de Pareto

Ce diagramme permet de classer les facteurs et leurs interactions selon leur niveau d'influence sur la réponse du modèle. L'histogramme obtenu (Figure III.4) présente la contribution de chaque facteur ou interaction à la variation de la quantité adsorbée, classée par ordre décroissant d'influence [19]. Dans ce cas, l'interaction d'ordre trois a été écartée en raison de son faible impact, une forte influence de ce type d'interaction étant rarement observée [20].

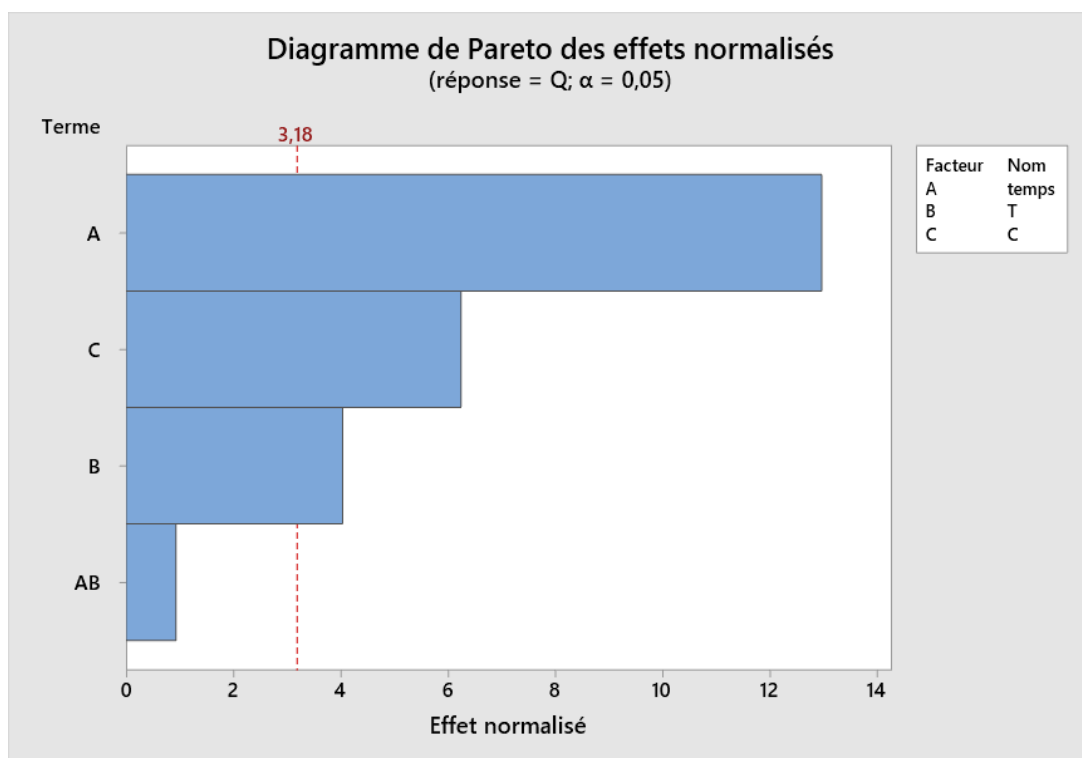


Figure III.4. Diagramme de Pareto

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. Les 3 facteurs ont une valeur d'effet normalisé qui dépassent la ligne référence, en rouge, et sont,

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

donc, significatifs avec une séquence évoluant comme suit : L'effet du temps > l'effet de la concentration > l'effet de la température. Par contre, aucune interaction entre facteurs n'est significative.

III.5.4. Diagramme des interactions

Une interaction entre α et β se produit lorsque l'effet du facteur α varie selon le niveau du facteur β . Le diagramme des interactions, appliqué dans cette étude, est présenté à la figure III.5.

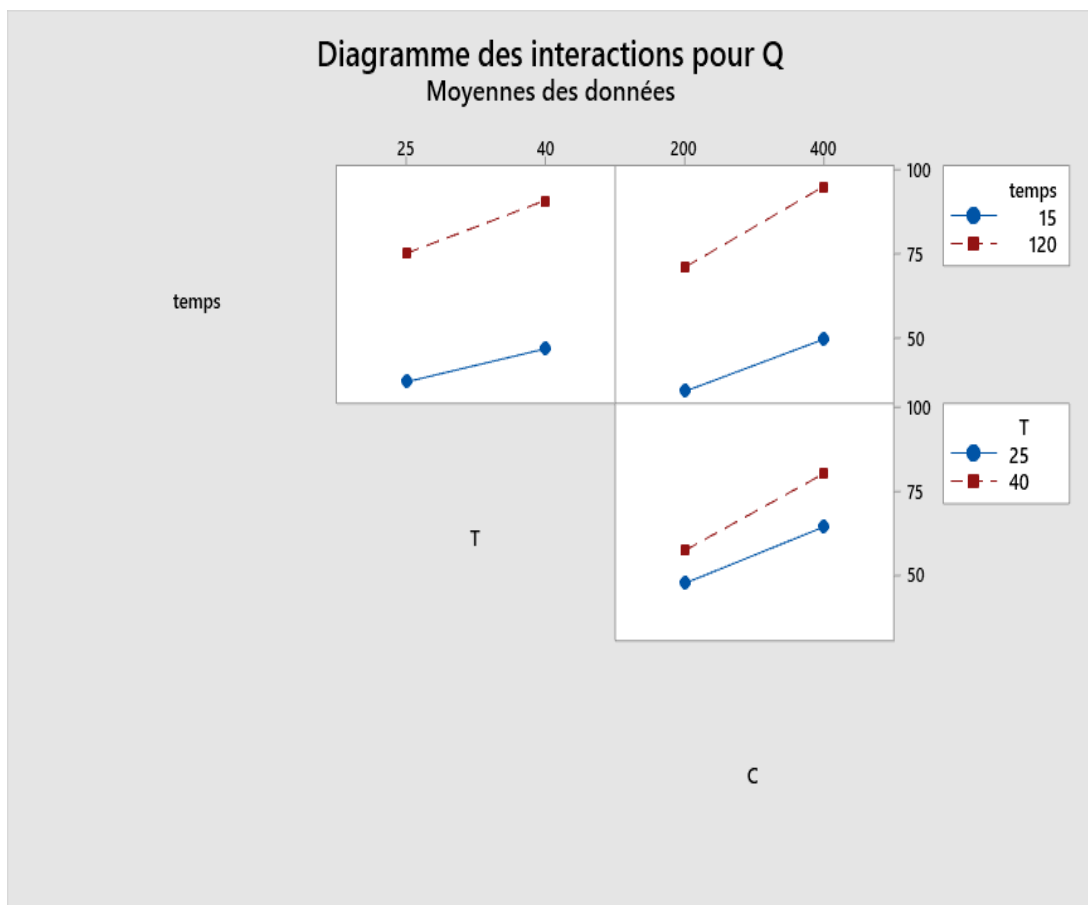


Figure III.5. Diagramme des interactions.

La figure III.5 montre que toutes les 3 interactions présentent deux droites parallèles confirmant les résultats du diagramme de Pareto, elles sont non-significatives.

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

III.6. MODÉLISATION MATHÉMATIQUE

C'est une relation mathématique qui montre le changement dans une réponse produite par le changement d'un ou plusieurs facteurs [21]. Le but de modéliser la réponse par un modèle mathématique est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou à priori [22].

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

$$Q = -13 + 0,27 * \text{temps} + 0,601 * T + 0,0991 * C + 0,00375 * \text{temps} * T \text{ (III.1)}$$

III.6.1. Ajustement du modèle

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

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

S	R carré	R carré (ajust)	R carré (prév)
4,48366	98,68%	96,92%	90,62%

Avec :

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

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

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

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

Cette étude a donné des paramètres d'adéquation largement satisfaisants. Le R^2 a montré que les trois facteurs étudiés étaient suffisants pour modéliser l'adsorption de MB. Le R^2 ajusté montre que le modèle est bien ajusté avec l'expérimentation. C'est-à dire qu'il tient compte

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

des différents paramètres qui régissent cette adsorption. Ensuite, le R^2 prévu dénote que ce modèle s'applique pour la prévision. Il est fiable pour la conjecture d'un pourcentage d'adsorption dans des conditions pas expérimentées, à condition que les paramètres considérés intègrent le domaine d'étude. Enfin, l'écart type est de 4,48, une valeur satisfaisante qui confirme que le modèle décrit bien la réponse.

III.6.2. Erreurs relatives du modèle

Afin de consolider ces résultats, les erreurs relatives entre les valeurs théoriques et expérimentales sont estimées. Celles-ci constituent un indicateur pertinent pour évaluer la précision du modèle (voir Tableau III.5).

Tableau III.5. Erreurs relatives au modèle mathématique.

Temps (min)	Température (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q exp (mg g ⁻¹)	Q ads (mg g ⁻¹)	Erm (%)
15	25	200	55,48	56,98	2,70
120	25	200	85,07	85,315	0,29
15	40	200	30,1	27,30125	9,30
120	40	200	44,24	47,12125	6,51
15	25	400	76,73	81,26	5,90
120	25	400	105,48	101,08	4,17
15	40	400	65,63	65,495	0,21
120	40	400	38,57	37,16	3,66

Avec :

Erreur relative moyenne = 4,09 %

Avec un pourcentage d'erreurs aussi faible on conclut que ce modèle est adéquat et représente parfaitement l'expérience.

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

En combinons les conclusions de l'adéquation du modèle et de l'erreur relative moyenne, on conclut que ce modèle décrit très bien l'adsorption de BM, est fiable et prend en considération l'ensemble des paramètres qui régissent cette adsorption.

III.7. CONCLUSION

Les plans d'expériences ont permis de modéliser l'adsorption de BM par l'halloysite intercalée par aniline 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-0.5A, suivi dans l'ordre par les effets de la concentration et de la température. Ces trois facteurs sont statistiquement significatifs et aucune interaction entre facteurs n'est significative. Le modèle statistique proposée, reliant la quantité adsorbée aux différents facteurs étudiés, fut correctement ajusté et les différents paramètres d'ajustement sont satisfaisants. En plus, le modèle mathématique obtenu a donné des erreurs relatives insignifiantes pour les résultats qui ont servi à construire la matrice. Il est également pertinent pour les résultats qui n'ont pas été incorporés dans la planification. Ce fait témoigne de sa grande fiabilité qui résulte d'un choix judicieux des facteurs étudiés et d'une modélisation appropriée. Enfin, les paramètres d'adéquation du modèle sont très satisfaisants et confirment que la planification a été parfaitement menée.

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

REFERENCES

- [1] S. KARAM, application de la méthodologie des plans d'expérience et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt, pour obtenir le grade de docteur de l'Université de Limoges, le 26/11/2004.
- [2] K. Raougdia, Analyses de la dynamique des charges à la surface des polymères isolants, l'obtention du Doctorat en Génie Electrique, Décembre 2015.
- [3] T. Mellal, le thème Optimisation par plans d'expérience du gonflement de réseaux de copolymère dans les solvants pour l'obtention du diplôme de Doctorat en 01/12/2021.
- [4] F. Rabier, le thème modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire pour obtenir le titre de docteur de l'institut National de Toulouse polytechnique (2007).
- [5] G.-J. Park, Design of experiments, Analytic methods for design practice, Springer, London, (2007).
- [6] N. BOUZAOUIT-BOUGJENIBA, optimisation de la synthèse enzymatique d'ester de sucre par la méthodologie des plans d'expériences, présenté pour l'obtention du diplôme de DOCTORAT en Science, Année 2016.
- [7] R.L. Plackett, J.P. Burman, The design of optimum multifactorial experiments, Biometrika, n°33. (1946).
- [8] M. Pillet-Maurice, Introduction aux Plans d'expériences par la méthode Taguchi, les Editions d'organisation, Paris, (1992) 224 pages.
- [9] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain-Tourbier, Plans d'expériences : construction et analyse. Paris : Technique et documentation-lavoisier. (1994) 695 p.
- [10] J.N. Baléo, B. Bourges, P.H. Courcoux, C. Faur-Brasquet, P. le Cloirec, Méthodologie expérimentale : méthodes et outils pour les expérimentations scientifiques: les plans d'expériences : introduction à la planification expérimentale : objectifs. Paris : TEC et DOC (2003) 367.

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

- [11] BOUDJENIBA, BOUZAOUIT N ; 2012].: BOUDJENIBA, BOUZAOUIT Nadia « Etude Par simulations Numériques de la réactivité dans La réaction d'acylation enzymatique de Substrats osidiques » Mémoire de Magister université BADJI MOKHTAR ANNABA.
- [12] 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.
- [13] N. Boudjeniba-Bouzaouit, Etude par simulation numérique de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidique. Thèse de magister. Université Badji Mokhtar–Annaba, Algérie (2012).
- [14] J.J, Driesbeke, J. Fine, G. Saporta, « Plans d'expériences : applications à l'entreprise », Éditions Technep. Paris.
- [15] K. AKKOUCHE, « Développement d'un système Expert pour la réhabilitation des structures endommagées par des séismes ».Thèse de doctorat, Université Mouloud MAMMERI Tizi-Ouzou, 187p. Disponible sur : <https://www.ummo.dz/dspace/bitstream/handle/ummo/13265/AKKOUCHE%20Karim>.
- [16] M.S. DAAS, « Plans d'expériences » <http://Fac.umc.edu.dz>,79 (2020) le 1/2/2023 à 20.30.
- [17] K.Y. Foo, B.H.Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. Chemical Engineering Journal, 156(1) (2010) 2–10.
- [18] H. R.Ghaffari,H. Pasalari, B. Goudarzi, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by activated carbon prepared from waste biomass: A parametric and statistical study. Environmental Health Engineering and Management Journal, 4(2) (2017) 83–90.
- [19] 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.
- [20] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, (2010).

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

http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf .

[21] 24 Engineering statistics handbook, Process Improvement, (Chapitre 5).

[22] J. Goupy, Les plan d'expérience, revue MODULAD, 2006, 34, 74-116.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier un minéral argileux de type 1:1, une halloysite, par un composé organoazoté (Aniline, A), et de l'utiliser dans l'adsorption de bleu de méthylène (BM). Après intercalation avec A, une nouvelle phase cristalline a été créée. L'adsorption de BM est rapide au cours des 30 premières minutes, quel que soit le matériau considéré. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact. L'adsorption de BM suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre avec une contribution de ceux de diffusion intraparticulaire. Les isothermes expérimentales sont de type L, d'après la classification de Giles et al. L'affinité de H-0.5A pour BM est beaucoup plus grande que celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 124,8 et 65,9 mg g⁻¹, soit un rapport de 1,9. En d'autres termes, l'intercalation introduit dans le matériau H-0.5A une fraction organique qui contribue à l'adsorption de contaminants organiques, tel que BM. La modélisation des isothermes a été menée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales de H et H-0.5A suit convenablement le modèle de Langmuir. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques a révélé que l'adsorption est un processus endothermique et spontané, à haute températures, avec un système adsorbat-adsorbant désordonné. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de BM. Toutefois, l'étude de la régénération a montré que H-0.5A maintient sa capacité d'adsorption durant un seul cycle.

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

$$Q_{ads} = -13 + 0,27 * \text{temps} + 0,601 * T + 0,0991 * C + 0,00375 * \text{temps} * T$$

Ce modèle décrit très bien l'expérimentation réalisée et a donné des résultats fiables, à la fois pour les résultats planifiés et non planifiés, avec des valeurs des paramètres d'ajustement très satisfaisants et des erreurs relatives faibles. Au final, la planification menée décrit parfaitement l'adsorption de bleu de méthylène par H-0.5A.