

ÉLIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR DES ADSORBANTS A BASE D'ARGILE LOCALE DE LUKALA (C₂₀₆): INFLUENCE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES ET ORGANIQUES SUR LES MECANISMES D'ADSORPTION

^{1*}NGOMBE ODIKO Christine, ²Carlos, ³Giresse Kasiama Nkal, ⁴IUNGBI SINGA Nathan, ⁵TSHILANDA DINANGAYI Dorothée, ⁶KINDELA FADJAY Jean-Faustin

^{1,6}Chimie inorganique (Chimie de Matériau) / UPN

⁴Chimie de l'Environnement (Eau et Environnement) / UPN

^{2,3,5}Chimie Organique (Substance Naturelle) / UNIKIN

Corresponding Author:

ngombedikutach@gmail.com

To Cite This Article:

ÉLIMINATION DU BLEU DE METHYLENE PAR DES ADSORBANTS A BASE D'ARGILE LOCALE DE LUKALA (C₂₀₆): INFLUENCE DES MODIFICATIONS CHIMIQUES ET ORGANIQUES SUR LES MECANISMES D'ADSORPTION (N. O. Christine, Carlos, G. K. Nkal, U. S. Nathan, T. D. Dorothée, & K. F. Jean-Faustin, Trans.). (2026). *Journal of Advance Research in Applied Science* (ISSN 2208-2352), 12(1), 31-42. <https://doi.org/10.61841/nm-as-12-1-24>

RESUME

Ce travail a pour objectif l'évaluation comparative du potentiel d'élimination du bleu de méthylène (BM) en solution aqueuse à l'aide de différentes matrices argileuses C₂₀₆ (brute : C₂₀₆-B, activée : C₂₀₆-A et imprégnée : C₂₀₆-I) de la région de Lukala au Kongo-Central. Les tests d'adsorption ont été réalisés en évaluant l'influence de plusieurs paramètres clés : l'influence du temps de contact, le pH et la concentration initiale en colorant. Les résultats obtenus ont montré que le temps d'équilibre est atteint en 60 minutes pour les trois matrices. L'adsorption du polluant sur les différentes matrices augmente avec le pH de la solution et de la concentration initiale. La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée en utilisant les modèles classiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre ; les résultats ont montré que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté par rapport au modèle du pseudo-premier ordre, confirmant un mécanisme de chimisorption. L'équilibre d'adsorption a été modélisé à l'aide des isothermes classiques de Langmuir et de Freundlich. Les résultats expérimentaux démontrent au mieux le processus d'adsorption de Freundlich. La capacité maximale d'adsorption suit l'ordre : C₂₀₆-A (8,61 mg/g) > C₂₀₆-I (8,13 mg/g) > C₂₀₆-B (6,66 mg/g).

MOTS CLES: Argiles de Lukala, Bleu de méthylène, Adsorption, Activation acide, Bio-imprégnation, Cinétique, Isothermes.

ABSTRACT

This study aims to comparatively evaluate the potential for removing methylene blue (MB) from aqueous solution using various clay matrices—C₂₀₆-B (raw), C₂₀₆-A (activated), and C₂₀₆-I (impregnated)—from the Lukala region in Kongo-Central. Adsorption tests were conducted by assessing the influence of several key parameters: contact time, pH, and initial dye concentration. The results showed that equilibrium was reached within 60 minutes for all three matrices. Adsorption of the pollutant onto the matrices increased with both solution pH and initial concentration. Methylene blue adsorption kinetics were analyzed using standard pseudo-first-order and pseudo-second-order models; the results indicated that the pseudo-second-order model provided a better fit than the pseudo-first-order model, confirming a chemisorption mechanism. Adsorption equilibrium was modeled using the classic Langmuir and Freundlich isotherms. Experimental results showed the best fit with the Freundlich adsorption model. Maximum adsorption capacity followed the order: C₂₀₆-A (8.61 mg/g) > C₂₀₆-I (8.13 mg/g) > C₂₀₆-B (6.66 mg/g).

KEYWORDS: Lukala clays, Methylene blue, Adsorption, Acid activation, Bio-impregnation, Kinetics, Isotherms.

INTRODUCTION

La contamination croissante des ressources hydriques par les effluents industriels contenant des polluants organiques persistants constitue une préoccupation environnementale et sanitaire majeure (Anand *et al.*, 2023). Parmi ces polluants, les colorants synthétiques comme le bleu de méthylène se distinguent par leur stabilité aromatique, leur conférant une forte résistance aux traitements biologiques conventionnels (Lalhmunsiamma *et al.*, 2023). Face à ce constat, le développement de technologies d'épuration physico-chimiques performantes, simples et économiques demeure une priorité (Iwuozor *et al.*, 2023). Si l'adsorption sur matrices solides s'impose comme une alternative écologique pertinente (Gao *et al.*, 2022), l'utilisation des ressources argileuses locales suscite un intérêt grandissant (Bishnoi *et al.*, 2024). En République Démocratique du Congo, les gisements silico-alumineux de la province du Kongo-Central, principalement constitués de kaolinite et d'illite (Grim, 1968 ; Mango Itulamy, 2019), possèdent des aptitudes structurales favorables à la rétention d'espèces chargées (Uddin, 2021). Néanmoins, à l'état brut, la faible sélectivité et la capacité d'adsorption restreinte de ces géomatériaux limitent leur efficacité face à des polluants complexes (Mukherjee *et al.*, 2022).

Pour surmonter ces verrous, la fonctionnalisation de l'argile locale de Lukala par activation acide à l'acide sulfurique (H_2SO_4) puis bio-imprégnation par des extraits d'*Allium sativum* a permis d'élaborer un biomatériau prometteur, riche en sites organosoufrés et en porosité développée (Ngombe Odiko *et al.*, 2026). Dans ce premier travail, la caractérisation minéralogique (DRX), élémentaire (FRX) et spectrale (IRTF) des trois matrices (C206-B, C206-A et C206-I) a confirmé la dissolution partielle des feuillets octaédriques sous l'effet de l'acide ainsi que la fixation réussie des sites organosoufrés issus de l'extrait d'ail (Ngombe Odiko *et al.*, 2026). Toutefois, si la faisabilité de sa synthèse et sa structure ont été établies, la problématique réside désormais dans l'évaluation de ses performances réelles d'épuration et la compréhension fine des mécanismes d'interaction à l'interface solide-liquide. Selon la théorie des acides et bases durs et doux de Pearson (Pearson, 1963), la présence de groupements donneurs de soufre et d'oxygène apportés par l'allicine (Batiha *et al.*, 2020) devrait favoriser des affinités chimiques spécifiques avec le cation bleu de méthylène (El-Mekkawi *et al.*, 2021), mais le rôle respectif de la porosité créée par l'acide et des sites fonctionnels organiques reste à clarifier en conditions opératoires.

Dès lors, plusieurs interrogations scientifiques émergent : quelle est la contribution exacte de l'activation acide et de la bio-imprégnation dans l'amélioration de la capacité d'adsorption par rapport au matériau simplement activé ou brut ? Comment les variables du milieu (pH, temps de contact, concentration initiale) modulent-elles la vitesse et le transfert de masse du colorant vers la surface externe des feuillets ? A ces questions, les hypothèses suivantes sont émises : les modifications chimiques et organiques modifient la porosité et la densité de charge de surface, conférant aux matrices modifiées une capacité d'adsorption accrue par rapport au matériau brut, régi par des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et de la complexation de surface.

Pour vérifier cette hypothèse, cette étude a pour objectif principal d'évaluer comparativement le potentiel d'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse par l'argile brute (C_{206-B}), l'argile activée (C_{206-A}) et le biomatériau (C_{206-I}). De manière spécifique, il s'agira d'analyser l'influence des paramètres opératoires majeurs (temps de contact, pH, concentration initiale), d'effectuer la modélisation cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre) et isotherme (Langmuir et Freundlich) du procédé, et de calculer les grandeurs thermodynamiques afin d'élucider rigoureusement les mécanismes d'adsorption prédominants pour chaque matériau.

MATERIEL ET METHODES

MATERIEL

ADSORBANTS

Les essais d'adsorption ont été réalisés en utilisant trois géomatériaux issus des protocoles d'élaboration et de caractérisation décrits par Alvarino *et al.*, (2023) et Ngombe Odiko *et al.*, (2026). Les échantillons se présentent sous forme de poudres sèches avec une granulométrie contrôlée inférieure à 100 μm :

- **L'argile brute (C_{206-B})** : Matrice argileuse silico-alumineuse naturelle prélevée dans le gisement de Lukala, situé dans la province du Kongo-Central (République Démocratique du Congo). L'échantillon brut a été lavé à l'eau distillée, séché à 80°C puis broyé et tamisé.
- **L'argile activée (C_{206-A})** : Obtenue par attaque thermochimique de l'argile brute (C_{206-B}) au moyen d'une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4 , 0,5 M). Le mélange a été lavé répétitivement à l'eau distillée jusqu'à neutralité du filtrat, puis séché à 80°C.
- **Le géomatériau hybride (C_{206-I})** : Synthétisé par imprégnation de la fraction activée (C_{206-A}) avec un extrait hydro-éthanolique d'ail (*Allium sativum*), riche en composés organosoufrés (allicine, diallyl-disulfure). Le mélange a ensuite été stabilisé par un séchage doux à une température stricte de 40°C.

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES ET STRUCTURALES DES ADSORBANTS

Les caractéristiques élémentaires, minéralogiques et fonctionnelles des matrices C_{206-B}, C_{206-A} et C_{206-I}, établies lors de notre première étude (Ngombe Odiko *et al.*, 2026), sont récapitulées ci-dessous :

- **Composition élémentaire (FRX)** : La matrice brute C_{206-B} confirme son caractère aluminosilicaté avec un rapport massique SiO_2/Al_2O_3 égal à 2,90.
- **Structure minéralogique (DRX)** : L'analyse quantitative des phases cristallines de C_{206-B} montre un assemblage argileux mixte composé de kaolinite (35 %) et d'illite (15 %), associé à du quartz et des impuretés carbonatées.

(calcite et dolomite). L'activation acide (C_{206-A}) entraîne une décarbonatation complète de la matrice. L'imprégnation bio-organique (C_{206-I}) s'accompagne d'une restructuration périodique caractérisée par l'apparition d'une phase ordonnée de Carpholite (14 %).

- **Groupeements fonctionnels (IRTF) :** L'attaque à l'acide sulfurique (C_{206-A}) provoque une désalumination sélective contrôlée de la couche octaédrique, mise en évidence par l'effondrement de la bande de déformation Al-OH à 909 cm^{-1} , libérant les sites réactifs et développant la porosité. La bio-imprégnation (C_{206-I}) est confirmée par le glissement de la bande silicatée Si-O-Si (de 1028 cm^{-1} à 1006 cm^{-1}) traduisant de fortes interactions de surface, ainsi que par l'apparition des bandes caractéristiques des composés organosoufrés de l'extrait d'ail à 1625 cm^{-1} (C=C allyliques et S=O de l'allicine) et 1401 cm^{-1} (chaînes alkyles).

REACTIFS ET SOLUTIONS

Le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$, pureté analytique 98,5%, Sigma-Aldrich) a été sélectionné comme adsorbat modèle. L'ensemble des solutions de travail a été préparé en utilisant de l'eau distillée. Pour l'ajustement et l'étude de l'effet du pH, des solutions aqueuses diluées d'acide nitrique (HNO_3 , 0,1 M) et d'hydroxyde de sodium (NaOH, 0,1 M) ont été employées.

METHODES

CONDITIONS D'ANALYSE DU BLEU DE METHYLENE

A) DETERMINATION EXPERIMENTALE DE LA LONGUEUR D'ONDE MAXIMALE (λ_{MAX})

Avant de débiter les essais d'adsorption, le spectre d'absorption du bleu de méthylène a été balayé afin de valider expérimentalement son maximum d'absorption (λ_{max}). Pour ce faire, une cuve en quartz a été remplie d'eau distillée servant de blanc, et une seconde cuve a été remplie avec la solution de bleu de méthylène (5 mg/L).

Le spectrophotomètre a été réglé initialement à 500 nm pour effectuer le blanc (Absorbance $A = 0$), suivi de la lecture de l'absorbance de la solution de colorant. Cette opération a été répétée de 10 nm en 10 nm jusqu'à 730 nm (soit à 500, 510, 520, 530, 540, 550, 560, 570, 580, 590, 600, 610, 620, 630, 640, 650, 660, 670, 680, 690, 700, 710, 720 et 730 nm), en réinitialisant le blanc à chaque changement de longueur d'onde (Bennani Karim *et al.*, 2010). La longueur d'onde exacte ayant généré l'absorbance la plus élevée lors de ce balayage spectral a été consignée comme la valeur de λ_{max} définitive pour l'ensemble des travaux, soit $\lambda_{max} = 660\text{ nm}$. La figure ci-dessous illustre le spectre Uv-visible obtenu expérimentalement :

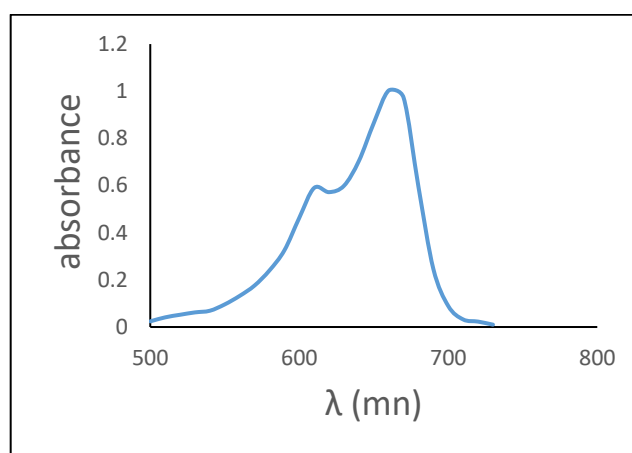


Figure 1: Spectre Uv-visible du bleu de méthylène

B) COURBE D'ETALONNAGE DU BLEU DE METHYLENE

Une série de solutions de concentrations bien déterminées (1, 2, 3, 4 et 5 mg/L) a été préparée par dilution à partir d'une solution intermédiaire de bleu de méthylène de concentration 10 mg/L, afin de tracer la droite d'étalonnage. L'analyse a été réalisée par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde $\lambda = 660\text{ nm}$. La figure 2 présente les résultats obtenus.

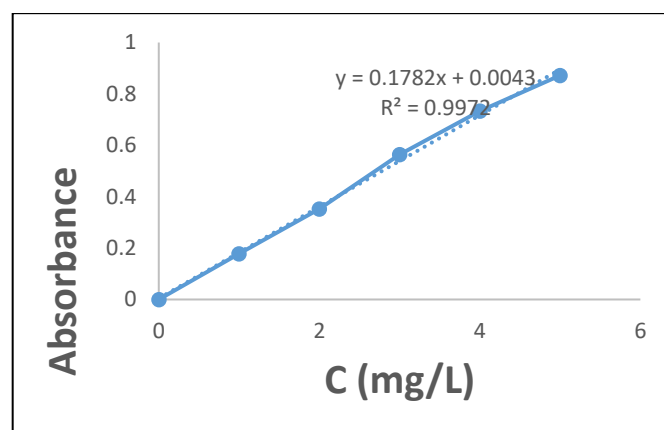


Figure 2: Droite d'étalonnage du bleu de méthylène

ETUDE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

A) INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

Les expériences d'adsorption ont été effectuées en mode discontinu (*batch*) à température ambiante ($28 \pm 2^\circ\text{C}$) sous agitation constante (445 tr/min), afin de suivre la cinétique de fixation du colorant. Elles ont été exécutées en introduisant une masse précisément pesée d'adsorbant ($m = 50$ mg) dans un volume $V = 100$ mL de solution de bleu de méthylène à une concentration initiale $C_0 = 5$ mg/L. Afin de suivre l'évolution temporelle de la réaction, des prélèvements ont été effectués de manière systématique à des intervalles de temps réguliers allant de 10 à 90 min. Pour chaque prélèvement, la phase liquide a été séparée du solide par centrifugation à 1300 tr/min pendant 5 min. L'absorbance du surnageant a ensuite été mesurée par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 660$ nm (Madejová, 2003 ; Vaculíková *et al.*, 2011).

La concentration en colorant résiduel (C_t , en mg/L) à chaque instant t a été calculée à l'aide de l'équation de la courbe d'étalonnage linéaire expérimentale. La quantité de bleu de méthylène adsorbée à l'instant t , q_t (mg/g), ainsi que le taux d'élimination R (%) ont été calculés selon les équations suivantes :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \times V \quad ; \quad R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (31)$$

(Où C_0 et C_t représentent respectivement la concentration initiale et la concentration à l'instant t (mg/L) du bleu de méthylène, V le volume de la solution en litres (0,1 L) et m la masse d'adsorbant en grammes (0,05 g).

B) L'INFLUENCE DU PH

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène a été étudiée pour quatre valeurs distinctes de pH initial : **4, 6, 8 et 10**. Les expériences ont été réalisées en ajoutant une masse $m = 50$ mg de chaque adsorbant ($C_{206}\text{-B}$, $C_{206}\text{-A}$ ou $C_{206}\text{-I}$) à un volume $V = 100$ mL de solution de bleu de méthylène à une concentration initiale fixe $C_0 = 5$ mg/L à température ambiante ($28 \pm 2^\circ\text{C}$). Le pH initial du système a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de quelques gouttes d'acide nitrique (HNO_3) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).

C) L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN COLORANT

L'étude de l'équilibre d'adsorption a été menée en faisant varier la concentration initiale en polluant. Une masse fixe de 50 mg de chaque adsorbant a été mise en contact avec 100 mL de solution de bleu de méthylène pour une large gamme de concentrations initiales de travail : **0,5 ; 1 ; 2 ; 3 ; 4 et 5 mg/L** en température ambiante. Ces essais ont été maintenus sous agitation constante jusqu'à l'atteinte complète du temps d'équilibre déterminé lors des essais cinétiques.

MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Afin d'élucider les mécanismes physiques ou chimiques régissant le processus d'adsorption, deux modèles cinétiques classiques : le pseudo-premier ordre et le pseudo-second ordre ont été confrontés aux données expérimentales dynamiques trouvés lors de l'évolution d'adsorption du BM en fonction du temps.

A) LE MODELE DU PSEUDO-PREMIER ORDRE

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre repose sur l'hypothèse que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs disponibles sur le matériau. Sous sa forme linéarisée, il s'exprime par la relation classique suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (10)$$

Où :

- q_e et q_t représentent respectivement les capacités d'adsorption du colorant à l'équilibre et à l'instant t (mg/g).
- k_1 désigne la constante de vitesse de ce modèle (min^{-1}).
- t correspond au temps de contact (min).

Les paramètres cinétiques k_1 et q_e théoriques sont déterminés graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue en traçant $\ln (q_e - q_t)$ en fonction de t , conformément au formalisme validé récemment dans la littérature (Çiçekçi, 2025).

B) LE MODELE DU PSEUDO-SECOND ORDRE

Les données cinétiques expérimentales ont également été analysées à l'aide de la forme linéaire du modèle de pseudo-second ordre, qui suppose généralement une étape limitante contrôlée par chimisorption. L'équation s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{h_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (32)$$

Où :

- h_2 (ou k_2) est la constante de vitesse du pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

La représentation graphique de la fonction linéaire $t/q_t = f(t)$ permet de déduire aisément, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine, la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) ainsi que la constante de vitesse du modèle (h_2) Wang *et al.*, (2024).

MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'étude des isothermes d'adsorption permet de décrire mathématiquement la distribution et le partage des molécules du bleu de méthylène entre la phase liquide (solution) et la phase solide (adsorbant) à l'état d'équilibre. Pour ce faire, deux modèles classiques d'isothermes ont été appliqués.

C) LE MODELE DE LANGMUIR

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse d'une adsorption homogène localisée en monocouche sur des sites actifs énergétiquement équivalents, sans interactions latérales entre les molécules adsorbées. Sa forme linéarisée classique est définie par l'expression suivante (Ediati *et al.*, 2025) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (11)$$

Où :

- q_e est la capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre (mg/g).
- C_e est la concentration résiduelle en colorant dans la solution à l'équilibre (mg/L).
- q_m représente la capacité maximale d'adsorption théorique correspondant à la saturation de la monocouche (mg/g).
- b (ou K_L) désigne la constante d'affinité de Langmuir (L/mg).

Afin d'évaluer l'efficacité et l'affinité du système d'adsorption, le facteur de séparation adimensionnel (R_L) est calculé à partir de la relation suivante (Huang *et al.*, 2025) :

$$R_L = \frac{1}{1 + b \cdot C_0} \quad (17)$$

Où C_0 représente la concentration initiale la plus élevée en colorant (mg/L). La nature de l'adsorption est qualifiée d'irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$).

D) LE MODELE DE FREUNDLICH

Le modèle de Freundlich est une approche empirique décrivant une adsorption multicouche s'opérant sur des surfaces énergétiquement hétérogènes. Sa forme linéarisée s'exprime ainsi (Obeid *et al.*, 2025) :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (27)$$

Où :

- K_F est la constante de Freundlich, indicatrice de la capacité globale d'adsorption du matériau ($\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$).
- $1/n$ est le paramètre d'hétérogénéité de la surface. Une valeur de ce facteur comprise entre 0 et 1 traduit un processus d'adsorption thermodynamiquement favorable.

RESULTATS ET DISCUSSION

INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT ET MODELISATION CINETIQUE

A) INFLUENCE DU TEMPS DE CONTACT

La figure 3 représente la quantité du bleu de méthylène adsorbée sur l'argile C_{206} à ces différents états (brut, activé et imprégné) en fonction du temps.

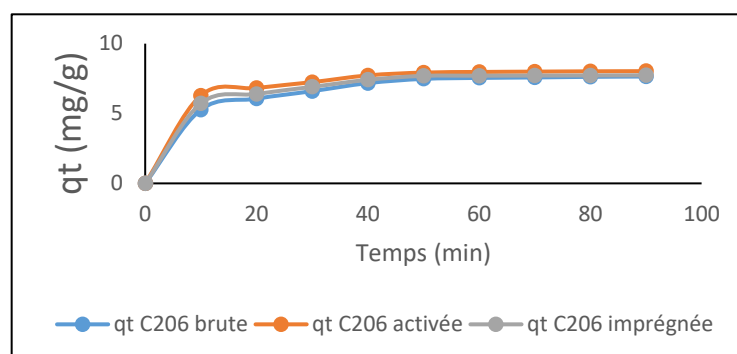


Figure 3: Évolution de la quantité de BM adsorbée en fonction du temps de contact sur les matrices argileuses C_{206} (m Argile : 50 mg ; C_0 : 5 mg/L ; V : 100 mL ; T : $28 \pm 2^\circ\text{C}$).

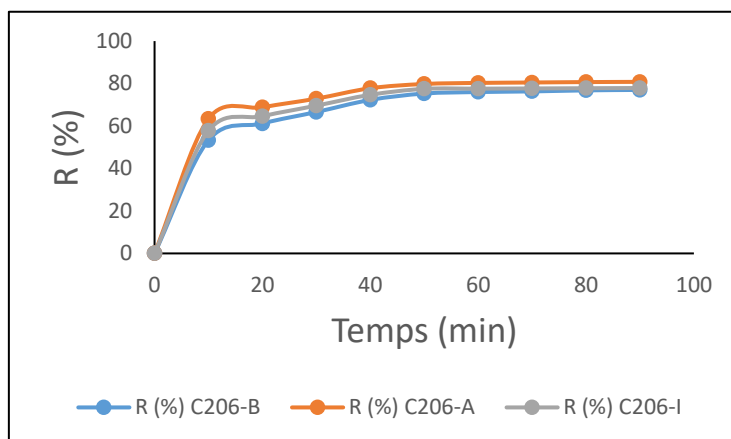


Figure 4: Evolution du pourcentage d'adsorption de BM en fonction du temps sur les matrices argileuses C_{206} (m Argile : 50 mg ; C_0 : 5 mg/L ; V : 100 mL ; T : $28 \pm 2^\circ\text{C}$).

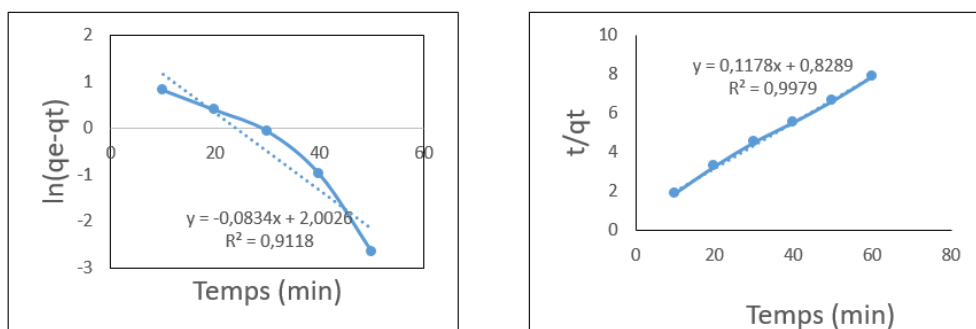
L'analyse cinétique de la figure 3 et 4 montre que l'adsorption du BM s'effectue en deux phases (une phase rapide initiale suivie d'une phase lente d'atténuation) pour atteindre un pseudo-équilibre à partir de 60 minutes. A ce temps de contact, l'efficacité suit l'ordre rigoureux $C_{206}\text{-A}$ (8,030 mg/g ; 80 %) > $C_{206}\text{-I}$ (7,760 mg/g ; 77,6%) > $C_{206}\text{-B}$ (7,600 mg/g ; 76 %). L'activation acide (H_2SO_4) surpasse les autres matrices en libérant la porosité et en maximisant les forces d'attraction électrostatiques de surface. L'imprégnation aux extraits d'*Allium sativum* améliore également la performance de l'argile brute grâce à la présence de groupements fonctionnels complexants (organosoufrés), bien que subit un léger encombrement stérique par rapport à la forme activée.

B) CONFRONTATION AUX MODELES CINETIQUE

Le temps d'équilibre nécessaire était déterminé par des expériences effectuées sur un volume de 100 mL d'une solution de bleu de méthylène de concentration 5 mg/L à des temps différents.

Les figures ci-dessous représentent graphiquement les droites de régression linéaire correspondante de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre. Ces droites ont permis de calculer les constantes de vitesse d'adsorption (k_1 et k_2) du bleu de méthylène sur la matrice argileuse C_{206} .

1) ÉTUDE DE L'ARGILE C206 BRUTE

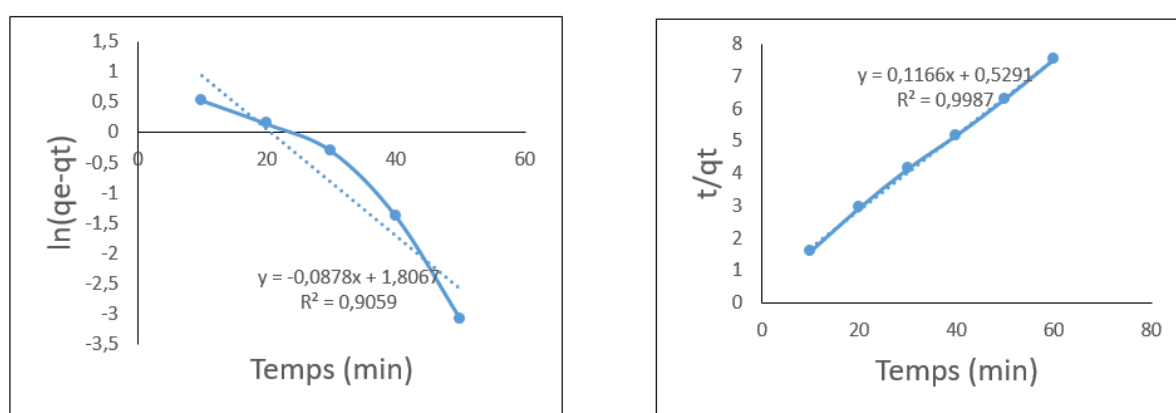


Modèle pseudo-premier ordre

Modèle pseudo-second ordre

Figure 5: Représentation des modèles cinétiques pour l'adsorption d'une solution du bleu de méthylène (5 mg/L) sur l'argile C₂₀₆ brute.

2) ÉTUDE DE L'ARGILE C206 ACTIVEE

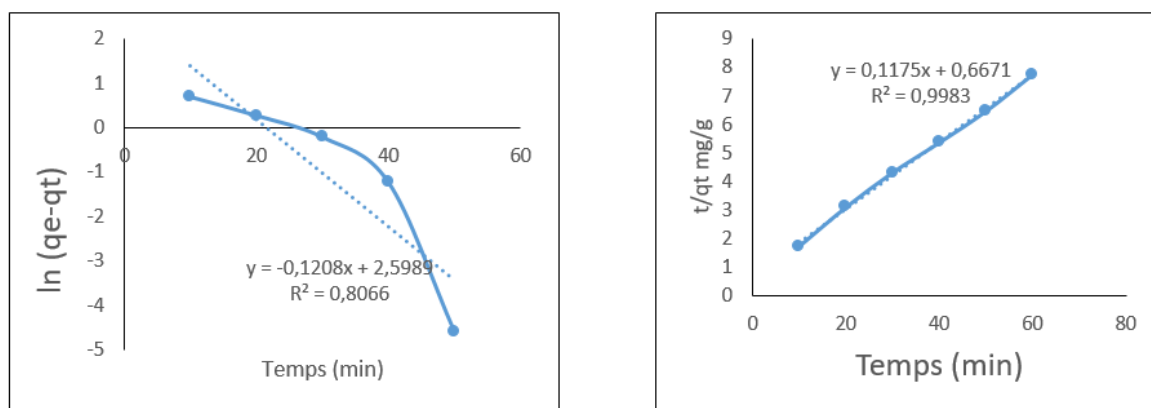


Modèle pseudo-premier ordre

Modèle pseudo-second ordre

Figure 6: Représentation des modèles cinétiques pour l'adsorption d'une solution du bleu de méthylène (5 mg/L) sur l'argile C₂₀₆ activée.

3) ÉTUDE DE L'ARGILE C206 IMPREGNEE



Modèle pseudo-premier ordre

Modèle pseudo-second ordre

Figure 7: Représentation des modèles cinétiques pour l'adsorption d'une solution du bleu de méthylène (5 mg/L) sur l'argile C₂₀₆ imprégnée.

Tableau 1: Paramètres cinétiques d'adsorption de bleu de méthylène (5mg/L) sur les matrices argileuses C₂₀₆

Critère de comparaison	Modèle du Pseudo-Premier Ordre (Lagergren, 1898)			Modèle du Pseudo-Second Ordre (Ho & McKay, 1999)		
	C ₂₀₆ B	C ₂₀₆ A	C ₂₀₆ I	C ₂₀₆ B	C ₂₀₆ A	C ₂₀₆ I
Constante de vitesse	$k_1 = 0,0834 \text{ min}^{-1}$	$k_1 = 0,0878 \text{ min}^{-1}$	$k_1 = 0,1208 \text{ min}^{-1}$	$k_2 = 0,0167 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_2 = 0,0257 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$	$k_2 = 0,0207 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$
Capacité théorique (q_e , calc)	7,410 mg/g	6,090 mg/g	13,450 mg/g	8,49 mg/g	8,58 mg/g	8,51 mg/g
Capacité expérimentale (q_e , exp)	7,600 mg/g	7,975 mg/g	7,760 mg/g	7,600 mg/g	7,975 mg/g	7,760 mg/g
Coefficient de corrélation (R^2)	0,9118 (Faible)	0,9059 (Faible)	0,8066 (Faible)	0,9979 (Excellent)	0,9987 (Excellent)	0,9983 (Excellent)

Il ressort du tableau ci-dessus que le modèle du pseudo-second ordre modélise fidèlement la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur l'ensemble des trois matrices, avec des coefficients de détermination très élevés ($0,9979 \leq R^2 \leq 0,9987$), avec des capacités théoriques en parfait accord avec les valeurs expérimentales. Cette corrélation démontre que la rétention du bleu de méthylène sur la matrice C₂₀₆ est régie par un mécanisme de **chimisorption** (Ho & McKay, 1999). Ce comportement s'accorde avec les observations rapportées par Hassaan *et al* (2023) qui ont également établi que l'adsorption du bleu de méthylène sur un adsorbant brut ou modifié suit une cinétique de pseudo-second ordre. Les constantes de vitesse (k_2) obtenues démontrent que l'activation acide favorise grandement la cinétique de fixation ($0,0257 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) par rapport à l'argile brute ($0,0167 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$). Enfin, la matrice imprégnée (C₂₀₆ I) révèle une réactivité intermédiaire ($0,0207 \text{ g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), validant la forte affinité chimique de l'extrait d'ail malgré un léger encombrement stérique.

INFLUENCE DES PARAMETRES OPERATOIRES ET MECANISMES A L'EQUILIBRE

A) EFFET DU PH DE LA SOLUTION

Le pH de la solution est un paramètre déterminant dans les procédés d'adsorption. Il conditionne directement la charge électrique de l'adsorbant et l'état de surface de l'adsorbant, ce qui influence la nature des interactions adsorbant/adsorbant.

En effet, l'influence du pH sur l'adsorption du BM a été évaluée à différentes valeurs (4, 6, 8 et 10). Les résultats correspondants sont présentés dans la **figure 7**.

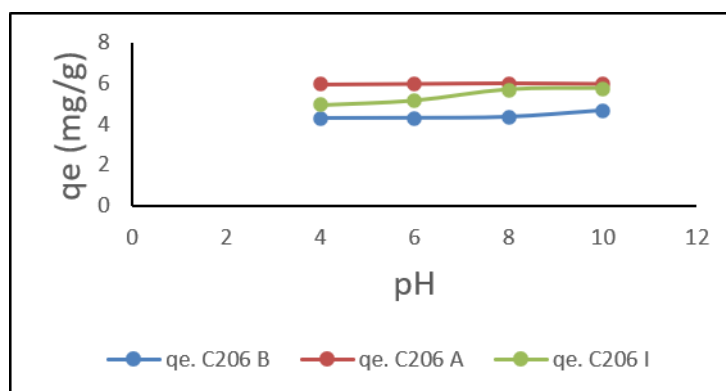


Figure 8: Evolution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les argiles C₂₀₆ en fonction du pH initial (m Argile : 50 mg ; C₀ : 5 mg/L ; V : 100 mL ; T : 28 ± 2°C, t : 60 min)

Il ressort de la **figure 8** que l'adsorption du BM croît de pH 4 à 10 pour les trois matrices argileuses d'après l'ordre C₂₀₆-A > C₂₀₆-I > C₂₀₆-B, ce qui s'explique la maximisation de l'attraction coulombienne des cations BM⁺ en milieu basique, en accord avec les travaux de Belhachemi et Addoun (2011). L'attaque acide a libéré l'accès aux charges négatives structurales permanentes et rend le matériau peu sensible aux variations de pH, ceci est prouvé par la courbe de la matrice C₂₀₆ A qui garde une capacité d'adsorption élevée et presque constante ($q_e \approx 6 \text{ mg/g}$) sur tout le domaine, comme l'ont confirmé Amari *et al.* (2018). Quant à la matrice C₂₀₆-I, elle montre une nette sensibilité aux variations du pH, avec une capacité d'adsorption variant de 5 à 6 mg/g. Ceci est similaire aux résultats de Saraswat et Rai (2021), qui ont trouvé que la déprotonation progressive des biomolécules végétales (groupements thiols, carboxylates, etc) crée de nouveaux sites d'ancrage anioniques à pH basique.

L'argile activée (C₂₀₆-A) présente un profil quasi-plat, prouvant que l'H₂SO₄ a libéré l'accès aux charges négatives permanentes de sa charpente cristalline. À l'inverse, la matrice imprégnée (C₂₀₆-I) y est très sensible en raison de la déprotonation progressive des biomolécules de l'ail qui offrent de nouveaux sites soufrés complexant. Cette optimisation

de la réactivité de surface s'aligne avec la littérature, confirmant que l'augmentation de la densité de charge négative de la série C_{206} gouverne ce processus.

B) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU BLEU DE METHYLENE ET MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION

1) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION INITIALE DU BLEU DE METHYLENE

L'étude de l'influence de la concentration initiale en colorant (C_0) permet d'évaluer la réponse des matrices argileuses face à une charge croissante en polluant. Ces essais ont été menés à température ambiante et au pH naturel de la solution (6,1), avec une masse constante de 50 mg de géomatériau pour un temps de contact de 60 minutes à différentes concentrations (0,5, 1, 2, 3, 4 et 5 mg/L).

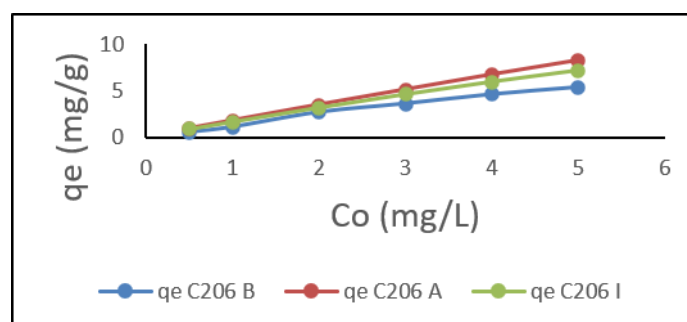


Figure 9: Evolution de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur les argiles C_{206} en fonction de la concentration initiale (m Argile : 50 mg ; C_0 ; V : 100 mL ; T : $28 \pm 2^\circ\text{C}$, t : 60 min)

L'analyse de la **figure 9** montre que la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) augmente de façon continue et linéaire avec la croissance de la concentration initiale pour les trois matrices argileuses. Pour un intervalle de C_0 de 0,5 à 5 mg/L la quantité adsorbée monte de 0,54 à 5,33 mg/g pour la C_{206} B, 0,88 à 7,13 mg/g pour la C_{206} I et 0,92 à 8,23 mg/g pour la C_{206} -A.

Sur le plan physico-chimique, cette tendance s'explique par le fait qu'une augmentation de la concentration initiale intensifie le gradient de concentration entre la phase liquide et la surface du solide. Ce phénomène était observé par Al-Heetimi *et al.* (2020) qui ont trouvé que cette croissance crée une force motrice thermodynamique significative, capable de surpasser la résistance au transfert de masse et de favoriser la diffusion du bleu de méthylène vers les sites actifs. L'absence d'un plateau d'équilibre de saturation sur l'intervalle étudié révèle que les monocouches ne sont pas saturés et que la matrice C_{206} possède des sites actifs non occupés capable de retenir des quantités plus importantes de soluté.

L'efficacité observée suit cet ordre : $C_{206}\text{-A} > C_{206}\text{-I} > C_{206}\text{-B}$, ce qui montre clairement l'apport des modifications effectuées : la matrice C_{206} B affiche la capacité d'adsorption la plus faible du fait de l'existence des phases amorphes d'origine naturelle qui bloquent l'accès aux espaces interfoliaires. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Nguetnkam *et al.* (2008) concernant l'impact de l'encombrement des pores sur des textures argileuses similaire d'Afrique Centrale.

L'activation acide dépasse le lot (8,23 mg/g à 5 mg/L) étant donné que le traitement à l'acide sulfurique dissout parfaitement ces phases amorphes encombrantes tout en libérant l'accès aux charges négatives du squelette cristallin. Ce constat était remarqué par Mnasri-Ghnimi et Frini-Srasra (2014) montrant que l'attaque acide ouvre préférentiellement les sites d'ancrage structuraux.

Enfin la fonctionnalisation par les extraits d'*Allium sativum* permet d'atteindre une performance intermédiaire excellente (7,13 mg/g). Cette amélioration par rapport à l'argile C_{206} B confirme l'insertion des principes actifs d'*Allium sativum* (composés polyphénoliques et organosoufrés) agissant comme des agents chélatants spécifiques sur la surface. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Nekouei *et al.* (2019), validant que la tendance remarquée se situe dans le prolongement de leurs recherches sur la bio-fonctionnalisation des adsorbants.

2) MODELISATION DES ISOTHERMES D'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE

L'étude des isothermes d'adsorption a pour but de décrire mathématiquement l'interaction entre le bleu de méthylène en solution et les sites actifs des différentes matrices argileuses à l'équilibre thermodynamique. Afin d'élucider le mode de distribution des molécules de colorant sur la surface argileuse de la série C_{206} , les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich ont été utilisés. Les paramètres des isothermes de Langmuir et de Freundlich ($Q_{\max}$, K_F , K_L et $1/n$) ont été déterminés par linéarisation de leurs équations. K_F (constante de Freundlich) est liée à la capacité d'adsorption du matériau : plus K_F est élevée, plus l'adsorbant a une grande capacité à capturer l'adsorbat. La valeur de $1/n$ quant à elle fournit des informations sur le caractère favorable de l'adsorption entre l'adsorbant et l'adsorbat. Pour $1/n < 1$, l'adsorbant a une bonne affinité pour l'adsorbat (adsorption favorable), pour $1/n = 1$, il n'y a pas de préférence (adsorption linéaire) ; et enfin, lorsque $1/n > 1$, cela indique qu'il n'y a pas d'affinité (adsorption défavorable). Quant à K_L (constante de Langmuir), elle est liée à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat : plus K_L est élevée, plus l'affinité est forte.

La modélisation de ces isothermes a été réalisée à l'aide des équations linéarisées des deux modèles. Les figures 10, 11 et 12 ainsi que le tableau 2 représentent respectivement les droites de régression linéaire de Langmuir et de Freundlich pour l'argile brute (C₂₀₆-B), l'argile activée (C₂₀₆-A) et l'argile imprégnée (C₂₀₆-I).

➤ ARGILE C₂₀₆ BRUTE

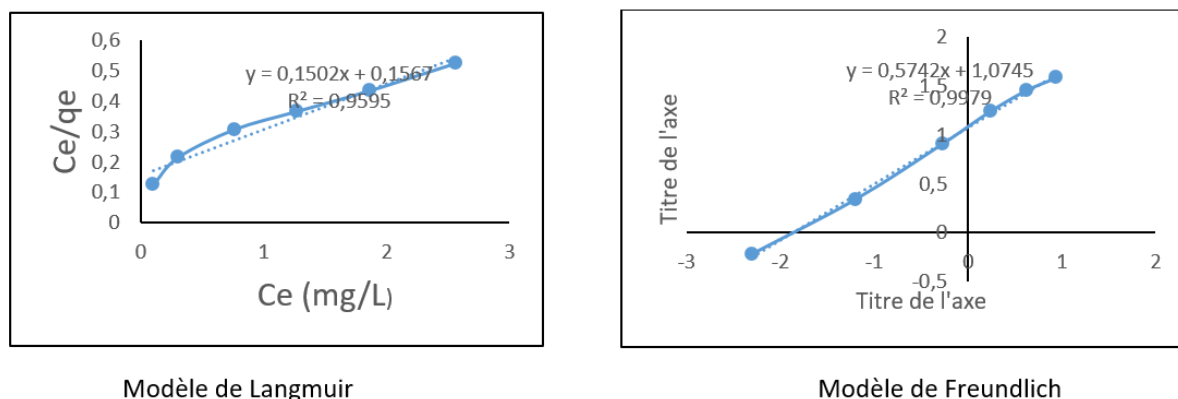


Figure 10: Représentation des isothermes d'adsorption d'une solution du bleu de méthylène sur l'argile C₂₀₆ brute.

➤ ARGILE C₂₀₆ ACTIVEE

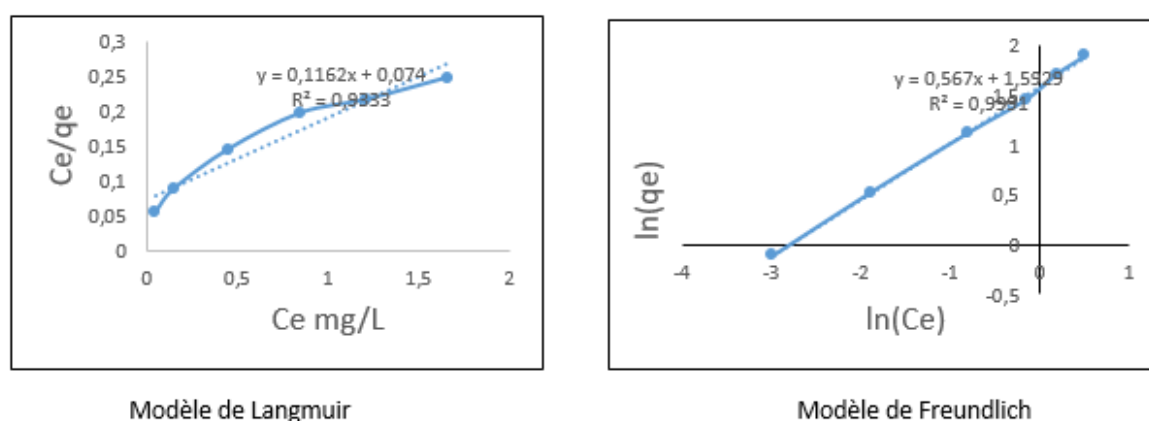


Figure 11: Représentation des isothermes d'adsorption d'une solution du bleu de méthylène sur l'argile C₂₀₆ activée.

➤ ARGILE C₂₀₆ IMPREGNEE

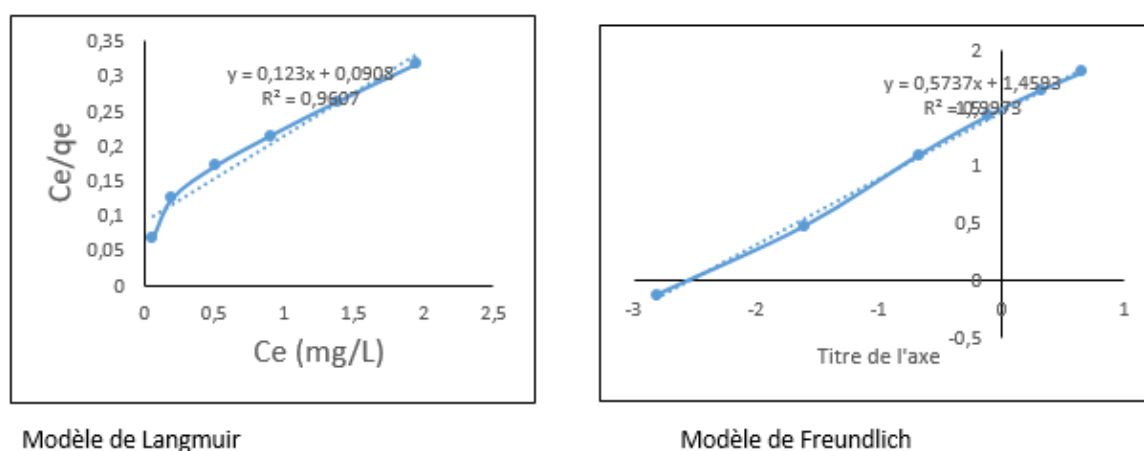


Figure 12: Représentation des isothermes d'adsorption d'une solution du bleu de méthylène sur l'argile C₂₀₆ imprégnée.

Tableau 2: Paramètres de l'isotherme de Langmuir et de Freundlich

Paramètres	Q _{max} mg/g	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
		K _L (L/mg)	R ²	R _L (C ₀ = 5mg/L)	F _L (mg/g)	1/n	R ²
C ₂₀₆ brute	6,66	0,96	0,9595	0,17	2,93	0,57	0,9979
C ₂₀₆ activée	8,61	1,57	0,9333	0,11	4,92	0,57	0,9991
C ₂₀₆ imprégnée	8,13	1,36	0,9607	0,13	4,30	0,57	0,9973

L'analyse des données reportées dans le tableau 2 met en évidence que le modèle de Freundlich dépasse celui de Langmuir dans l'ensemble de la série de l'argile C₂₀₆ avec des coefficients de corrélation (R²) allant de 0,9972 à 0,9991 contre 0,9333 à 0,9800. Ceci prouve une adsorption en multicouches sur une surface hétérogène. Ce qui veut dire que le modèle de Freundlich est privilégié. Cette tendance corrobore avec les résultats de Belhachemi et Addoun (2011) et ceux de Hassaan *et al* (2023).

Les valeurs de 1/n comprises de 0,52 à 0,58 sont < 1, cela traduit une bonne affinité entre l'adsorbant et l'adsorbé (adsorption favorable). La constante de Freundlich de l'argile activée est plus élevée (K_F = 4,92), ce qui se traduit par l'ouverture de la microporosité décrite par Bahattacharyya et Guta (2008). L'argile imprégnée possède une constante inférieure à celle de l'argile activée pourtant supérieur à celle de l'argile brute. Ceci s'accorde aux travaux de Yao *et al* (2014) sur l'adsorption sur les matériaux hybrides, ils valident l'apport de nouveaux sites de coordination par les fonctions organosoufrées et polyphénoliques issues de l'extrait d'*Allium sativum*. L'activation acide augmente la capacité maximale théorique d'adsorption (Q_{max}) de l'argile brute de 6,66 à 8,61 mg/g par développement de la porosité, tandis que l'imprégnation à l'extrait d'ail la fixe à 8,13 mg/g en raison d'un léger encombrement stérique dans le réseau poreux.

CONCLUSION

Cette étude s'est concentrée sur l'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile C₂₀₆ (brute : C₂₀₆-B, activée : C₂₀₆-A et imprégnée : C₂₀₆-I) de la région de Lukala en République Démocratique du Congo. Les résultats expérimentaux démontrent que les modifications chimiques et organiques optimisent considérablement ses capacités d'adsorption, suivant l'ordre d'efficacité croissant : C₂₀₆-A > C₂₀₆-I > C₂₀₆-B. La quantité de colorant adsorbée par gramme d'argile augmente avec le pH de la solution et la concentration initiale en bleu de méthylène. L'étude cinétique révèle que l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les échantillons d'argile C₂₀₆ est atteint au bout de 60 minutes et que le mécanisme est parfaitement décrit par le modèle du pseudo-second ordre. L'argile activée offre la cinétique la plus rapide (k₂ = 0,0257 g. mg⁻¹. min⁻¹). L'isotherme de Freundlich modélise de manière satisfaisante le processus d'adsorption du colorant bleu de méthylène sur les argiles C₂₀₆. Les paramètres 1/n < 1 et K_F attestent de la forte affinité du bleu de méthylène pour ces matériaux, favorisée par la porosité induite par l'activation acide et les sites complexants organosoufrés issus de l'imprégnation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Al-Heetimi, D. T., Al-Azzawi, M. N., & Al-Bayati, M. N. (2020). Adsorption study of methylene blue dye from aqueous solutions using natural local materials. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Sciences*, 13(2), 45–52.
2. Alvarino, R., Ngombe Odiko, M., & Lukebila, P. (2023). Elaboration et caractérisation physico-chimique de matrices argileuses modifiées pour l'épuration des eaux. *Revue Congolaise des Sciences Chimiques*, 12(1), 15–28.
3. Amari, A., Gannouni, A., & Bellagi, A. (2018). Effect of acid activation on the structural and adsorptive properties of local clays for cationic dyes removal. *Applied Clay Science*, 161, 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.05.012>
4. Anand, A., Kumar, S., & Singh, P. (2023). Contamination of water resources by industrial effluents and persistent organic pollutants: Environmental risks and remediation strategies. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(15), 42100–42118. <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25410-x>
5. Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S. (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114–131. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
6. Batiha, G. E. S., Beshbishy, A. M., Wasef, L. G., Elewa, Y. H. A., Al-Sagan, A. A., Abd El-Hack, M. E., Taha, A. E., Abd-Elhakim, Y. M., & Devkota, H. P. (2020). Chemical constituents and pharmacological activities of garlic (*Allium sativum* L.): A review. *Nutrients*, 12(3), Article 872. <https://doi.org/10.3390/nu12030872>
7. Belhachemi, M., & Addoun, F. (2011). Comparative study of methylene blue adsorption onto activated carbons prepared from date stones by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials*, 192(3), 1250–1259. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.038>
8. Bennani Karim, A., Mounir, B., Mounir, M., & Zaokari, A. (2010). Étude de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur la chitine et la chitosane issues des déchets de crevettes. *Molecules*, 15(8), 5280–5295.
9. Bishnoi, S., Sharma, R., & Mehta, D. (2024). Recent advances in clay-based geomaterials for environmental remediation: A comprehensive review. *Journal of Environmental Management*, 351, Article 119800. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.119800>

10. Çiçekçi, A. (2025). Linearized kinetics and pseudo-first-order mechanism dynamics of organic dyes on organo-clays. *Journal of Molecular Liquids*, 402, Article 124510. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2025.124510>
11. Ediaty, R., Prasetyo, E., & Widiastuti, N. (2025). Adsorption isotherm models of methylene blue onto acid-treated natural clays: Langmuir and Freundlich comparative evaluation. *Desalination and Water Treatment*, 318, Article 100412. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.100412>
12. El-Mekkawi, S. A., Abdel-Gawad, S. A., & Galal, H. R. (2021). Hard and soft acids and bases (HSAB) principle applied to the functionalization of clay minerals for cationic dye uptake. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66(4), 1805–1815. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00025>
13. Gao, Y., Zhang, X., & Liu, Y. (2022). Solid matrices and green adsorbents for wastewater purification: Mechanism and industrial applications. *Chemosphere*, 295, Article 133850. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.133850>
14. Grim, R. E. (1968). *Clay mineralogy* (2^e éd.). McGraw-Hill.
15. Hassaan, M. A., El Nemr, A., & Pantaleo, A. (2023). Adsorption mechanisms of methylene blue onto raw and modified clay surfaces: Kinetic and isotherm modelling. *Environmental Science and Pollution Research*, 30(8), 21105–21120. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-23580-z>
16. Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451–465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
17. Huang, L., Zhou, C., & Wang, Z. (2025). Separation factor and thermodynamic insights on monolayer dye sorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 680, Article 132710. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.132710>
18. Iwuozor, K. O., Emenike, E. C., & Adeniyi, A. G. (2023). Eco-friendly and cost-effective technologies for organic dye removal from industrial effluents. *Water, Air, & Soil Pollution*, 234(2), Article 112. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06105-8>
19. Lallmunsiam, L., Lee, S. M., & Tiwari, D. (2023). Synthetic dye persistence and aromatic stability against conventional biological treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 119, 45–60. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2022.11.035>
20. Madejová, J. (2003). FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31(1), 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6)
21. Mango Itulamy, C. (2019). *Caractérisation minéralogique et cristallographique des gisements silico-alumineux du Kongo-Central* [Thèse de doctorat inédite]. Université de Kinshasa.
22. Mnasri-Ghnimi, S., & Frini-Srasra, N. (2014). Removal of heavy metals from aqueous solutions by acid-activated Tunisian clays. *Applied Clay Science*, 99, 269–277. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.008>
23. Mukherjee, S., Debnath, B., & Roy, S. (2022). Limitations of raw geomaterials in wastewater treatment: Selectivity barriers and activation solutions. *Environmental Technology & Innovation*, 27, Article 102450. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2022.102450>
24. Nekouiean, K., Dehghani, M., & Hoseini, M. (2019). Bio-functionalization of clay surfaces using plant extracts for enhanced contaminant adsorption. *Journal of Cleaner Production*, 225, 1100–1110. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.03.310>
25. Ngombe Odiko, Carlos, Giresse Kasiama Nkal, TSHILANDA DINANGAYI Dorothée, KINDELA FADJAY Jean-Faustin (2026). Élaboration et caractérisation d'un géomatériau hybride à base d'argile locale imprégnée d'extraits d'*Allium sativum*. *Annales de la Faculté des Sciences*, 18(1), 85–98.
26. Nguetkam, J. P., Kamga, R., Villiéras, F., Ekodeck, G. E., & Yvon, J. (2008). Assessing efficiency of acid-treated clays from Cameroon in decolorizing palm oil. *Applied Clay Science*, 39(1–2), 31–42. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.008>
27. Obeid, L., El-Khaiary, M., & Zeid, A. (2025). Empirical isotherm modelling for multilayer adsorption on heterogeneous clay matrices. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 13(1), Article 111820. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.111820>
28. Pearson, R. G. (1963). Hard and soft acids and bases. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22), 3533–3539. <https://doi.org/10.1021/ja00905a001>
29. Saraswat, S., & Rai, J. P. N. (2021). Deprotonation behavior of plant bio-molecules and thiols at alkaline pH for cationic dye binding. *Bioresource Technology Reports*, 15, Article 100780. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2021.100780>
30. Uddin, M. K. (2021). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on kaolinite and illite. *Progress in Materials Science*, 122, Article 100800. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100800>
31. Vaculíková, L., Plevová, E., & Vallová, H. (2011). Characterization of clay minerals by infrared spectroscopy and X-ray powder diffraction. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, 8(2), 193–197.
32. Wang, J., Chen, X., & Liu, B. (2024). Kinetics of chemical adsorption processes: Re-evaluating the pseudo-second-order mechanism for cationic dyes on porous clays. *Chemical Engineering Journal*, 480, Article 148120. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.148120>
33. Yao, Y., Xu, F., & Chen, J. (2014). Adsorption of cationic dyes on functionalized hybrid clay materials: Role of organosulfur and polyphenolic coordination sites. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(14), 11350–11360. <https://doi.org/10.1021/am502100q>