



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
كلية العلوم و التكنولوجيا
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N° d'ordre : M2...../GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

Adsorption de Rouge Congo par une argile de type 1:1 modifiée chimiquement

Présenté par

AISSAOUI Nour El Houda

Soutenu le 06/07/ 2022 devant le jury composé de :

Présidente	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur	TERMOUL Mourad	Maître de conférences A	Université de Mostaganem
Encadrant	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-encadrant	KHELIFA Mounir	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Dédicaces

Je dédie ce travail

*À ma mère pour son amour, ses encouragements et ses
sacrifices*

*À mon père, pour son soutien, son affection et la confiance
qu'il m'accorde et pour les bonnes conditions qu'il m'a
fournies durant mes années d'études*

*À mes frères, ma sœur et ma belle-sœur qui m'ont toujours
soutenu et encouragé.*

*À mes amies Amina, Zahra et Meriem pour leurs fidélités
et leurs amitiés infinies.*

Et à tous ceux qui ont participé à ma réussite

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu le tout-puissant et miséricordieux de m'avoir donné la force et le courage de mener ce travail à terme

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant **Monsieur KHELIFA Amine**, Professeur à l'université de Mostaganem qui m'a fait l'honneur de diriger avec beaucoup d'attention et de soin ce travail, pour sa disponibilité permanente, son aide et les conseils précieux qu'il m'a prodigués tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également aux membres du jury **Madame MAROUF Kheira** épouse **KHELIFA**, Professeure à l'université de Mostaganem et **Monsieur TERMOUL Mourad**, Maître de Conférences A à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce travail.

Je remercie également **Monsieur KHELIFA Mounir**, doctorant 3^{ème} cycle à l'université de Mostaganem pour son aide et ses conseils durant toute la période de préparation de ce modeste travail

Je tiens aussi à remercier **Monsieur AMAR Amine**, doctorant 3^{ème} cycle à l'université de Mostaganem pour avoir eu la patience de répondre à mes innombrables questions, son soutien et ses conseils.

Je tiens aussi à remercier les membres et mes collègues du laboratoire pour leur travail d'équipe et leur gentillesse.

Sommaire

Introduction générale	01
Chapitre I : Partie bibliographique	
I.1. Argiles.....	03
I.1.2. Minéralogie de l'argile.....	03
I.1.2.1. Structure des minéraux argileux.....	03
I.1.2.2. Classification des minéraux argileux.....	04
I.1.3. Minérale argileux 1 :1 de type Halloysites	08
I.1.4. Modification des argiles type 1 :1	09
I.2. Adsorption	10
I.2.1. Types d'adsorption	11
I.2.2. Classification des isothermes d'adsorption.....	11
I.3. Colorants	13
I.3.1. Généralité.....	13
I.3.2. Les colorants synthétiques.....	13
I.3.2.1. Rouge Congo	13
-Définition	13
-Structure du rouge Congo.....	14
-Propriété acido-basique	14
-Propriété physico-chimique du rouge Congo.....	15
-Utilisations.....	16
-Toxicité.....	16
I.4. Conclusion	16
Références bibliographiques	17
Chapitre II. Adsorption de rouge Congo par une argile de type 1 :1 modifiée par H₂SO₄	
Introduction.....	19
II.1. Situation géographique des argiles de djebel debbagh.....	19
II.2. Protocole de la modification chimique.....	19
II.3. Caractérisation par BET.....	20
II.4. Adsorption de rouge Congo	22
II.4.1. Balayage.....	24
II.4.2. Courbe d'étalonnage.....	24
II.4.3. Effet du pH	25
II.4.4. Cinétique d'adsorption.....	26
II.4.4.2. Diffusion intra-particulaire	31
II.4.4.3. Modèle d'Elovich	32

II.4.5. Isothermes d'adsorption.....	34
II.4.6. Affinité d'adsorption	36
II.4.7 Tableau de comparaison des quantités de rouge Congo adsorbées.....	36
II.4.8. Description des isothermes	37
II.4.8.1 Modèle de Langmuir	37
II.4.8.2 Modèle de Freundlich	39
II.4.9. Grandeurs thermodynamiques	41
II.5. Désorption et régénération	43
II.5.1 Désorption de Rouge Congo par différents solvants	44
II.5.2 Régénération par le méthanol.....	45
II.6. Conclusion	45
Références bibliographiques	46

Chapitre III : Planification des expériences appliquée à l'adsorption de rouge congo

Introduction	49
III.1. Utilisation des plans d'expériences.....	49
III.2. Etapes des plans d'expériences.....	49
III.3. Méthode des plans d'expérience.....	50
III.3.1. Notion d'espace expérimental.....	50
III.3.2 Effet d'un facteur.....	50
III.3.3. Notion d'interaction.....	51
III.3.4. Notion de surface de réponse.....	51
III.3.5. Notion de modélisation mathématique	52
III.4. Plan factoriel complet à 2 niveaux.....	53
III.4.1. Avantages des plans factoriels complets	53
III.5. Planification des expériences appliquée a l'adsorption de rouge Congo.....	54
III.5.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux	54
III.5.2. Analyse statistique des résultats.....	55
III.5.3. Diagramme des effets principaux.....	57
III.5.4. Diagramme de Pareto.....	57
III.5.5. Diagramme des interactions.....	59
III.5.6. Graphique de contour.....	60
III.5.7. Evaluation de la qualité du modèle	62
III.6. Conclusion	65
Références bibliographiques.....	66
Conclusion générale	67

INTRODUCTION GENERALE

La pollution est un problème majeur de santé publique et d'environnement. Celle concernant l'eau est sans doute l'un des aspects les plus préoccupants de la dégradation du milieu naturel et de son équilibre. La pollution de l'eau et, donc, sa contamination est due à la libération de certains composés dangereux et peu biodégradables, tels que les hydrocarbures, métaux lourds, pesticides et colorants. Ces derniers produisent parfois, après décomposition, des substances plus toxiques, voire cancérogènes.

Au fil des ans, différentes techniques ont été employées pour les éliminer. Parmi celles-ci, nous pouvons mentionner la précipitation chimique, l'échange d'ions, la biodégradation, le traitement électrochimique, l'osmose inverse, les procédés d'oxydation avancés et l'adsorption. La précipitation chimique est inappropriée pour éliminer les faibles concentrations et produit une grande quantité de boues. La biodégradation nécessite du temps pour venir à bout des substances toxiques. En dépit de son efficacité, l'osmose inverse est une technique onéreuse, car elle requiert un remplacement fréquent de membranes. L'échange ionique est également une opération coûteuse, au même titre que les procédés d'oxydation avancés, tandis que les processus électrolytiques sont considérés rentables seulement pour des solutions concentrées. L'adsorption constitue une solution très intéressante, grâce à son coût réduit, sa grande efficacité et la facilité de sa mise en oeuvre. En raison de leur abondance et faible coût, la recherche s'est orientée sur des adsorbants naturels tels que les argiles. En plus de l'adsorption, les argiles ont un large éventail d'utilisations tels que la construction, céramique industrielle et artisanale, terre de blanchiment pour l'industrie des graisses, papier industriel, peintures, moulage, santé, bien-être, cosmétologie, hygiène corporelle et pharmacie.

L'étude présentée dans ce mémoire de master s'inscrit dans le cadre des activités de recherche du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M). Elle est dédiée à la valorisation du matériau DD3 (Djebel Debbagh gisement n° 3). Il s'agit d'une argile de type 1:1, une halloysite, provenant de Djebel Debbagh (Guelma). Avant adsorption, l'halloysite de Djebel Debbagh a subi une attaque acide par H_2SO_4 , 10 M. Cette modification est susceptible d'augmenter la surface spécifique et le volume des pores. C'est ainsi que les matériaux avant et après modification ont été caractérisés par adsorption d'azote à 77 K. L'adsorption de rouge Congo, un colorant azoïque, a été effectuée en variant plusieurs paramètres, tels que le pH, le temps, la concentration de la solution et la

température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, établissement des isothermes expérimentales et leur modélisation ainsi qu'une étude thermodynamique. Six éluants ont été employés pour extraire le rouge Congo à partir de la phase solide. L'étude de la régénération a consisté à évaluer cinq cycles d'adsorption–désorption. Une deuxième partie, dédiée à la planification des expériences, a également été réalisée en utilisant le logiciel MINITAB 18. Le but est de compléter le travail expérimental par une étude mathématique et trouver une corrélation entre les paramètres concentration, temps de contact et température ainsi que leur influence sur l'adsorption de rouge Congo.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres:

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

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

CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. ARGILES

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante ". Du XIIe au XVIe siècle, argile se disait "Ardille", puis ce mot est devenu "arzille", puis "arsille" pour finir en "argile" [1]. Les argiles sont des roches constituées majoritairement de minéraux argileux associés à d'autres minéraux qui n'induisent aucune plasticité tels que le quartz, le calcaire, la dolomie, le gypse, les oxydes, les hydroxydes..., et qui ne durcissent pas forcément au séchage et la cuisson. Les minéraux argileux sont fondamentalement constitués de silicium, aluminium, oxygène et ions hydroxyles. Ce sont des phyllosilicates d'alumine hydratés, le diamètre moyen des particules est relativement fin ($< 2 \mu\text{m}$).

I.1.2. Minéralogie de l'argile

I.1.2.1. Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets, dans la plupart des cas, d'où leur appellation de phyllosilicates. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ils sont également appelés plus simplement silicates lamellaires [2]. Ces feuillets sont constitués de deux couches : la couche tétraédrique (noté T ou Te) et la couche octaédrique (noté O ou Oc), dont les sommets sont occupés par les ions d'oxygène et d'hydroxyle (O^{2-} , OH^-). Ces ions chargés négativement ont tendance à se repousser et forment une charpente où peut être logée des cations qui assurent la stabilité électrostatique de l'ensemble de la structure.

- Couche tétraédrique

Un tétraèdre TO_4 est composé d'un atome de silicium (atome central) (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O), chaque groupement TO_4 est lié aux tétraèdres voisins. Les groupes tétraèdres de silice sont disposés en réseau hexagonal qui se répète à l'infini pour former une feuille de composition $\text{Si}(\text{OH})_4$. Les tétraèdres sont liés ensemble par leurs bases en partageant un ion d'oxygène entre deux tétraèdres, pour former une couche tétraédrique (Figure I.1). La forme générale de cet ensemble est $n [(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$. L'épaisseur de la couche tétraédrique est d'environ $3,4 \text{ \AA}$ [3].

- Couche octaédrique

Un octaèdre est formé de cations métalliques tels que Mg^{2+} ou Al^{3+} , entourés par des groupements hydroxyles (OH^-). Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec les couches tétraédriques se fait au niveau des oxygènes. Ils sont liés de telle sorte que chaque groupement fonctionnel (OH^-) est partagé entre 3 unités octaédriques. La formule générale de ce groupement est $n [Al_2(OH)_6]$ ou $n [Mg_3(OH)_6]$ (Figure I.1). L'épaisseur de cette couche octaédrique est de 5,05 Å [4]

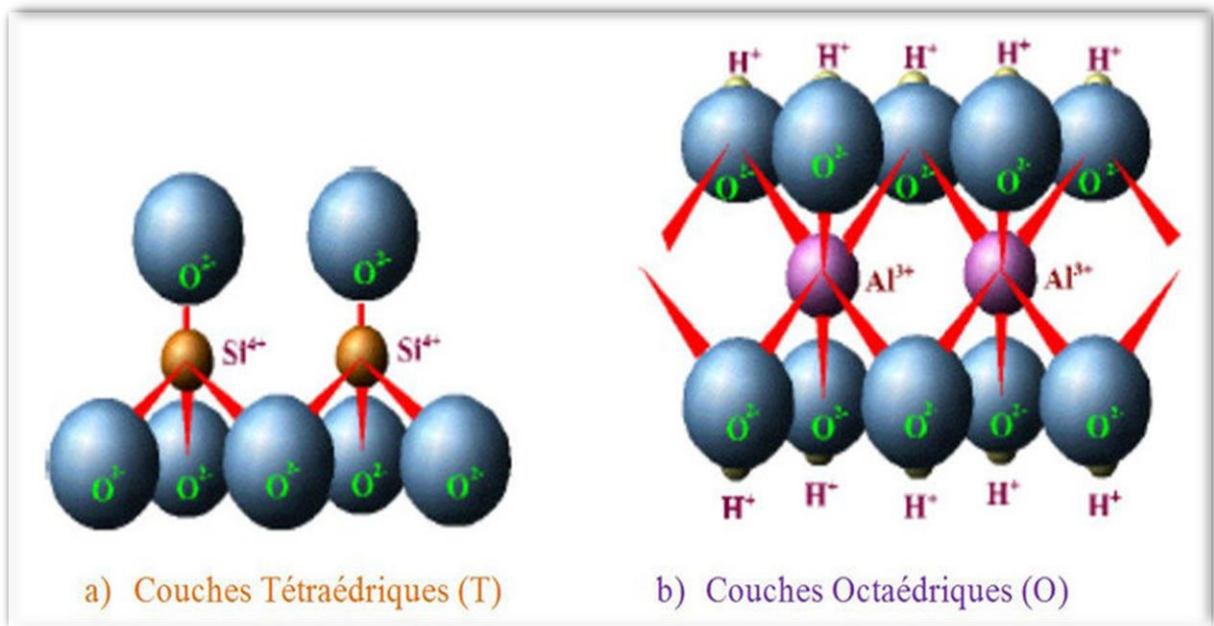


Figure I.1. Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique.

I.1.2.2. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est basée sur plusieurs paramètres, en particulier l'épaisseur, la structure et la constitution du feuillet, le caractère di ou tri octaédrique, la charge interfoliaire et son origine, la nature du cation compensateur de la charge, la répartition des cations compensateurs, etc. ... [5].

Les classifications les plus courantes sont celles établies par l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), qui a permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants:

- Type de feuillets, 2:1 ou 1:1.
- Charge globale de feuillets.
- Nature des cations interfoliaires.
- Epaisseur et la structure du feu.

La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes [6].

➤ Minéraux de type TO

Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres (O) et une couche de tétraèdres (T): TO. Il est symbolisé par TO ou type 1:1. L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å (Figure I.2).

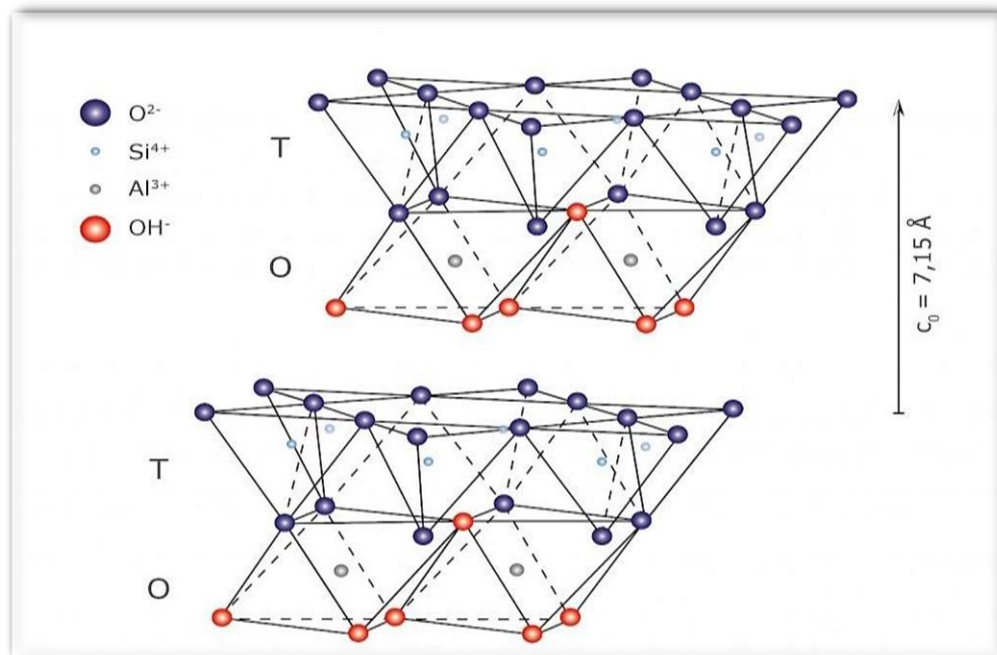


Figure I.2. Argile de type 1:1.

Le représentant de cette famille le plus commun est la kaolinite, de formule générale (Si₂) (Al₂) O₅(OH)₄, cette argile est dite dioctaédrique. Sa morphologie est représentée ci-dessous (Figure I.3).

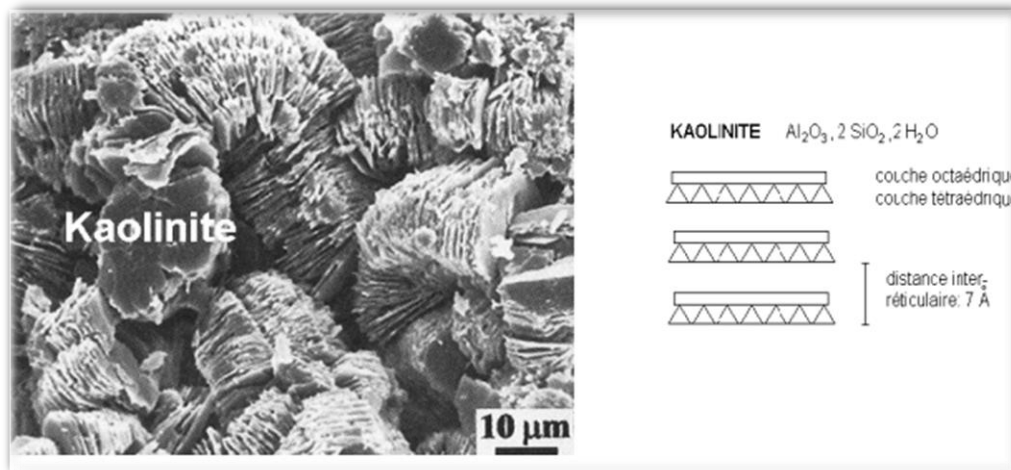


Figure I.3. Morphologie du minéral kaolinite.

➤ Minéraux de type TOT

Ces minéraux ont une structure de type T/O/T ou 2:1. Ils se composent d'une couche octaédrique qui se trouve entre deux couches tétraédriques dont l'une est renversée par rapport à l'autre (Figure I.4). L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'interfeuille. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [7].

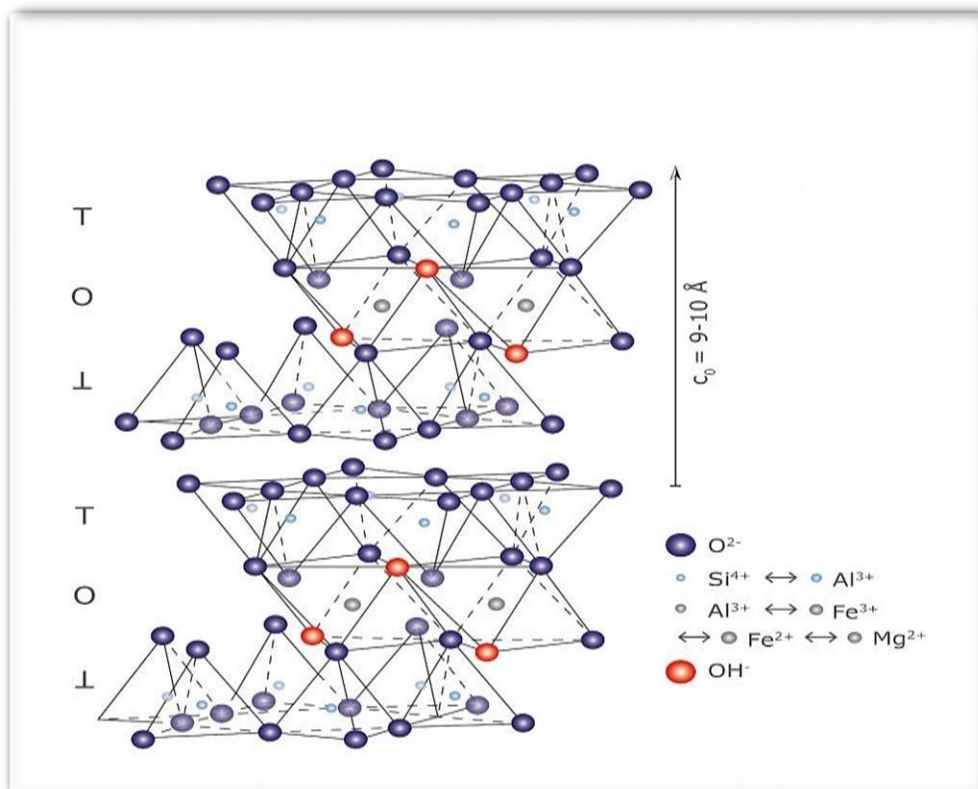


Figure I.4. Structure d'une argile de type 2 :1.

➤ Minéraux de type TOTO

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. Ces argiles sont dites de type T/O/T/O ou 2:1:1 (Figure I.5). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å. A ce type correspond le groupe des chlorites [7].

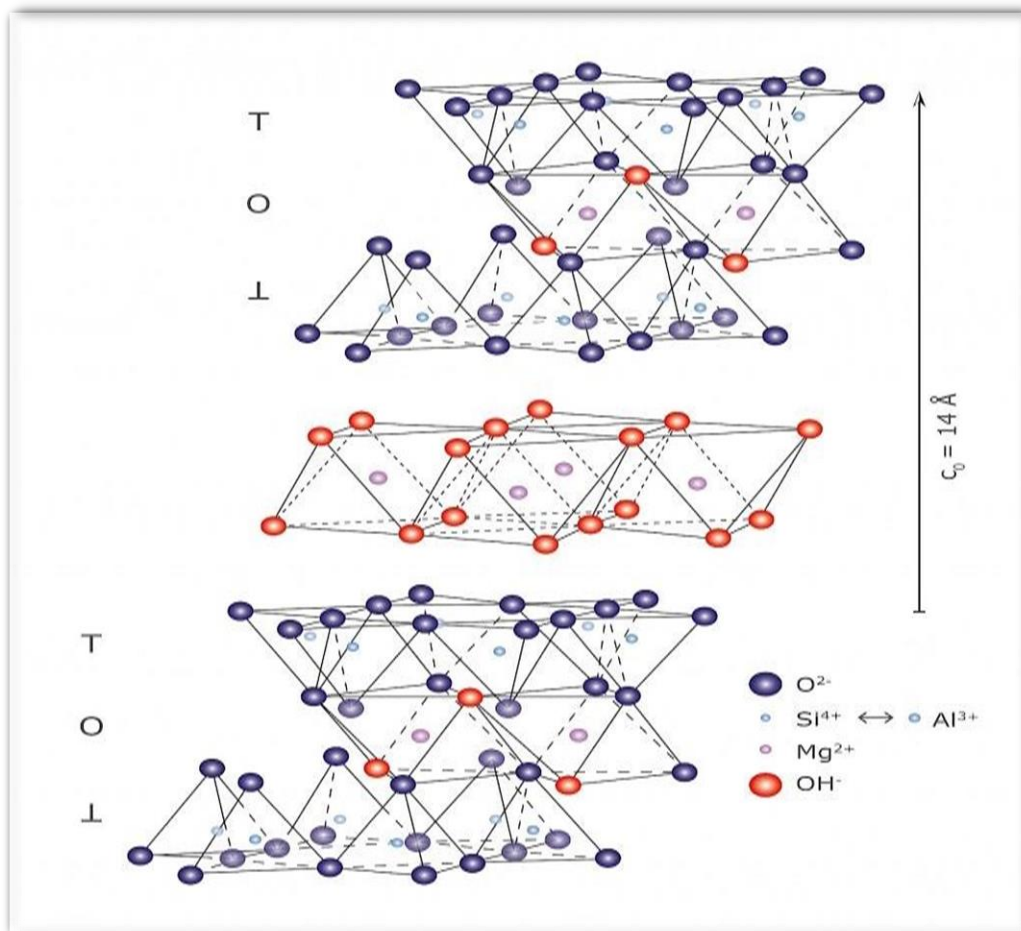


Figure I.5. Représentation schématique de chlorite.

➤ Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles. C'est l'association de deux ou plusieurs feuillets, qui s'alternent de différentes manières (Figure I.6).

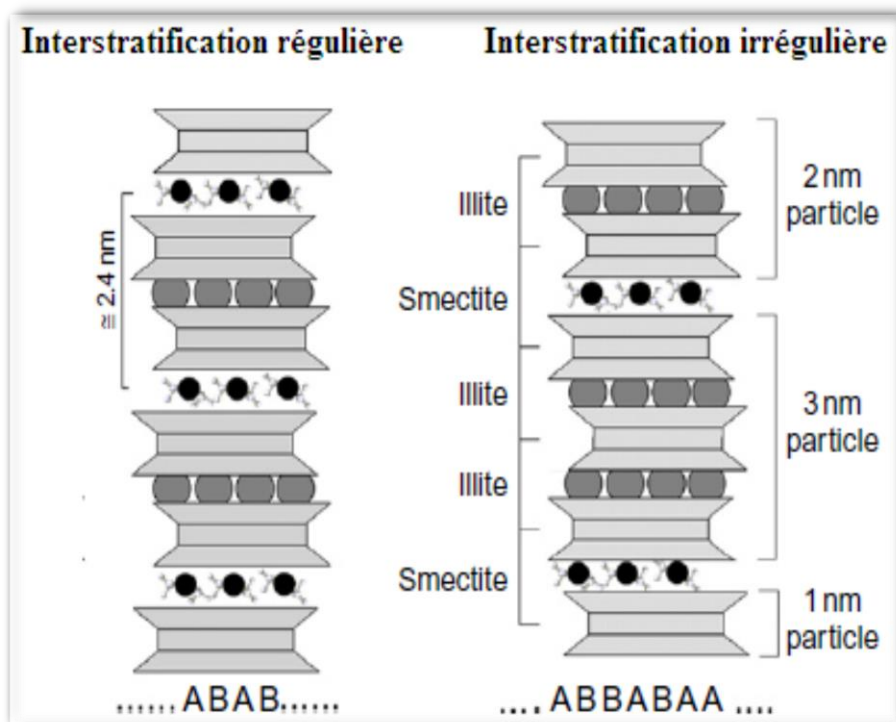


Figure I.6. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.

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

Le nom halloysite a été donné en l'honneur d'Omalius d'halloy. L'halloysite est un minéral argileux silicaté de type phyllosilicate qui est chimiquement similaire à la kaolinite, mais la couche unitaire d'halloysite est séparée par une seule couche de molécules d'eau. Par conséquent, sa formule chimique est $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4n\text{H}_2\text{O}$ (Figure I.7)

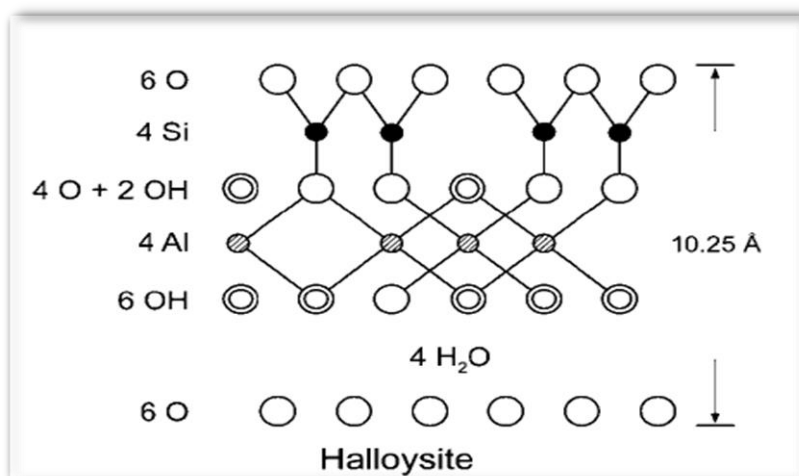


Figure I.7. Structure de l'halloysite hydratée.

L'hydrate d'halloysite (lorsque $n = 2$) est appelé "halloysite (10 Å)", avec une couche de molécules d'eau entre plusieurs couches, et la notation "10 Å" indique la valeur d_{001} . La structure déshydratée des halloysites (lorsque $n = 0$) est appelée "halloysite (7 Å)" est obtenue par la perte de molécules d'eau sous l'influence d'un léger chauffage et/ou d'un environnement vide. Leurs surfaces externes sont constituées de groupes Si–O–Si et leurs surfaces internes sont en Al–OH. Ajusté comme un tétraèdre et enroulé du fait du décalage entre ces deux feuillets (Figure I.8).

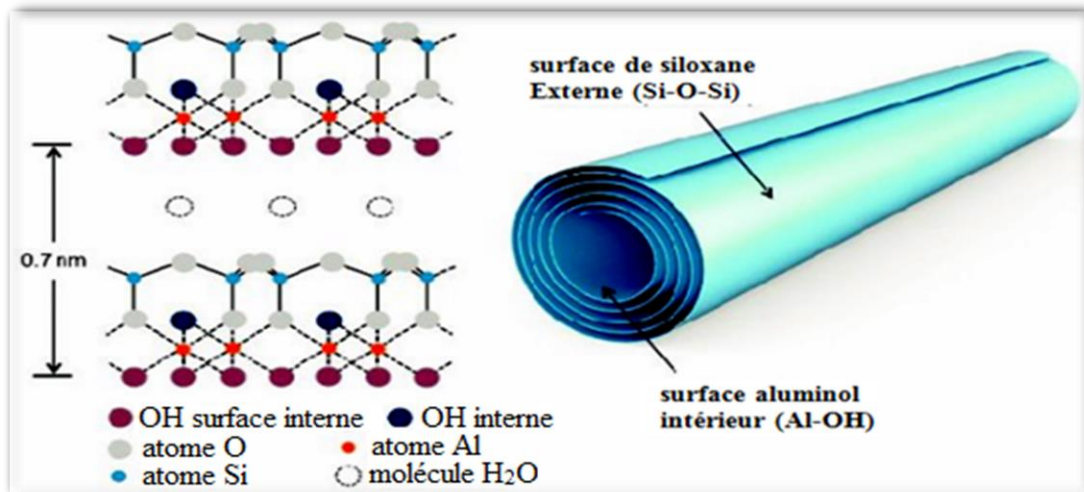


Figure I.8. Structure de l'halloysite.

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

Les argiles de type 1:1 modifiées ont attiré l'attention de nombreux chercheurs et ont été à l'origine de matériaux nanocomposites. La forme tubulaire creuse et la structure cristalline unique de l'halloysite facilitent sa modification et sa dispersion. Diverses méthodes sont utilisées pour rendre fonctionnel l'halloysite telles que l'intercalation, la fonctionnalisation, le traitement thermochimique et l'activation basique ou acide. Ce dernier provoque la décomposition, voire la dissolution, de la couche interne tapissée de groupes aluminol (Al–OH). L'attaque acide par H_2SO_4 a permis d'augmenter le diamètre de lumen des nanotubes [8].

L'activation acide est assez répandue, car ce processus permet d'augmenter le nombre de sites acides dans l'argile, lesquels sont impliqués dans l'adsorption et la catalyse. Elle améliore également la surface spécifique et la porosité, décompose les particules, élimine les espèces aluminiques et entraîne une augmentation de l'activité de la surface (Figure I.9) [9,10].

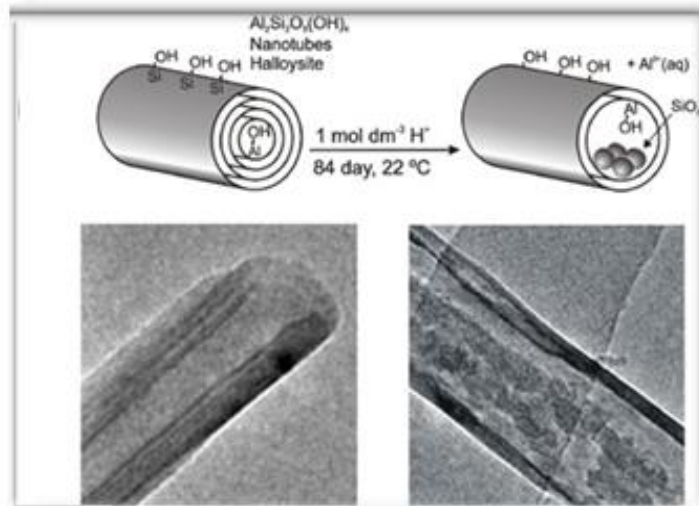


Figure I.9. Schéma de la transformation des nanotubes d'halloysite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) dans des solutions acides fortes conduisant à la formation de nanoparticules amorphes de SiO_2 [10].

Par ailleurs, au fur et à mesure que la concentration de l'acide augmente, la désalumination augmente et le nombre de feuillet par nanotube diminue. Ainsi, lorsque le pourcentage d'alumine passe de 30 à 65%, le nombre de feuillet par nanotube chute de 27 à 13 (Figure I.10) [11].

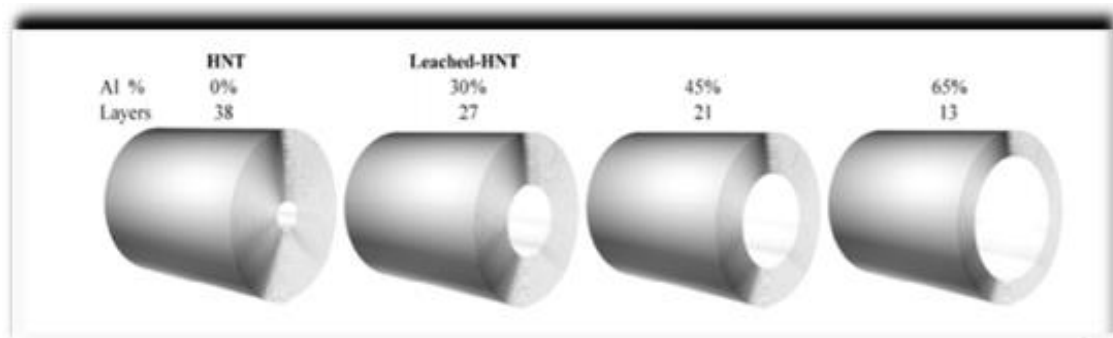


Figure I.10. Diminution du nombre de couches et de la teneur en Al de HNT après lessivage acide. Structure tubulaire de HNT vierge et HNT lessivée avec différentes couches [11].

I.2. ADSORPTION

L'adsorption est une opération unitaire importante en génie chimique. Elle trouve son application dans divers domaines, grâce à son coût réduit et la facilité de sa mise en œuvre. Elle est utilisée dans l'élimination de nombreux polluants. Elle constitue une alternative et un moyen de dépollution fiable. Cette technique repose sur l'interaction entre les molécules à

éliminer et le solide sur lequel se fixent ces substances. Une liaison plus ou moins forte s'établit, donc, et est fonction de la nature du composé et du solide mis en jeu [12].

I.2.1. Types d'adsorption

On distingue les adsorptions physique et chimique qui dépendent de la nature des liaisons formées ainsi que de la quantité d'énergie dégagée. La différence entre ces deux types figure dans le tableau I.1 [13].

Tableau I.1. Différences entre les adsorptions physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	< 40 kJ/mole	> 100 kJ/mole
Température	Basse	Élevée
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins facile	Difficile

I.2.2. Classification des isothermes d'adsorption

L'adsorption est souvent représentée par une isotherme qui traduit la quantité adsorbée par unité de masse en fonction de la concentration du soluté restante en solution, à l'équilibre. Giles et al. [14] ont proposé une classification des isothermes, en phase liquide, basée sur leur forme et sur leur pente initiale (Figure I.11.). Ces auteurs distinguent:

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

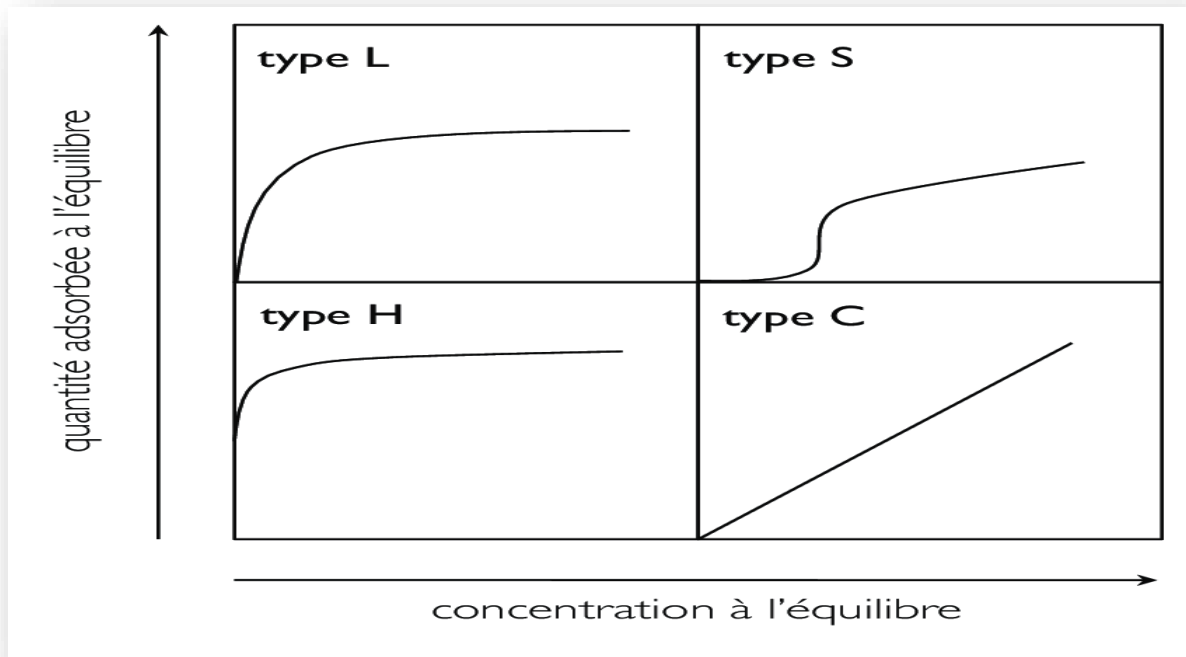


Figure I.11. Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide selon Giles et al. [14].

- Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs.
- La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est 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 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 « 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 favorisée.

- La forme « C » est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution, K_d) est constant [15].

I.3. COLORANTS

I.3.1. Généralités

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite et le colore en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Cela est due à la possession de groupements insaturés appelés chromophores tels que C=O, C=S, C=N, N=N, -N=O, -NO₂ et des groupements qui permettent sa fixation appelés auxochromes qui sont essentiellement -NR₂, -OH, -SH, -SO₃H et -COOH, lesquels renforcent les groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils sont utilisés dans différents domaines tels que: les industries textile, pharmaceutique et des matières plastiques, le bâtiment ... [16].

Il existe deux grandes classes de colorants: les colorants naturels pour lesquels on distingue deux catégories: ceux à mordant et ceux de cuve, et les colorants synthétiques. Ce travail se basera sur le colorant synthétique appelé rouge Congo.

I.3.2. Colorants synthétiques

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ, par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles, grâce à leur synthèse assez facile, leur production rapide et la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

I.3.2.1. Rouge Congo

- Définition

Le Rouge Congo est une molécule diazoïque de formule $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$, obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique qui vire au bleu en solution acide. C'est un colorant anionique, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer

préférentiellement sur des sites positifs. Il est à la fois un colorant organique et un indicateur de pH.

- Structure du rouge Congo

Le rouge Congo fait partie de la catégorie des poly-azoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés et diversement substitués [17]. Sa structure est représentée sur la figure I.12.

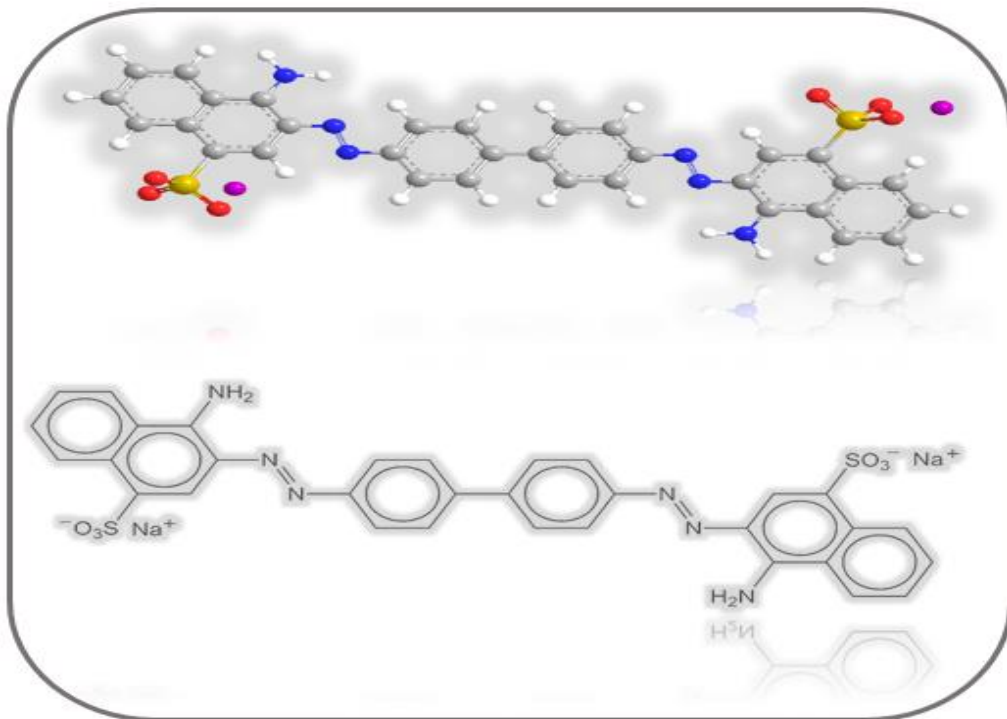


Figure I.12. Structure de rouge Congo (formule chimique: $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$).

- Propriété acido-basique

Le rouge Congo est utilisé, entre autres, comme indicateur de pH. Il possède trois formes différentes caractérisées par différentes couleurs qui permettent de déterminer le pH d'une solution. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3,0 et 5,2, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, le colorant devient bleu (Figure I.13).

Couleurs du rouge Congo	forme acide bleu	zone de virage pH 3.0 à pH 5.2	forme basique rouge
-------------------------	---------------------	-----------------------------------	------------------------

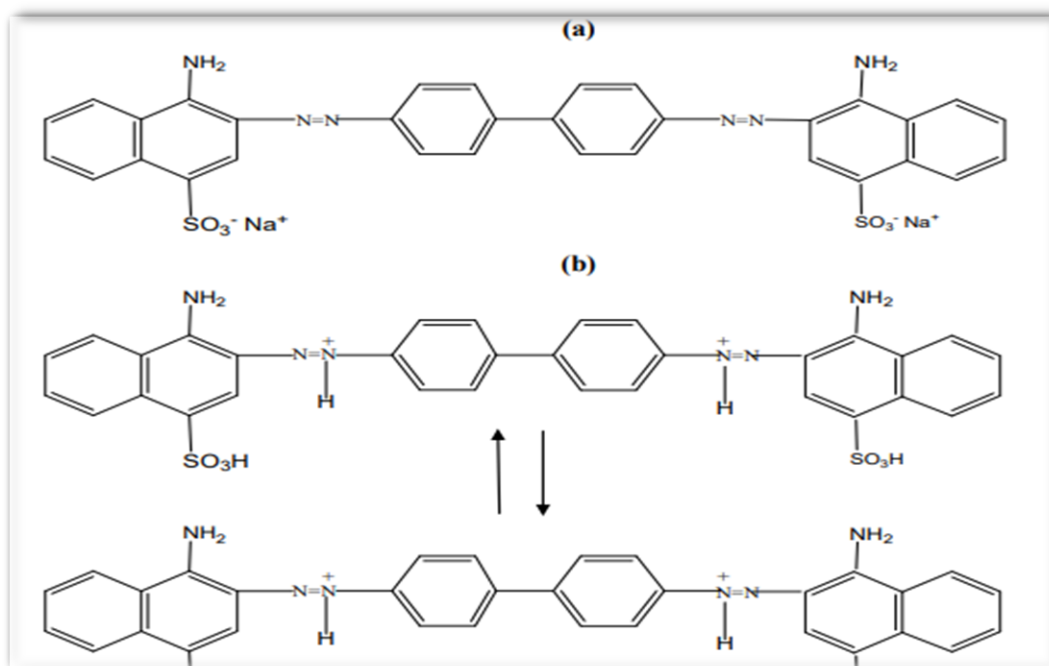


Figure I.13. Structure du Rouge Congo à : (a) pH > 5,2 et (b) pH < 5,2 [18].

Les propriétés physico-chimiques du rouge Congo sont illustrées dans le tableau I.2.

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du rouge Congo.

Formule Brute	$C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na_2$
Nom IUPAC	Acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique
Synonymes	C.I.Direct Res 28
N° CAS	573-58-0
Masse Molaire	$696,663 \pm 0,04 \text{ g mol}^{-1}$
Apparence	Poudre rouge foncé
Température de fusion	Supérieure à 360 °C
Pression d'ébullition	760 mm Hg

Solubilité	25 g l ⁻¹ dans l'eau à 20 °C; très soluble dans l'alcool
------------	---

- **Utilisations**

Utilisé pour teindre les textiles, le papier, les plastiques, l'impression, etc. Utilisé aussi très rapidement en histologie, c'est-à-dire pour étude de tissus biologiques, cellules éosinophiles, dépôts protéiques pathologiques, cellules de la muqueuse gastrique, kératine, os embryonnaire, ciment de dent jeune, parois cellulaires, champignons filamenteux, il connut un grand succès dans la teinture des polysaccharides. ... et en histologie, ou science fongique, c'est un colorant universel qui convient particulièrement aux murs.

- **Toxicité**

A l'état pure, le rouge Congo est:

- toxique par contact avec la peau.
- provoque des brûlures.
- en cas d'ingestion, les métabolites s'accumulent dans l'organisme et peuvent avoir des effets mutagènes et cancérogènes.
- pour le traitement des eaux contaminées, le rouge Congo est difficilement biodégradable et photodégradable. La fonction azoïque présente dans la structure du colorant est à l'origine de sa toxicité. Elle se libère par réduction des amines aromatiques, provoquant l'apparition des tumeurs chez l'homme.

I.4. CONCLUSION

L'étude bibliographique menée a permis d'examiner les différents types d'argiles et d'identifier leurs principales composantes minéralogiques. Dans ce chapitre I, nous nous sommes particulièrement intéressés aux propriétés des halloysites et aux principes de leur modification chimique par attaque acide. Il a également été brièvement expliqué le principe de l'adsorption, ses différents types et les isothermes de la phase liquide. Au final, nous avons rapporté la structure ainsi que les propriétés physico-chimiques de rouge Congo.

Références

- [1] P. Chavanne, 200 remèdes à l'argile, Editions First, Août 2011.
- [2] L. Le Pluart, Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat, Lyon, 2002.
- [3] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, in Handbook Developments in Clay Science, 1 (2006) 19–86.
- [4] B. Benguella, H. Benaissa, Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies, *Wat. Res.* 136 (2002) 2463–2474.
- [5] S. Bouguerra Neji, M. Trabelsi, M.H. Frikha, Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique: rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile, *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, 11 (2009) 191–203.
- [6] N. Jozja, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, thèse de doctorat, Orléans, 2003.
- [7] L. Amirouche, Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Magistère, Tizi-ouzou, 2011.
- [8] Q. Wang, J. Zhang, Y. Zheng, A. Wang, Adsorption and release of ofloxacin from acid- and heat-treated halloysite, *Colloid Surf. B, Biointerfaces*, 113 (2014) 51–58.
- [9] C. Bretti, S. Cataldo, A. Gianguzza, G. Lando, G. Lazzara, A. Pettignano, S. Sammatrano, Thermodynamics of proton binding of halloysite nanotubes, *J. Phys. Chem. C*, 120 (2016) 7849–7859.
- [10] R.D. White, D.V. Bavykin, F.C. Walsh, The stability of halloysite nanotubes in acidic and alkaline aqueous suspensions, *Nanotechnology*, 23 (2012) 065705.
- [11] L. Fu, H. Yang, A. Tang, Y. Hu, Engineering a tubular mesoporous silica nanocontainer with well-preserved clay shell from natural halloysite, *Nano Research* 10 (2017) 2782–2799.
- [12] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques, thèse de doctorat, Strasbourg, 2011.
- [13] N. Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Magistère, Skikda, 2007.
- [14] 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.

[15] B. Meroufel-Zenasni, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles: kaolin, racines de Calotropis procera et noyaux de dattes, Thèse de doctorat, Lorraine, 2015.

[16] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, hôpital Cochin, 2004.

[17] W. Ouari, Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée, Master, Tlemcen, 2017.

[18] <https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/Famille/COLORANTS.htm>.

CHAPITRE II. ADSORPTION DE ROUGE CONGO PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 MODIFIEE PAR H₂SO₄

INTRODUCTION

Cette partie, expérimentale, consiste en une adsorption de rouge Congo par une argile de type 1:1 modifiée par H₂SO₄. Divers paramètres ont été pris en compte, à savoir le pH, le temps de contact, la température et la concentration de la solution. L'étude est complétée par la désorption, grâce à l'utilisation de six éluants, suivie par la régénération moyennant différents cycles d'adsorption-désorption.

II.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES ARGILES DE DJEBEL DEBBAGH

Le gisement du Djebel Debbagh couvre une superficie de 391 hectares. Il est situé à 35 km au nord-ouest de Guelma et à 8 km au nord de la ville de Hammam Debbagh. L'argile se trouve dans des poches (karst). La situation géographique du gisement de Djebel Debbagh est montrée sur la figure II.1.

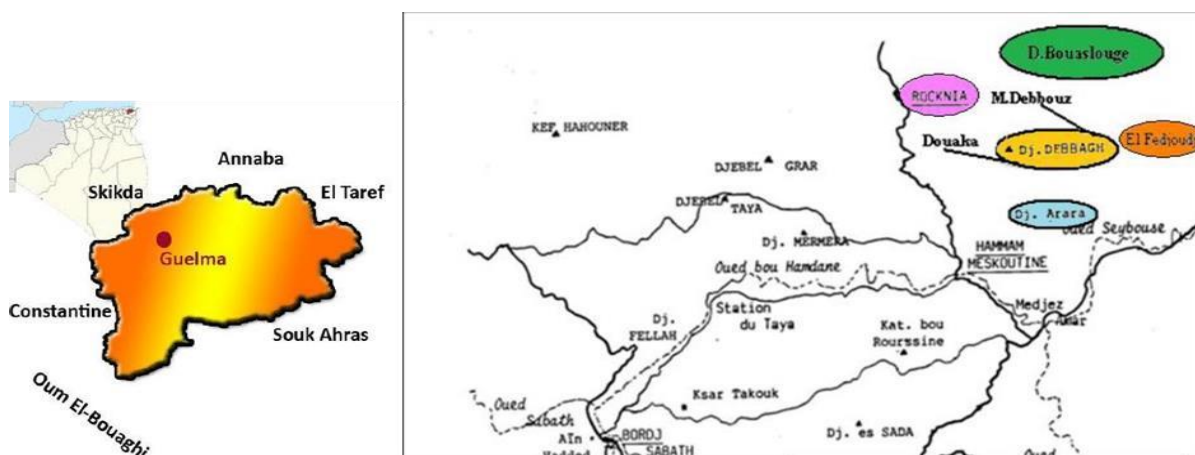


Figure II.1. Carte géographique représentant le gisement de Djebel Debbagh.

II.2. PROTOCOLE DE LA MODIFICATION CHIMIQUE

L'halloysite a été activée en faisant réagir 15 g d'argile avec une solution de H₂SO₄, 10 M, à 70 °C, pendant 4 heures dans un agitateur magnétique. L'échantillon a ensuite été filtré, lavé 4 fois avec l'eau distillée puis placé dans une étuve à 80 °C, pendant une nuit. Les conditions opératoires sont résumées sur la figure II.2.

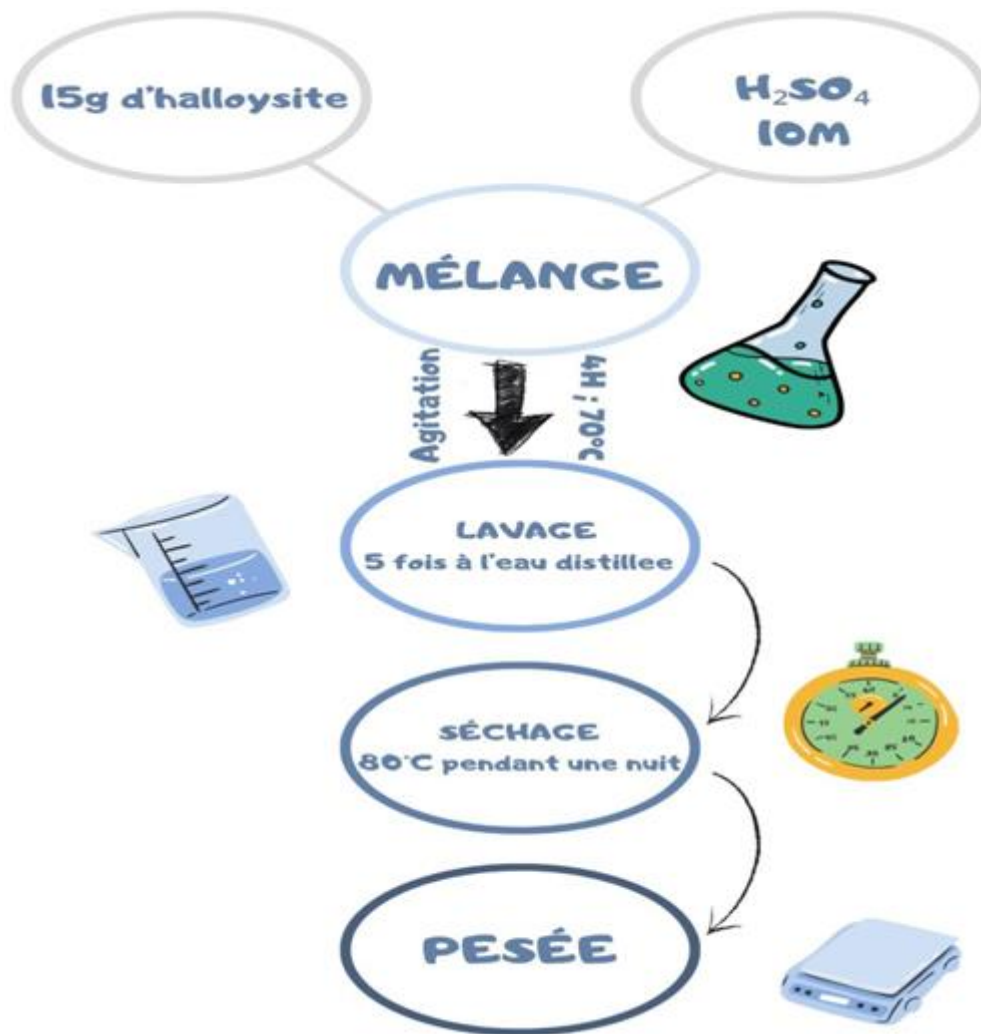


Figure II.2. Conditions opératoires lors de la préparation de H-10M.

II.3. CARACTERISATION PAR BET

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

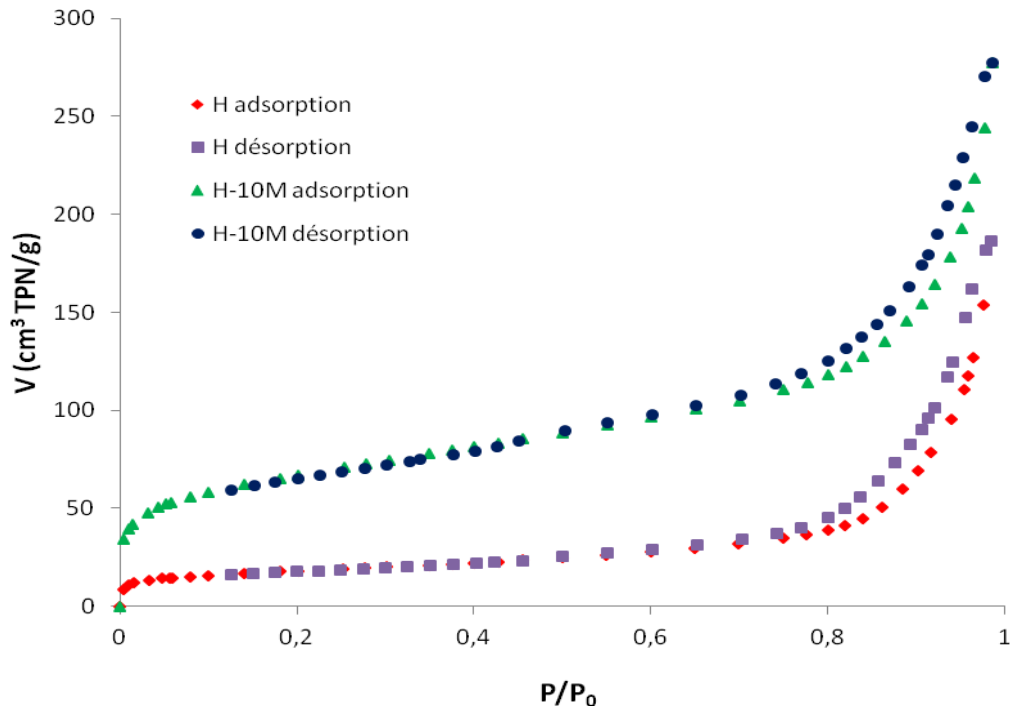


Figure II.3. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote par halloysite brute, H, et H-10M.

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

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

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm³ TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E₁ et de liquéfaction E_L.

Elle est égale à:

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

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

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

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

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

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

La surface spécifique de l'argile traitée chimiquement a augmenté de presque 4 fois par rapport à celle non modifiée, car, H-10M subit une extraction des cations Al^{+3} de sa charpente halloysitique, d'où un plus grand volume disponible pour l'adsorption de N_2 .

II.4. ADSORPTION DE ROUGE CONGO

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté (Julabo SW22, Germany), 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution de rouge Congo (RC), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, la suspension a été centrifugée. La quantité de RC adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

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

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

où : C_i : Concentration initiale de RC (mg L^{-1})

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

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le tableau II.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.2. Conditions opératoires considérées lors de l'adsorption de rouge Congo.

pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	150	1	2 6 8 10 11	25
Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
1	150	1	8	25
3				
5				
10				40
15				
30				
60				
120				
240				
Isothermes				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	50 75 100 150 200 300 400	1	8	25 40 55

II.4.1. Balayage

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}), laquelle correspond à une absorption maximale. Pour y parvenir, on a fait un balayage de 200 à 800 nm, grâce au spectrophotomètre Analytik Jena: Specord 120 Plus (Figure II.4).

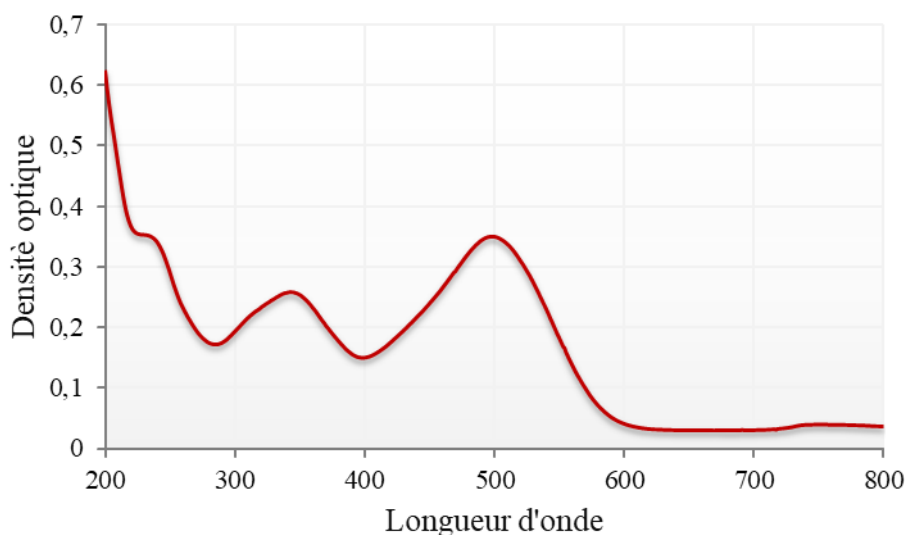


Figure II.4. Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 8.

L'évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde met en évidence une forte bande centrée autour de 498 nm. Elle est due à la transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. Les échantillons ont été dosés à 498 nm, après adsorption de rouge Congo.

II.4.2. Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de 6 à 15 mg L⁻¹, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Figure II.5), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9994.

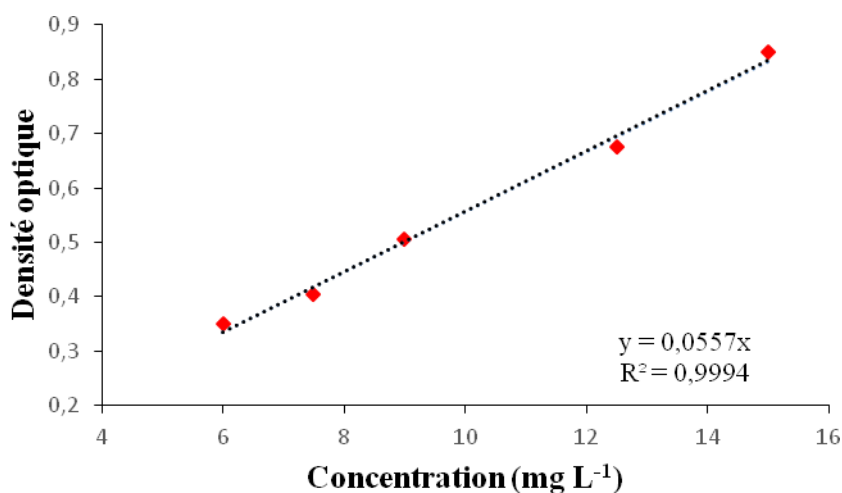


Figure II.5. Courbe d'étalonnage de Rouge Congo établie à 498 nm.

II.4.3. Effet du pH

La figure II.6 montre l'influence de pH sur l'adsorption de rouge Congo.

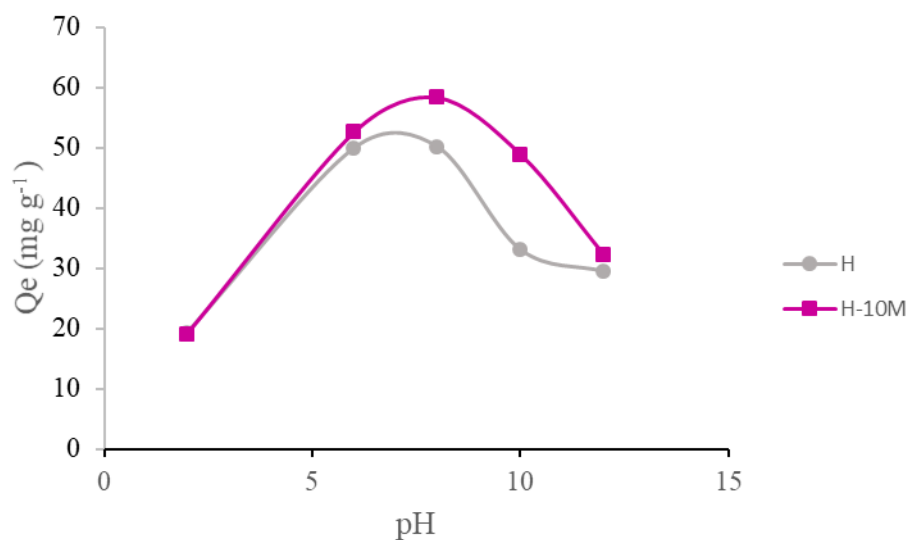


Figure II.6. Effet du pH sur la quantité adsorbée de Rouge Congo.

On constate que la quantité de rouge Congo adsorbée par H et H-10M augmente brusquement de pH 2 jusqu'à pH 8, pour lequel on a obtenu une quantité adsorbée maximale. Au-delà, elle chute. Une valeur de pH de 8 a été choisie pour le reste de l'expérience, car une adsorption optimale a été obtenue.

II.4.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact [1]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [2]. La cinétique est représentée sur les figures II.7 et II.8.

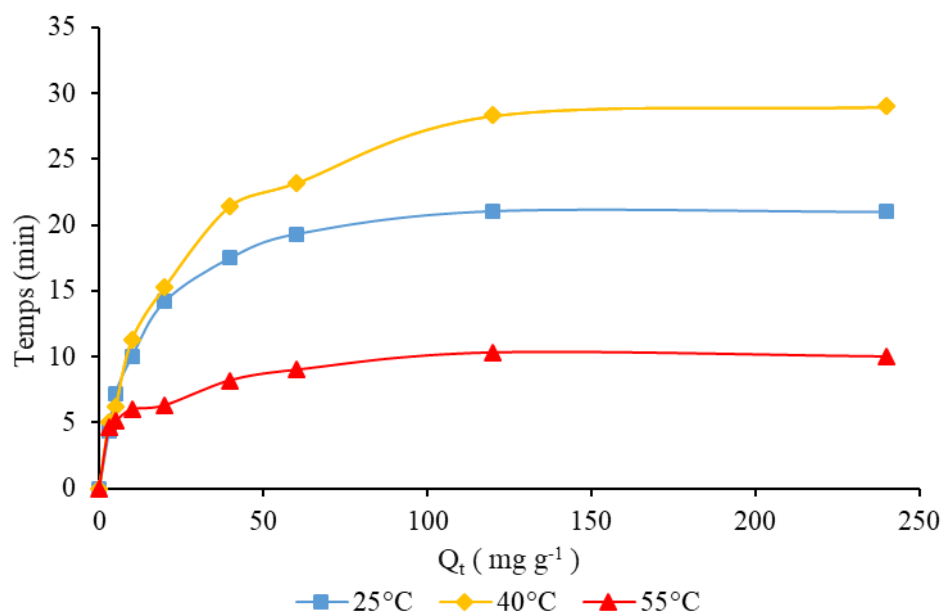


Figure II.7. Cinétique d'adsorption de rouge Congo par H à pH 8.

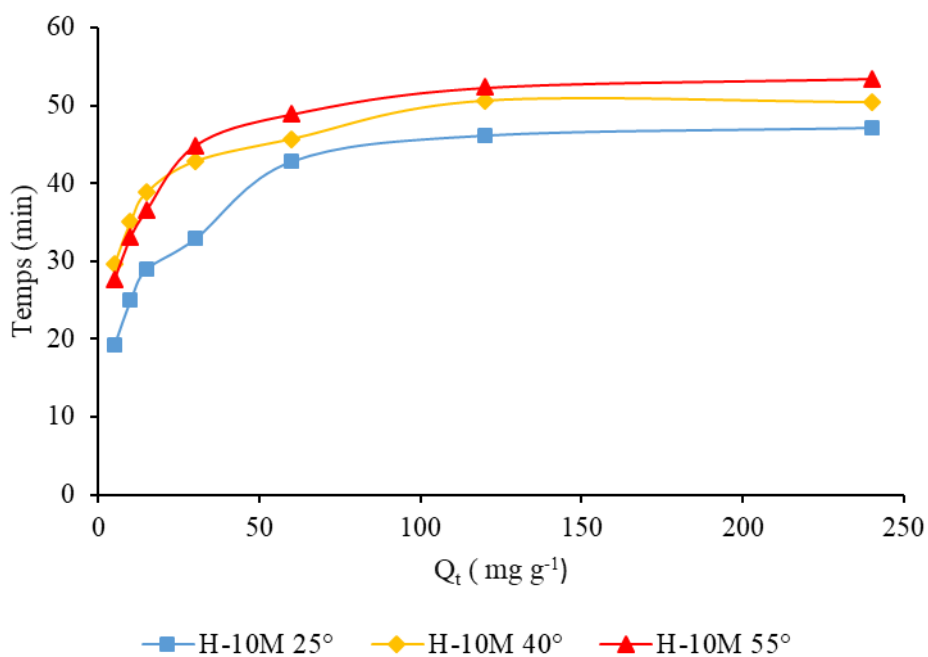


Figure II.8. Cinétique d'adsorption de rouge Congo par H-10M à pH 8.

L'adsorption de rouge Congo est très rapide au cours des 30 premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. Un temps d'équilibre de 120 minutes a été trouvé pour différents systèmes, tels que violet cristal–H600-xN [3], diclofenac–organohalloysite [4] et reactive black 5–dolomie [5]. Pour H-10M, la capacité d'adsorption est proportionnelle à la température. La séquence évolue comme suit: $Adsorption_{55} > Adsorption_{40} > Adsorption_{25}$.

II.4.4.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit :

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

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

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

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

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

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

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{log} (Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $- K_1$. Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.3.

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

Adsorbant	Modèle pseudo-premier ordre						
	T (°C)	Q _e exp (mg g ⁻¹)	Q _e cal (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Erreur relative (%)	Equation linéaire
H	25	21,05	17,82	0,040	0,9858	15,3	y = -0,0174x + 1,2509
	40	28,32	24,84	0,038	0,9710	12,3	y = -0,0124x + 1,3952
	55	10,30	14,31	0,029	0,9148	38,9	y = -0,0126x + 0,84
H-10M	25	26,92	32,29	0,036	0,9777	19,9	y = -0,0159x + 1,5091
	40	50,58	19,53	0,025	0,9239	61,4	y = -0,0108x + 1,2908
	55	52,32	27,18	0,032	0,9684	48,1	y = -0,0138x + 1,4343

Le modèle de pseudo-premier ordre ne s'applique pas à nos données cinétiques, car les valeurs de R² sont relativement faibles, pour quelques échantillons. Les valeurs des erreurs relatives sont assez élevées, à cause de l'écart existant entre les quantités expérimentales et calculées, surtout pour H-10M.

II.4.4.2. Modèle de pseudo-second ordre

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

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

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

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

Où k₂ est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g mg⁻¹ min⁻¹)

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

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

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t (Figure II.9). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4.

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

Adsorbant	Modèle pseudo-second ordre							
	T (°C)	Qe exp (mg g ⁻¹)	Qe cal (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Erreur Relative (%)	Equation linéaire
H	25	21,05	21,88	2,49	0,005	0,9975	3,5	$y = -0,0174x + 1,2509$
	40	28,32	30,86	2,00	0,002	0,9935	9,0	$y = -0,0124x + 1,3952$
	55	10,30	10,30	1,69	0,016	0,9970	0,0	$y = -0,0126x + 0,84$
H-10M	25	46,20	49,26	4,85	0,002	0,9992	6,6	$y = -0,0159x + 1,5091$
	40	50,58	51,55	10,28	0,004	0,9996	1,9	$y = -0,0108x + 1,2908$
	55	52,32	54,95	8,42	0,003	0,9999	5,0	$y = -0,0138x + 1,4343$

Les résultats montrent que l'adsorption de rouge Congo suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $\geq 0,99$ et les quantités adsorbées expérimentalement et théoriquement sont cohérentes, tandis que les erreurs relatives moyennes sont faibles. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

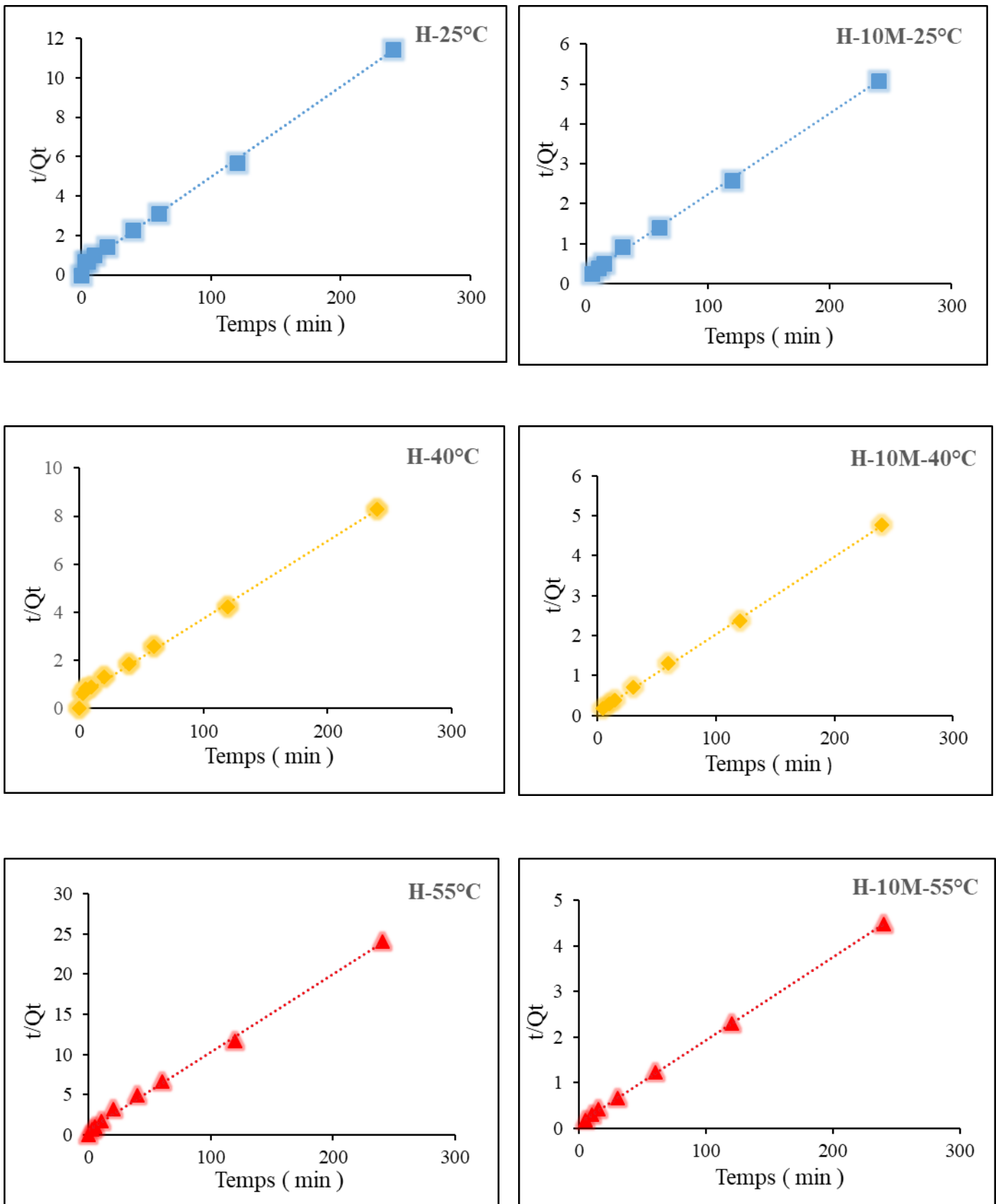


Figure II.9. Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H-10M et H, à $T= 25, 40$ et 55 °C.

II.4.4.3. Diffusion intra-particulaire

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

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

Weber et Morris [8] ont indiqué, à partir de la seconde loi de Fick, que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat, Q_t , varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation :

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

Où

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

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

Si la diffusion intra-particulaire intervient dans le processus d'adsorption, la courbe $Q_t = f(t^{1/2})$ est linéaire. De plus, lorsque cette courbe passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'unique étape déterminante de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption. Cependant, si les données présentent une multi-linéarité, la combinaison de deux étapes ou plus affectera ce processus.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans le tableau II.5.

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

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	Qexp (mg g⁻¹)	<i>l</i> (mg g⁻¹)	Kid (mg g⁻¹ min^{-1/2})	R²	Equation linéaire
H	25	21,05	4,729	1,383	0,7869	y = 1,3828x + 4,7299
	40	23,32	0,009	3,188	0,9831	y = 3,188x + 0,0991
	55	10,30	3,353	0,565	0,7505	y = 0,5652x + 3,3525
H-10M	25	46,20	19,975	2,097	0,8382	y = 2,0967x + 19,975
	40	50,58	31,607	1,466	0,8026	y = 1,4663x + 31,607
	55	52,32	1,875	1,875	0,7982	y = 1,8747x + 29,31

Les résultats montrent que le modèle de diffusion intra-particulaire n'est pas du tout applicable pour H et H-10M, car les valeurs de R² sont trop faibles.

II.4.4.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'une des plus utilisées. Elle convient pour des systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle s'applique lorsqu'on a affaire à un processus activé, c'est à dire que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de température. Elle s'exprime comme suit [9]:

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

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [10] supposent $\alpha\beta t \gg 1$.
En appliquant les conditions : $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$, à $t = t$,

l'équation II.11 devient :

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

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

α : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

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

Les résultats relatifs au modèle d'Elovich sont regroupés dans le tableaux II.6.

Tableau II.6. Paramètres du modèle d'Elovich vis à vis de l'adsorption de RC.

Adsorbants	Température (°C)	Modèle d'Elovich			
		Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	R^2
H	25	21,05	0,236	4,78	0,9715
	40	23,32	0,171	4,65	0,9822
	55	10,30	0,580	4,45	0,9239
H-10M	25	46,20	0,128	20,65	0,9652
	40	50,58	0,181	331,27	0,9567
	55	52,32	0,018	5,94	0,7983

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

II.4.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de rouge Congo à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures II.10 et II.11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g^{-1}), en fonction de la quantité de RC restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [11], en quatre principales classes, pour les solutions diluées. Les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence un comportement similaire pour H et H-10M. Pour les deux matériaux, l'adsorption augmente avec l'augmentation de la température, pour des concentrations de solution élevées. Autrement, la température favorise la fixation de rouge Congo, lorsqu'on a affaire à des solutions concentrées, de sorte que les forces d'interaction mises en jeu soient complexes.

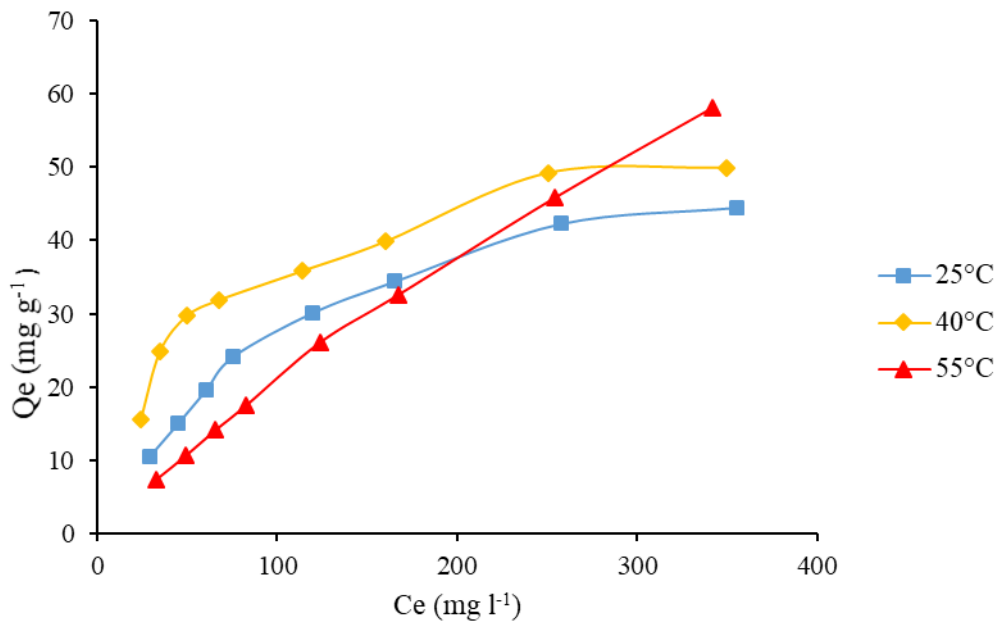


Figure II.10. Isothermes d'adsorption de rouge Congo par H.

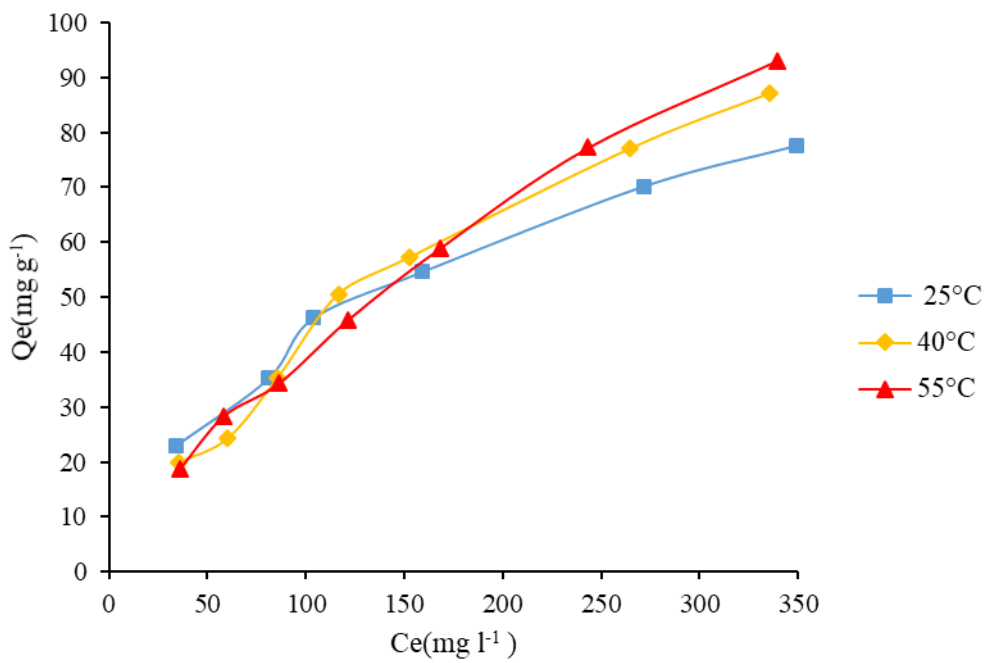


Figure II.11. Isothermes d'adsorption de rouge Congo par H-10M.

II.4.6. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de rouge Congo adsorbée par H et H-10M, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos deux matériaux, mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure II.12.

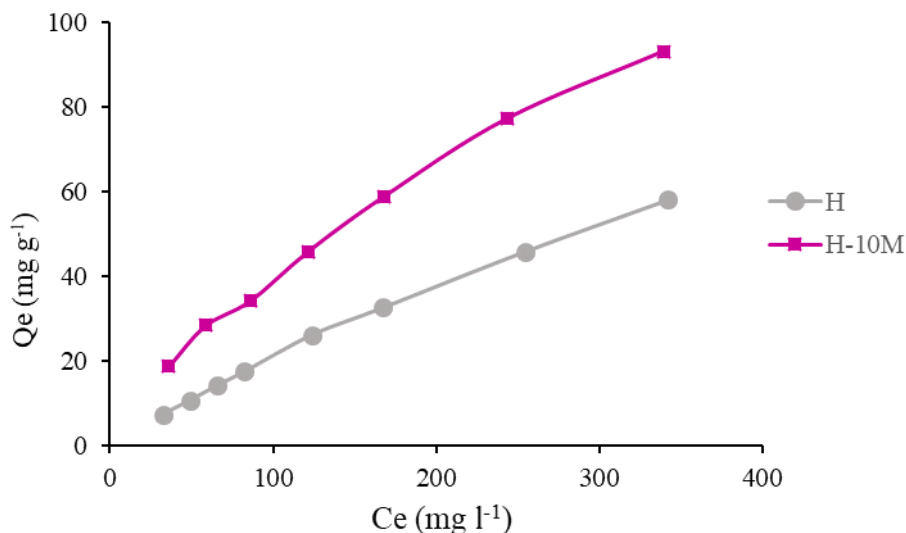


Figure II.12. Affinité de H et H-10M vis à vis de rouge Congo, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de H-10M pour le rouge Congo est plus grande par rapport à celle de H. En d'autres termes, l'attaque acide avec H₂SO₄ a libéré l'espace intérieur, d'où une meilleure adsorption.

II.4.7. Tableau de comparaison des quantités de RC adsorbées

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

Tableau II.7. Tableau de comparaison des quantités de rouge Congo adsorbées.

Adsorbent	Qm (mg g ⁻¹)	Références
Kaolin	5,44	[12]
Chitosane	12,46	[13]
Na-Bentonite	35,84	[14]
Charbon actif	43,88	[15]
α -Fe ₂ O ₃ (Nanotige)	57,20	[16]
Charbon actif	79,00	[17]
H600-5N	85,06	[18]
H-10M	93,06	Cette étude

Les résultats montrent que H-10M présente une excellente capacité d'adsorption, car très supérieure à d'autres adsorbants, tels que le kaolin, bentonite, chitosane et charbon actif.

II.4.8. Description des isothermes

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

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

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

Avec:

$Erm(\%)$: Erreur relative moyenne

n : nombre de points expérimentaux

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

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

II.4.8.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple à appliquer dont l'équation est donnée par [19]:

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

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-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:

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.8.

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

Echantillon	T (°C)	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	Erm(%)	R^2	Equation linéaire
H	25	62,5	0,007	3,0	0,9933	$y = 0,016x + 2,1429$
	40	58,8	0,017	6,5	0,9908	$y = 0,0172x + 1,0044$
	55	217,4	0,001	1,0	0,9811	$y = 0,0046x + 4,3183$
H-10M	25	108,7	0,007	4,8	0,9854	$y = 0,0092x + 1.3545$
	40	163,9	0,003	6,0	0,9295	$y = 0,0061x + 1,7894$
	55	185,2	0,003	4,4	0,9569	$y = 0,0054x + 1,8684$

Nous remarquons que les valeurs de R^2 du modèle de Langmuir sont adéquates pour décrire les isothermes expérimentales du matériau brut, H, car elles sont $\geq 0,98$, et celles de Erm sont $\leq 7\%$. A cet effet, nous avons comparés nos données expérimentales relatives à H à celles du modèle de Langmuir (Figure II.13). Un bon accord entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a été trouvé.

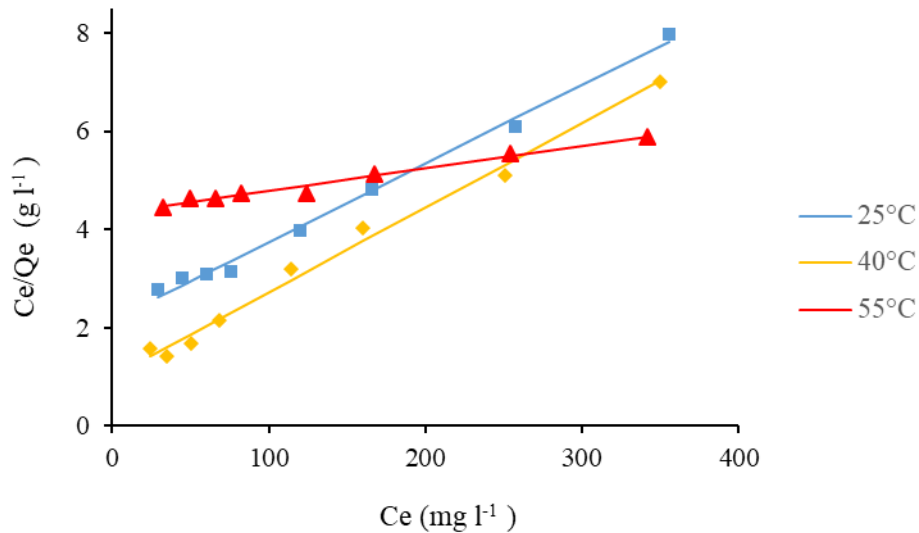


Figure II.13. Isothermes de H selon les données expérimentales (.....) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

II.4.8.2. Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich ne repose sur aucune base théorique. Toutefois, l'expérience a montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de micropolluants par différents solides. Le modèle de Freundlich est donné par [20]:

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

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

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

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

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

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

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.9.

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

Echantillon	T (°C)	K_F	n	Erm(%)	R^2	Equation linéaire
H	25	1,751	1,740	6,5	0,9583	$y = 0,5747x + 0,56$
	40	5,800	2,609	7,6	0,9042	$y = 0,3833x + 1,7579$
	55	0,347	1,131	2,0	0,9981	$y = 0,8843x - 1,0584$
H-10M	25	3,622	1,888	3,8	0,9874	$y = 0,5297x + 1,2869$
	40	1,433	1,433	6,6	0,9752	$y = 0,6979x + 0,4692$
	55	1,468	1,395	2,6	0,9968	$y = 0,7169x + 0,3839$

Nous remarquons que l'isotherme de Freundlich représente convenablement les résultats expérimentaux relatifs à H-10M. Les valeurs de coefficient de détermination sont $\geq 0,98$ et les valeurs de Erm sont $\leq 7\%$. La validité de ce modèle est justifiée par l'accord existant entre les données expérimentales et théoriques (Figure II.14).

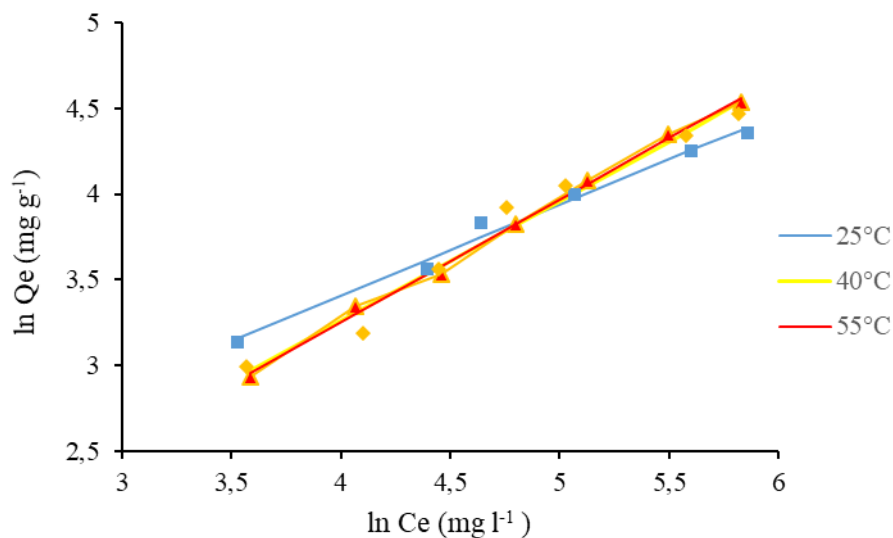


Figure II.14. Isothermes de H-10M selon les données expérimentales (.....) et théorique (—) d'après le modèle de Freundlich.

II.4.9. Grandeurs thermodynamiques

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

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

Où:

K_d: Coefficient de distribution

ΔH° : Enthalpie (Joule mole⁻¹)

ΔS° : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹)

T : Température absolue (K)

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

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

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

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° :

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

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ est représenté sur la figure II.15, tandis que les grandeurs thermodynamiques sont représentées dans le tableau II.10.

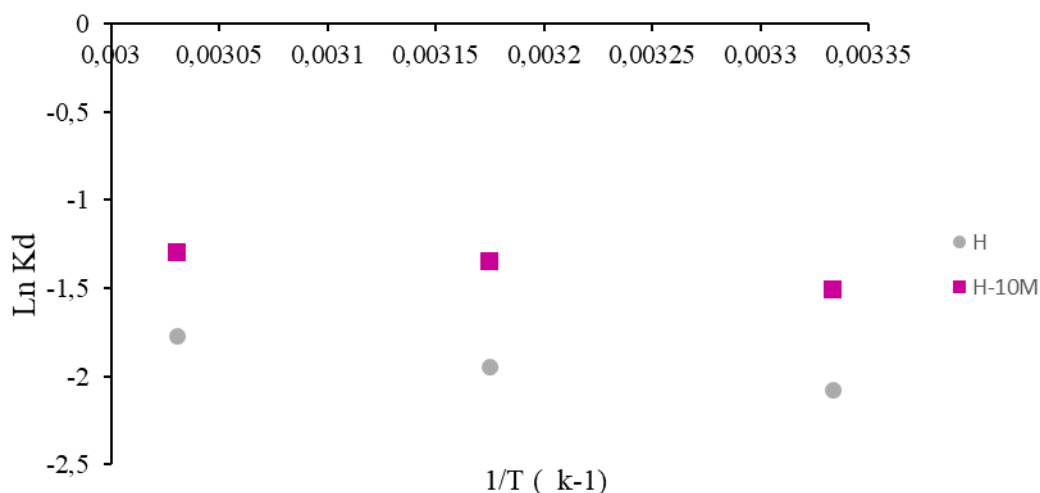


Figure. II.15. Evolution de ln Kd en fonction de 1/T.

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

Echantillon	ΔH° (kJ mole ⁻¹)	ΔS° (J mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mole ⁻¹)		
			25 °C	40 °C	55 °C
H	8,26	67,79	-11,94	-12,96	-13,97
H-10M	5,75	64,35	-13,42	-14,38	-15,35

L'adsorption de rouge Congo par H et H-10M est régie par un processus endothermique, car $\Delta H^\circ > 0$, le système a, ainsi, besoin d'une énergie d'activation, pour favoriser l'adsorption. Toutefois, étant donné que les valeurs sont inférieures à 84 kJ mole⁻¹, il s'agit d'une physisorption [24]. Les valeurs négatives de ΔG° montrent que le processus est spontané. Elles diminuent avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui prouve que l'énergie thermique rend l'adsorption de rouge Congo de plus en plus aisée. Les valeurs de $\Delta S^\circ > 0$ suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. La combinaison $\Delta H^\circ > 0$, $\Delta S^\circ > 0$ et $\Delta G^\circ < 0$ indique que l'adsorption de Rouge Congo par H et H-10M est spontanée à haute température.

II.5. DESORPTION ET REGENERATION

Pour les expériences de désorption et régénération, nous avons considéré respectivement six éluants et quatre cycles d'adsorption/désorption. Les conditions opératoires sont représentées dans le tableau II.11.

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

1/Désorption (Rouge Congo)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
120	400	Méthanol Ethanol Butanol NaOH H ₂ O Acétone	8	25
2/ Régénération (H-10M)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L ⁻¹)	Solvant	Nombre de cycles	Température de désorption (°C)
120	400	Méthanol	1 2 3 4 5	25
Adsorbant: H-10M.				

II.5.1. Désorption de Rouge Congo par différents solvants

Pour la désorption, six éluants ont été utilisés pour éliminer le rouge Congo. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain à température constante de 55 °C, 20 mg de H-10M ont été mélangés avec 20 ml de solution de rouge Congo, à pH= 8, et à la concentration de 400 mg/l. Après agitation, séparation et séchage, le matériau rempli de rouge Congo est mis en contact avec chacun des éluants. Après agitation, on dose la quantité de RC, libérée dans la solution, par spectrophotométrie visible. Les résultats sont représentés sur la figure II.16.

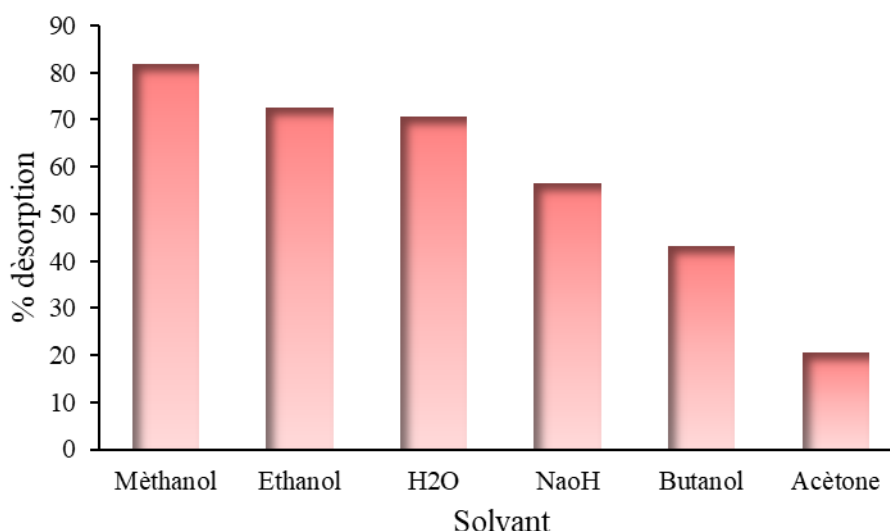


Figure II.16. Désorption de rouge Congo à partir de H-10M via différents éluants, à 25 °C.

L'acétone est l'éluant le moins efficace dans la récupération de rouge Congo, tandis que le méthanol est le plus efficace. La capacité de désorption décroît, en effet, comme suit:

méthanol > éthanol > butanol ...

Le méthanol est une molécule polaire et soluble dans les milieux aqueux et organique. Il possède une grande affinité d'adsorption comparable à celle de l'eau, en outre, il libère la fraction organique de rouge Congo. Le taux de désorption des alcools ci-dessus évolue conformément à la polarité, masse molaire et encombrement croissants. La réduction de la masse molaire améliore la performance de désorption.

II.5.2. Régénération par le méthanol

L'étude de la régénération a été effectuée à travers différents cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le meilleur éluant qui est le méthanol. Les résultats sont représentés sur la figure II.17.

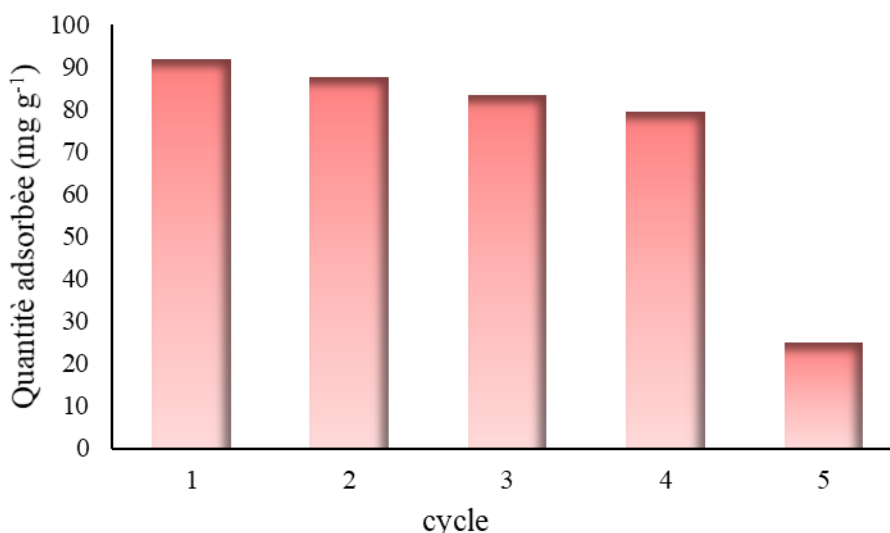


Figure II.17. Régénération de H-10M vis-à-vis de Rouge Congo par le méthanol, à 25°C.

L'étude a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption– désorption. Durant les quatre premiers cycles, on remarque que la capacité d'adsorption n'a pas varié de façon significative. Elle a diminué de 91,86 mg g⁻¹ à 79,48 mg g⁻¹ pour le quatrième cycle, le matériau maintenant ainsi 87% de sa capacité initiale. Au cours du cinquième cycle, l'adsorption a chuté à 24,9 mg g⁻¹. Cette baisse drastique s'explique par deux phénomènes distincts: à chaque cycle d'adsorption/désorption, on perdait une quantité de matériau, tandis que le méthanol occupait en permanence des sites d'adsorption, à chaque désorption [25].

II.6. CONCLUSION

L'halloysite a été modifiée chimiquement par H₂SO₄, 10M, caractérisée par adsorption/désorption d'azote, à 77 K, et utilisée dans l'adsorption de rouge Congo. Le dosage a été réalisé par spectrophotométrie visible à une longueur d'onde de 498 nm. Une étude cinétique a montré que 120 minutes suffisent pour atteindre l'équilibre. Quatre modèles cinétiques ont été utilisés pour déterminer les paramètres et le mécanisme qui contrôlent le

phénomène d'adsorption. Les résultats ont montré que l'adsorption suit les modèles de pseudo-second ordre et d'Elovich. Cela signifie que l'adsorption de RC dépend du couple adsorbant-adsorbant et est un processus activé. Les isothermes expérimentales sont en forme de L et sont décrites par le modèle de Freundlich, pour H-10M, et le modèle de Langmuir, pour H. L'adsorption de RC par H et H-10M suit un processus endothermique, désordonné et spontané à haute température. Le méthanol s'est avéré être l'éluant le plus efficace dans la désorption de RC, tandis que H-10M a maintenu sa capacité d'adsorption durant quatre cycles.

REFERENCES

- [1] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [2] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA* 29 (2003) 147-156.
- [3] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 415 (2021) 125656. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125656>
- [4] F. Salaa, 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. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125226>.
- [5] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H. Benmekki, J. Schott, A. Khelifa, Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies, *Desalin. Water Treat.* 56 (2015) 695–708. <https://doi.org/10.1080/09276440.2015.1036581>.
- [6] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.
- [7] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [8] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [9] M. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312.
- [10] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.

- [11] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Colloid Interface Sci.* 3 (1960) 3973–3993.
- [12] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Adsorption of Congo red by three Australian kaolins, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 465–472. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.11.008>.
- [13] J. Jumadi, A. Kamari, N.A. Rahim, S.T.S. Wong, S.N.M. Yusoff, S. Ishak, M.M. Abdulrasool, S. Kumaran, Removal of methylene blue and congo red by magnetic chitosan nanocomposite: Characterization and adsorption studies, *Journal of Physics: Conference Series* 1397 (2019). <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1397/1/012027>.
- [14] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials, *Chem. Eng. J.* 148 (2009) 354–364. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.09.009>.
- [15] E.A. Dil, M. Gheadi, A. Asfaram, A.A. Bazrafshan, Ultrasound wave assisted adsorption of congo red using gold-magnetic nanocomposite loaded on activated carbon, optimization of process parameters, *ultrason. sonochem.* 46 (2018) 99–105.
- [16] D. Maiti, S. Mukhopadhyay, P.S. Devi, Evaluation of mechanism on selective, rapid, and superior adsorption of Congo Red by reusable mesoporous α -Fe₂O₃ nanorods, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 11255–11267. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01684>.
- [17] M. Ilayaraja, N.P. Krishnan, R.S. Kannan, Adsorption of rhodamine-B and Congo red dye from aqueous solution using activated carbon: kinetics, isotherms, and thermodynamics, *J Environ Sci Toxicol Food Technol* 5 (2013) 79–89.
- [18] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, A Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *Int J Environ Sci Technol* 16 (2019) 4253–4260. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2041-z>.
- [19] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [20] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [21] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [22] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.

- [23] J.H. van 't Hoff, *Études de dynamique chimique (Studies in dynamic chemistry)*, 1884.
- [24] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V.K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nano-composite, *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 189–198. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2014.10.040>.
- [25] S. Lin, M. Cheng, Adsorption of phenol and m-chlorophenol on organobentonites and repeated thermal regeneration, *Waste Manag.* 22 (2002) 595–603.

CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES

APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE ROUGE CONGO

Introduction

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

Avec les plans d'expériences, on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. Pour cela, il faut suivre des règles mathématiques et adopter une démarche rigoureuse [2]. Les principes fondamentaux de cette science seront indiqués et les principaux plans seront passés en revue. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux notions essentielles, celle d'espace expérimental et celle de modélisation mathématique des paramètres étudiés [3].

III.1. Utilisation des plans d'expériences

- Un plan d'expérience permet à l'expérimentateur de manipuler plusieurs entrées pour déterminer leurs effets sur la sortie de l'expérience ou du processus.
- Les plans d'expériences peuvent révéler des problèmes cachés au cours du processus, ces derniers, sont généralement, associés aux interactions des différents facteurs
- Déterminer et quantifier les effets clés (effets principaux et effets des interactions) dans un processus donné.
- Les plans d'expériences permettent aussi de modéliser la réponse en fonction des différents facteurs.

III.2. Les étapes des plans d'expériences

Obtenir de bons résultats par un plan d'expériences implique les sept étapes suivantes [4]:

- Poser des objectifs : qui sont mieux déterminés par une discussion en équipe.
- Sélectionner les variables du processus et leurs plages : ces dernières incluent à la fois les entrées et les sorties - c'est-à-dire les facteurs et les réponses
- Choisir un plan expérimental : Le choix dépend des objectifs de l'expérience, du nombre de facteurs à étudier et de la quantité de ressources disponibles.

- Exécuter le plan
- Vérifier que les données sont cohérentes avec les hypothèses expérimentales
- Analyser et interpréter les résultats.
- Utiliser / présenter les résultats.

III.3. Méthode des plans d'expérience

III.3.1. Notion d'espace expérimental [3]

Le chercheur qui initie l'étude s'intéresse à la grandeur mesurée dans chaque essaie. Cette grandeur est appelée la réponse. Connu sous le terme de facteur, les paramètres varient entre les deux bornes inférieure et supérieure. En terme de planification, on parle de niveau -1 et +1 respectivement. Le domaine d'étude se situe entre les deux niveaux de tous les facteurs considérés (figure III.1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Le regroupement des domaines factoriels définit un "domaine d'étude". représentant l'espace expérimental.

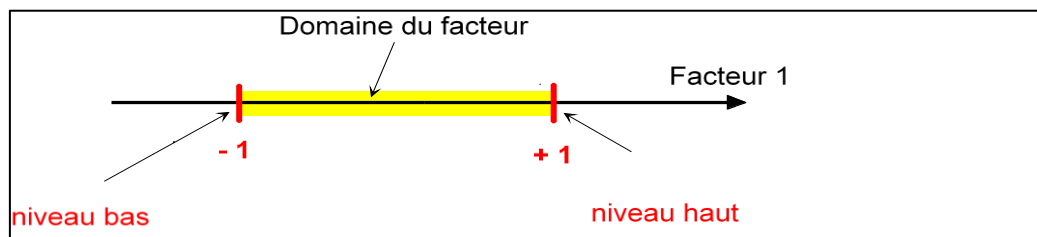


Figure III.1. Domaine de variations du facteur compris entre les niveaux bas (-1) et haut (+1).

III.3.2. Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur « A » sur la réponse « y » s'obtient en comparant les valeurs prises par « Y » quand A passe du niveau (-1) au niveau (+1) [5], dans ce ca, on a deux valeurs y_1 et y_2 (Figure III.2). ces dernières permettent d'avoir l'effet global déterminé par $(y_2 - y_1)$ et l'effet moyen par $\frac{(y_2 - y_1)}{2}$

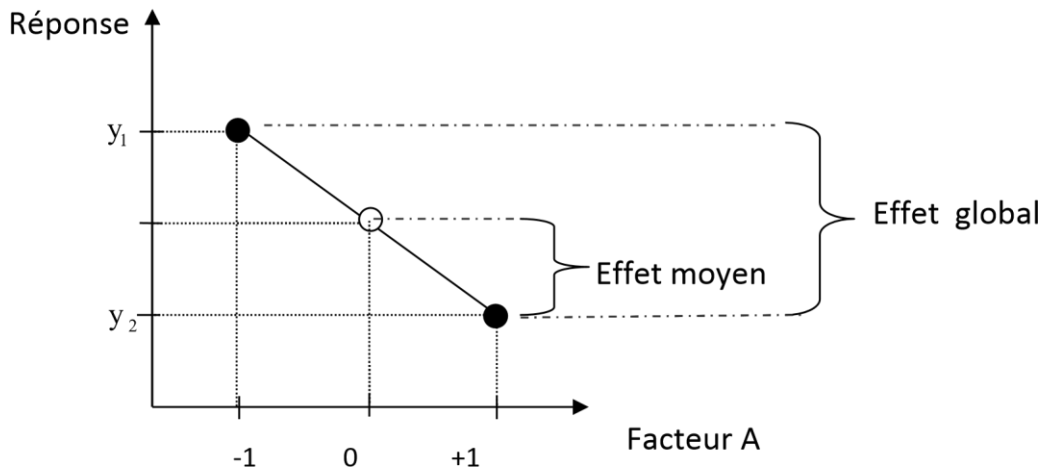


Figure III.2. Illustration de l'effet global et de l'effet moyen

III.3.3. Notion d'interaction

Il y a interaction entre deux facteurs A et B si l'effet de A sur la réponse dépend du niveau de B ou inversement (Figure III.3)

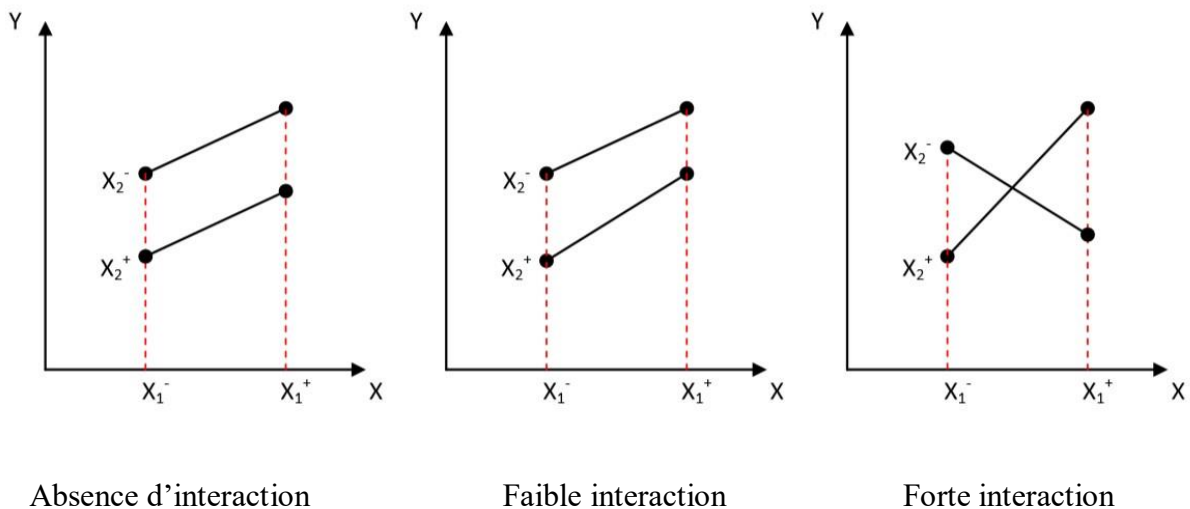


Figure III.3. Illustration d'une interaction [6].

III.3.4. Notion de surface de réponse

L'ensemble des combinaisons entre les paramètres étudiés dans l'intervalle choisi constitue la zone d'étude appelée surface de réponse (zone verte sur la figure III.4). En général, peu de réponses correspondent aux points expérimentaux. Les réponses tirées de la planification, appartenant à la surface de réponse sont d'une grande précision [7]. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences.

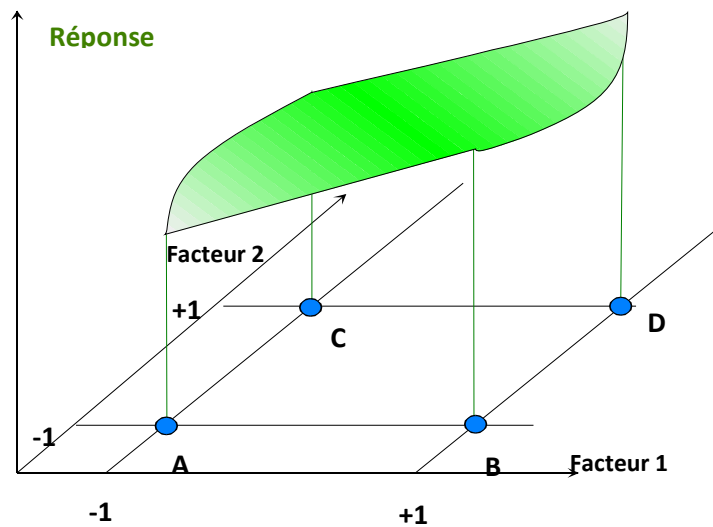


Figure III. 4: Ensemble des réponses correspondant à tous les points du domaine d'étude formant la surface de réponse.

III.3.5. Notion de modélisation mathématique [4]

Il s'agit d'une fonction mathématique choisie associant des facteurs à des réponses en prenant un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e$$

Où :

- y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et obtenue avec une précision donnée.
- xi représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

a_0 , a_i , a_{ij} , a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme 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 "modèle a priori".

III.4. PLAN FACTORIEL COMPLET A 2 NIVEAUX [8]

Ce sont les plus utilisés grâce à leur simplicité et leur facile mise en œuvre. Ils sont notés 2^k où le chiffre 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k, le nombre de facteurs étudiés. Pour un plan factoriel complet à k facteurs, il va donc falloir mener 2^k expériences. Ce sont des plans factoriels où le nombre de niveaux pour chaque facteur est limité à deux (-1 et +1). Le fait de limiter, les niveaux à deux et de mener une expérience factorielle complète, réduit le nombre de traitements et permet d'étudier tous les facteurs et toutes leurs interactions. La figure III.5 montre graphiquement deux plans factoriels complets pour deux et trois facteurs.

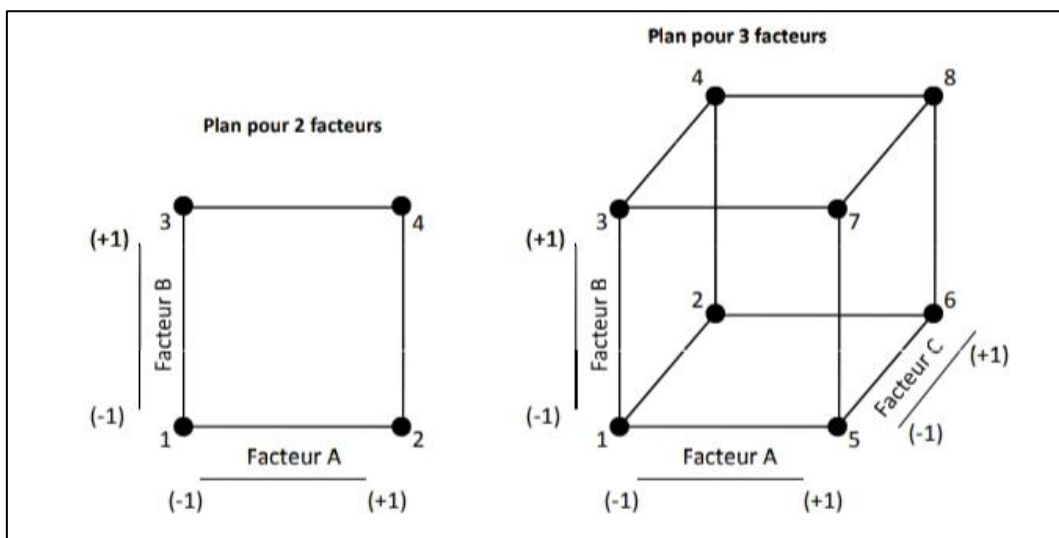


Figure III.5: Matrices d'expériences pour les plans factoriels complets 2^2 et 2^3 .

III.4.1. Avantages des plans factoriels complets

Les avantages des plans factoriels complets sont nombreux. On cite:

- Les plans factoriels sont faciles à construire.
- Le calcul des effets et des interactions est très simple et ne demande pas d'outils informatiques sophistiqués.
- L'interprétation des résultats est à la portée de tout expérimentateur et ne demande pas de connaissances approfondies en statistiques; la modélisation mathématique est immédiate.
- Les résultats obtenus avec un premier plan peuvent être utilisés en partie ou en totalité soit, pour explorer une autre zone du domaine expérimental soit, pour établir un modèle mathématique de degré plus élevé.

Le seul inconvénient de ces plans est que le nombre d'essais peut vite grimper. Par exemple, pour étudier six facteurs, 64 expériences sont nécessaires. Ce qui est prohibitif.

III.5. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE ROUGE CONGO

Dans ce travail, le plan factoriel a été utilisé afin d'identifier et d'évaluer l'influence de chaque paramètre (facteur) sur l'adsorption de Rouge Congo. Les facteurs considérés sont la concentration, le temps de contact et la température. Chacun d'eux peut prendre deux niveaux -1 et +1. Le tableau III.1 représente le domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum, relatif à l'adsorption de Rouge Congo par H-10M.

Tableau III.1: Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimum et maximum.

Facteurs	Symboles	Domaine et niveau	
		-1	+1
Température (°C)	T	25	55
Temps de contact (min)	t	15	120
Concentration (mg L ⁻¹)	C	150	400

Pour étudier ces 3 facteurs, une matrice de soit 2³ expériences a été considérée.

III.5.1. Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux

Les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption, relatifs au plan factoriel, sont reportés dans le tableau III.2, avec les 8 expériences.

Tableau III.2: Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption de RC par H-10M.

Essais	T (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L⁻¹)	Q ads (mg g⁻¹)
1	55	120	400	93,05
2	25	120	150	46,20
3	55	15	150	36,60
4	55	120	150	52,32
5	25	120	400	77,64
6	25	15	400	52,65
7	25	15	150	29,00
8	55	15	400	70,69

III.5.2. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique a permis d'établir les paramètres contrôlant l'adsorption de Rouge Congo par l'halloysite modifiée chimiquement. Le tableau III.3 regroupe les résultats statistiques obtenus.

Tableau III.3: Analyse statistique des résultats expérimentaux.

Terme	Effet	Coeff	Coeff ErT	T	p	FIV
Constante		57,270	0,145	394,97	0,002	
T	11,790	5,895	0,145	40,66	0,016	1,00
C	32,480	16,240	0,145	112,00	0,006	1,00
Temps	20,070	10,035	0,145	69,21	0,009	1,00
T*C	4,930	2,465	0,145	17,00	0,037	1,00
T*temps	-1,030	-0,515	0,145	-3,55	0,175	1,00
C*temps	3,610	1,850	0,145	12,45	0,051	1,00

Signification des Paramètres statistiques:

Effet : L'effet d'un facteur représente le changement prévu dans la réponse moyenne lorsque le facteur passe du niveau inférieur au niveau supérieur.

Coeff : Le coefficient d'un terme représente l'effet moyen c'est dire l'effet divisé par 2. Autrement dit, c'est le changement dans la réponse moyenne associée à une augmentation d'un paramètre tandis que les autres sont maintenus constants. Le signe du coefficient indique le sens de la relation entre le terme et la réponse.

Coeff ErT : L'erreur type du coefficient indique sa précision de l'estimation. Plus l'erreur type est petite, plus l'estimation est précise.

Valeur de T : Minitab utilise la valeur de T pour calculer la valeur de p, qui permet de savoir si le coefficient est significativement différent de 0.

Valeur de P: La valeur de p est la probabilité qui mesure le degré de signification du paramètre. Un seuil de signification est établi pour déterminer si l'effet est statistiquement significatif dans le modèle. En général, le seuil de signification (noté alpha ou α) est établi à 0,05, c'est à dire une erreur de 5 % que le paramètre n'influe pas directement sur la réponse.

Valeur de $p \leq \alpha$: l'association est statistiquement significative.

Valeur de $p > \alpha$: l'association n'est pas statistiquement significative.

FIV : facteur d'inflation de la variance indique la corrélation entre des facteurs du modèle

FIV	Etat des facteurs
FIV = 1	non corrélés
$1 < \text{FIV} < 5$	modérément corrélés
FIV > 5	hautement corrélés

Pour cette étude, la valeur de FIV est égale à 1 ce qui indique qu'il n'existe pas de multicolinéarité entre les facteurs, ce qui facilite la détermination de la signification statistique entre les facteurs et leurs interactions.

III.5.3. Diagramme des effets principaux

Le diagramme des effets principaux nous renseigne sur l'influence de chaque facteur sur la réponse entre les niveaux +1 et -1. La représentation graphique des effets des facteurs est illustrée sur la figure III.6.

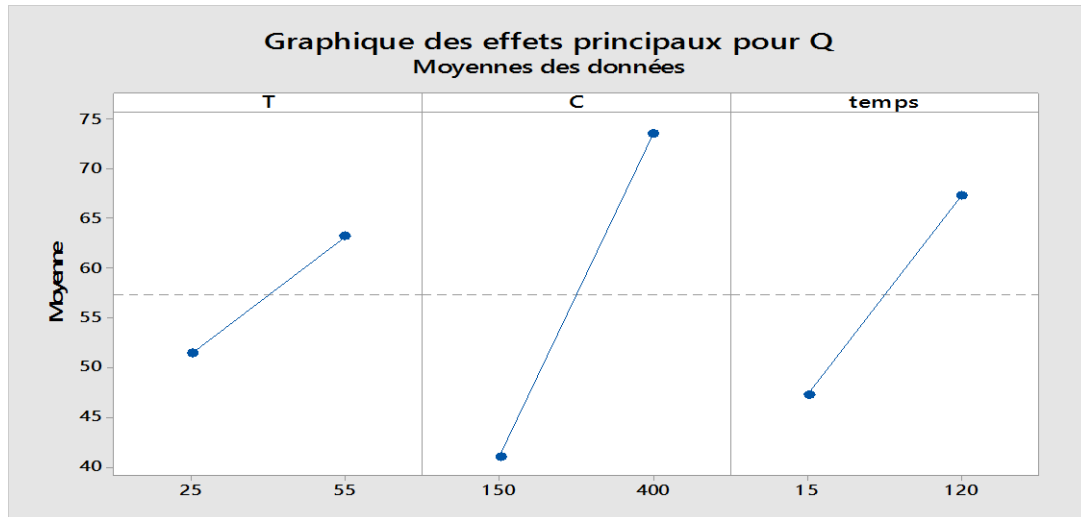


Figure III.6: Graphique des effets principaux

Cette figure montre que tous les facteurs ont un effet positif. L'effet de la concentration présente l'écart le plus grand entre l'influence de ses valeurs minimale (150 mg L⁻¹) et maximale (400 mg L⁻¹) sur la quantité adsorbée. Par conséquent, c'est le facteur le plus influent suivi du temps de contact et enfin la température.

III.5.4. Diagramme de Pareto

Le diagramme de Pareto permet de classer les facteurs et leurs interactions selon leurs niveaux d'influence sur les réponses du modèle. Le contour présente la variation de la capacité d'adsorption pour n'importe quel point du domaine d'étude. Les valeurs absolues des effets des facteurs principaux et leurs interactions sont illustrées sur la figure III.7.

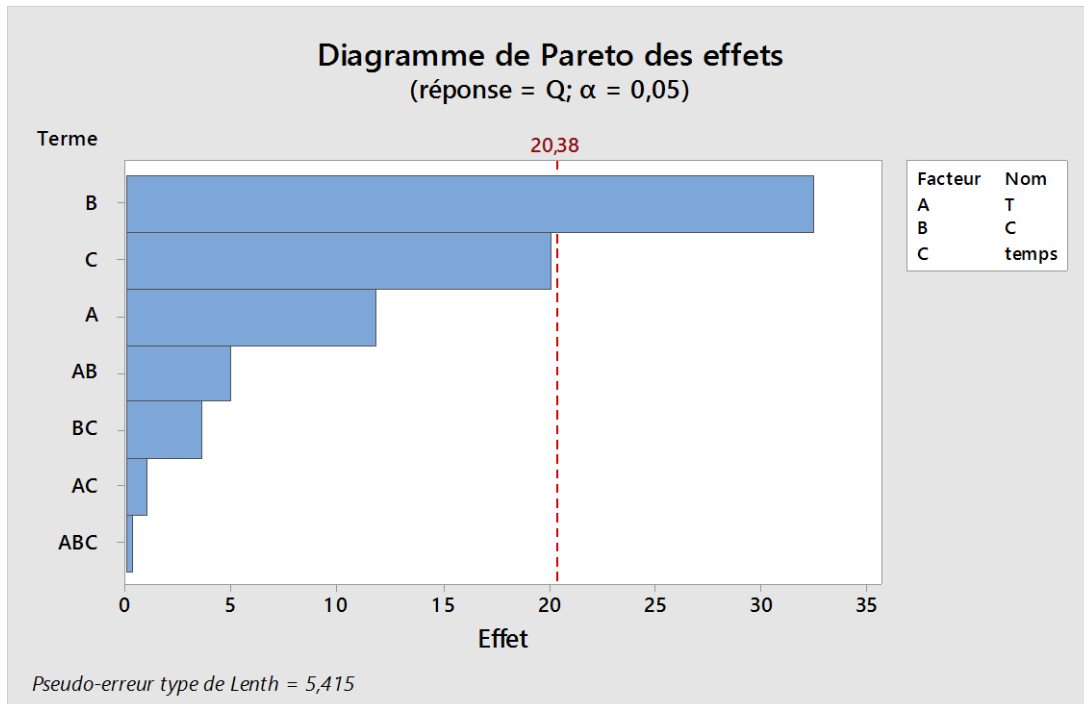


Figure III.7: Diagramme de Pareto.

D'après Hoinard, l'interaction entre les trois facteurs ABC (Température-Concentration-temps), dite interaction de 3^{ème} ordre, résulte d'un système complexe qui se rencontre rarement [9]. Or l'adsorption n'est pas un système complexe. Par conséquent, dans cette étude, on a négligé cette interaction.

En ce sens, le diagramme de Pareto a été reconsidéré sans l'interaction d'ordre 3. Il est représenté sur la figure III.8.

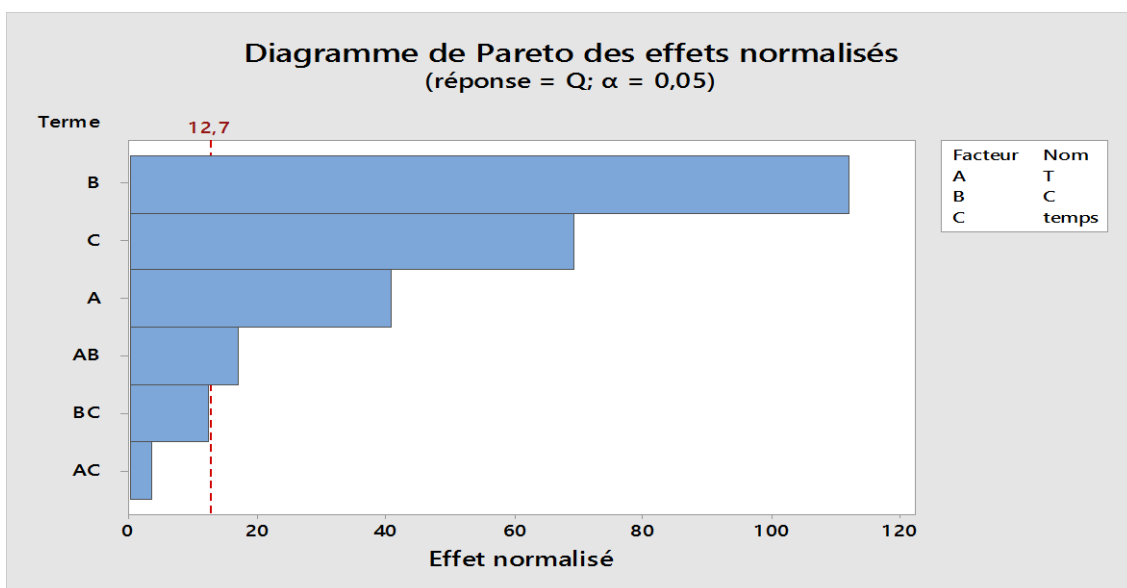


Figure III.8: Diagramme de Pareto.

Le diagramme de Pareto confirme la première conclusion du diagramme des effets : la concentration a l'effet le plus important sur la réponse. L'effet du temps est le second, l'effet de la température est le troisième. Labena et al. ont aussi trouvé que la concentration et le temps de contact ont les deux effets les plus influents dans l'adsorption du RC [10]. Les trois effets étudiés, en plus des interactions Température-concentration et Concentration-temps sont statistiquement significatifs. Ils réfutent l'hypothèse nulle (l'hypothèse nulle est une donnée statistique qui dénote l'absence d'influence du paramètre sur la réponse). Cette conclusion se traduit par une valeur de p inférieure à 0,05.

Dans le but d'expliquer l'importance des interactions entre facteurs, l'étude s'est portée sur le diagramme des interactions.

III.5.5. Diagramme des interactions

Le diagramme des interactions permet de déterminer l'influence des interactions entre facteurs sur la réponse. La représentation graphique des interactions est donnée sur la figure III.9.

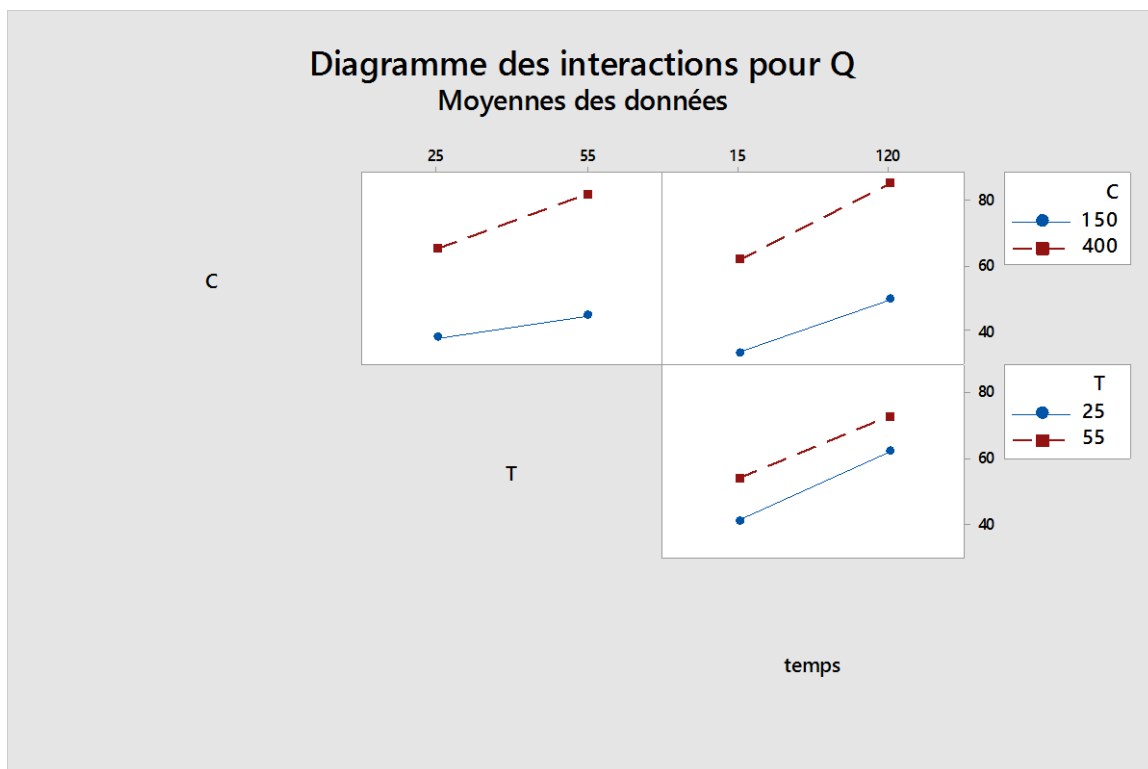


Figure III.9: Graphique des interactions.

La variation de température de 25 à 55°C génère plus d'effet sur la quantité adsorbée pour la concentration de 400 mg L⁻¹ que 150 mg L⁻¹. Ceci peut être expliqué par une occupation plus

grande des sites d'adsorption pour la concentration supérieure, en raison de la présence d'un plus grand nombre de molécules. Chaque site d'adsorption a besoin d'énergie. Ainsi, un plus grand nombre se retrouve plus impacté par une température plus élevée justifiant un écart en quantité adsorbée plus conséquent entre les deux températures pour une concentration de 400 mg L⁻¹.

Concernant l'interaction Concentration-temps, la variation entre 15 et 120 minutes génère une influence plus importante sur la concentration à 400 mg L⁻¹ qu'à 150 mg L⁻¹. A 15 minutes, le matériau adsorbe une quantité supérieure pour une concentration supérieure mais ce temps n'est pas assez suffisant pour générer un écart conséquent entre une solution saturée par rapport à une autre moins saturée. Par contre, au bout de 120 minutes, l'adsorption atteint son équilibre où la capacité d'adsorption est maximale. Cette observation montre qu'il existe un écart important entre les 2 concentrations. En effet, une concentration de 400 mg L⁻¹ conduit à une adsorption beaucoup plus importante par rapport à 150 mg L⁻¹ et ce pour un temps de 15 minutes.

L'interaction température-temps est la plus faible confirmant la conclusion de diagramme de Pareto, les deux évolutions sont quasi parallèles, cette interaction n'a pas une importance significative. Ce qui est traduit statistiquement par une valeur de p au-dessus des 5%.

III.5.6. Graphique de contour

Le graphique de contour sert à explorer la relation éventuelle entre trois variables. Ce graphique affiche la relation tridimensionnelle en deux dimensions. Les facteurs X et Y (prédicteurs) étant représentés sur leurs échelles respectives. Les valeurs de réponses sont représentées par des contours. Un graphique de contour ressemble à une carte topographique sur laquelle les valeurs X, Y et Z sont tracées à la place de la longitude, de la latitude et de l'altitude [11].

Le modèle étudié contient 3 facteurs, Minitab maintient constant le troisième facteur non représenté dans les axes X et Y. Dans cette étude, le temps de contact figure par une valeur constante uniquement, sur la figure III.9. Pour produire une étude complète, le graphique de contour a été réalisé selon différentes valeurs du temps : 15 min, 30 min, 60 min, 120 min pour obtenir quatre graphiques et déterminer l'influence du facteur invisible (considéré comme constant) sur l'interprétation du graphique de contour.

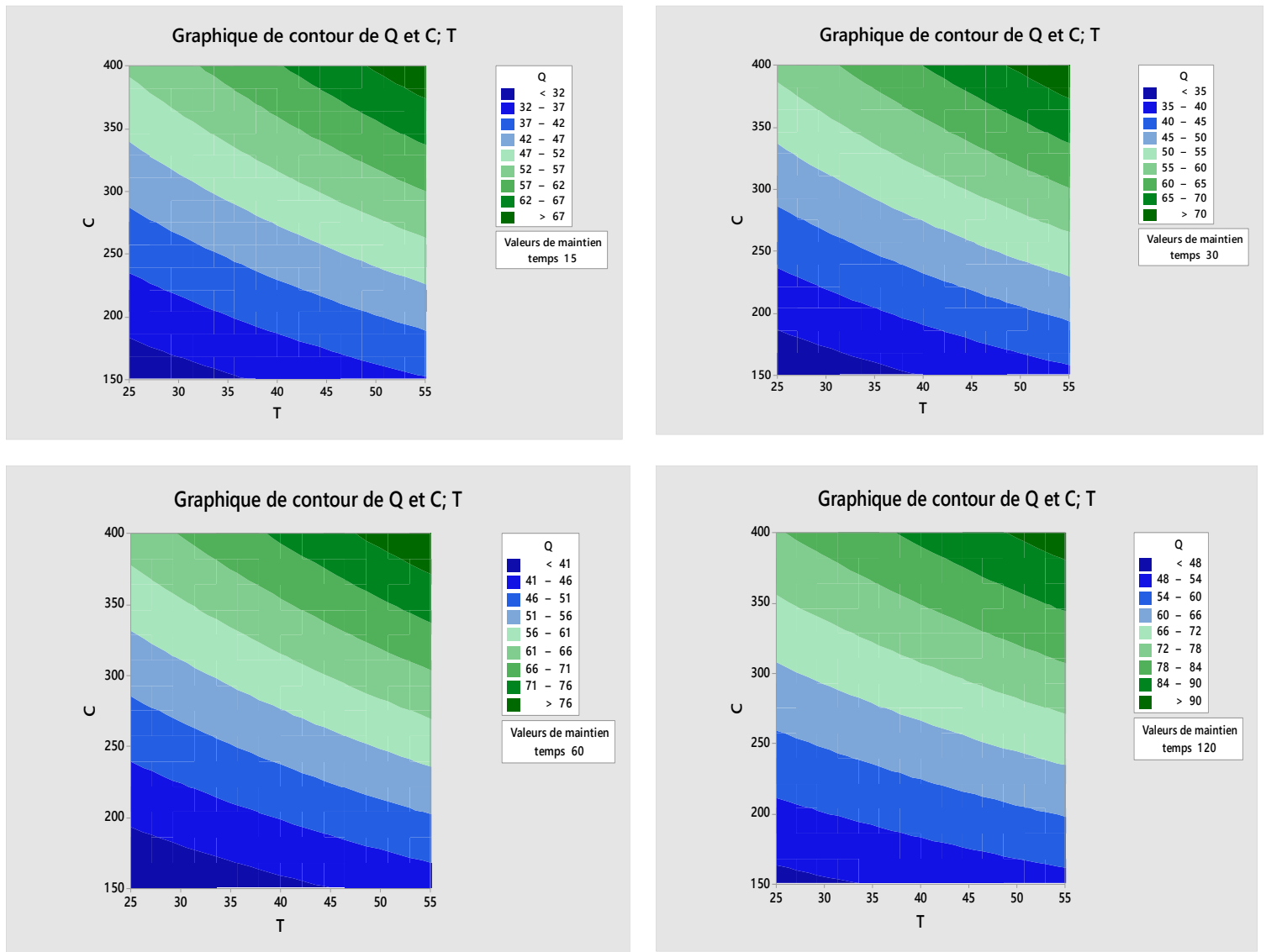


Figure III.10: Graphique de contour à $t = 15, 30, 60$ et 120 min en fonction de température et de concentration.

La lecture du graphique de contour offre une large palette dans la compréhension expérimentale des résultats. Selon le temps d'étude fixé, l'évolution des contours est différente. Les coordonnées Concentration-Température n'offrent pas le même intervalle de la quantité adsorbée selon le temps de contact choisi. Par conséquent, pour un contour d'adsorption souhaité, et selon la contrainte expérimentale, la considération du temps de contact est un outil qui offre un choix plus large. Par exemple, pour l'adsorption d'une quantité supérieure à 50 mg g^{-1} d'une concentration de RC variant entre 250 et 300 mg L^{-1} par H-10M, les possibilités de combinaison entre temps de contact et température sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III.4: Possibilité de combinaison entre temps de contact et température

	Température (°C)	Temps de contact (min)
Cas 1	55	15
Cas 2	48	30
Cas 3	37	60
Cas 4	25	120

Ce tableau montre qu'un temps de contact élevé nécessite une température moins élevée qu'un temps de contact plus bas. On parle de compensation factorielle.

Le graphique de contour est un tracé en deux dimensions de la réponse selon l'évolution de deux facteurs. Ce travail a permis de démontrer que le troisième facteur, dit facteur invisible, a une réelle importance dans la lecture et l'interprétation du graphique. Selon la valeur fixée du troisième facteur, le graphique de contour a une interprétation et évolution des contours différents. Par conséquent, pour une étude optimale, il est nécessaire de considérer ce facteur invisible autant que les deux premiers.

III.5.7. Evaluation de la qualité du modèle

III.5.7.1. Modèle mathématique

La résolution de la matrice donne une équation de régression reliant les niveaux des paramètres avec la capacité d'adsorption (la réponse).

$$Q_{ads} = 10,72 + 0,0756 \times T + 0,05877 \times C + 0,14166 \times temps + 0,001315 \times T \times C - 0,000654 \times T \times temps + 0,000275 \times C \times temps$$

III.6.7.1. Adéquation du modèle

L'ajustement du modèle obtenu est déterminé par les valeurs des coefficients regroupées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Les coefficients d'ajustement du modèle.

S	R ²	R ² (ajust)	R ² (prév)
0,410122	99,99%	99,96%	99,67%

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 du rouge Congo. Le R^2 ajusté montre que le modèle est bien ajusté avec l'expérimentation. C'est-à-dire qu'il tient compte 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 appartiennent au domaine d'étude. Pour Haaland, la pertinence du modèle est justifiée si l'ensemble des R^2 sont supérieures à 0,75 [12]. Enfin, l'écart type est de 0,41 mg g⁻¹, une valeur satisfaisante qui confirme que le modèle décrit bien la réponse. D'autres travaux ont trouvé des valeurs de R^2 très élevés mais en étudiant 4 facteurs [13]. Obtenir des valeurs similaires avec uniquement 3 facteurs témoigne du choix judicieux des facteurs.

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

Les valeurs expérimentales de la réponse Qads (quantité adsorbée) sont comparées aux valeurs calculées (théoriques) ; en utilisant l'erreur moyenne relative comme bon indicateur de la justesse du modèle (tableau III.4).

Tableau III.4: Comparaison entre les valeurs expérimentales et calculées (théoriques).

T (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L⁻¹)	Qads exp (mg g⁻¹)	Qads théo (mg g⁻¹)	Erreur relative (%)
25	15	150	29,00	28,86	0,50
25	15	400	52,65	52,80	0,30
25	120	150	46,20	46,34	0,31
25	120	400	77,64	77,51	0,17
55	15	150	36,60	36,75	0,40
55	15	400	70,69	70,55	0,20
55	120	150	52,32	52,18	0,28
55	120	400	93,05	93,20	0,16
40	15	150	35,08	32,80	6,50
40	120	150	50,58	49,26	2,62
40	120	200	57,28	56,48	1,40
40	120	400	87,14	85,35	2,05
Erreur relative moyenne = 1,24 %					

Les valeurs des quantités adsorbées théorique et expérimentale sont quasi identiques. Par ailleurs, les faibles valeurs de l'erreur relative moyenne indiquent un très bon ajustement des valeurs expérimentales par le modèle mathématique.

Les valeurs satisfaisantes des différents paramètres d'ajustement, la proximité entre les valeurs théoriques et expérimentales et l'erreur relative moyenne montrent que la planification est adéquate et décrit très bien l'étude de l'adsorption du rouge Congo par le H-10M.

III.6. CONCLUSION

Le plan d'expériences nous a permis de modéliser l'adsorption du rouge Congo par une halloysite modifiée chimiquement selon trois paramètres opératoires : la température, le temps de contact et la concentration. Avec les tests statistiques et les graphiques obtenus, la planification est réussie pour l'ajustement des données expérimentales. Le paramètre le plus influent, avec un effet positif sur la capacité d'adsorption est la concentration de la solution de rouge Congo. En 2^{ème} position vient le temps de contact et enfin la température. Les diverses interactions ont été interprétées et leur importance ordonnée. L'interaction la plus importante est l'interaction température-concentration où l'augmentation de la température fut un surplus d'énergie favorisant l'adsorption en accordant une plus grande capacité d'interaction matériau-polluant. L'interaction temps-concentration occupe la seconde position dans l'ordre des interactions suivi de celle du temps-température. Cette dernière est l'unique à ne pas dépasser le seuil de signification parmi les facteurs et interactions. Pour la réponse maximale, la température, la concentration et le temps de contact doivent être à leurs maximums dans l'intervalle d'étude. Le graphique de contour représenté en 2D avec 2 facteurs a eu une approche différente où il fut démontré que le troisième facteur a une réelle importance dans son interprétation. Il dépend des variations des trois facteurs en dépit du fait qu'il n'est tracé qu'avec deux. Enfin, les valeurs des paramètres d'ajustement et les valeurs d'erreur relative moyenne indiquent que la planification décrit parfaitement l'adsorption du rouge Congo par H-10M.

REFERENCES

- [1] L. Gendre, A. Savary, B. Soulier, Les plans d'expériences, Ed. ENS Cachan, le 21/12/2009,
<https://eduscol.education.fr/sti/sites/eduscol.education.fr.sti/files/ressources/pedagogiques/6213/6213-les-plans-dexperience-ensps.pdf>.
- [2] G.E.P. Box, J.S. Hunter, W.G. Hunter, Statistics for Experimenters, 2ème Ed. John Wiley and Sons. New-York. (2005) 633.
- [3] J. Goupy, Les plans d'expériences, revue Modulad, 2006.
- [4] Stat-Ease. Handbook for Experimenters. Stat-Ease, Inc, T2021 East Hennepin Ave, Suite 480 Minneapolis, MN 55413, 2016
- [5] 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, 2014/2015, p28.
- [6] N. Boudjeniba-Bouzaouit, Etude par simulations numériques de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidiques, 2012.
- [7] J. Goupy, Introduction aux Plans d'expériences, Dunod Paris (2001) 303
- [8] M.S. Daas, Plans d'expériences, 27/01/2019, p13.
- [9] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, (2010).
- [10] A. Labena, A.E. Abdelhamid, A.S. Amin, S. Husien, L. Hamid, G. Safwat, A. Diab, A.A. Gobouri, E. Azab. Removal of Methylene Blue and Congo Red Using Adsorptive Membrane Impregnated with Dried *Ulva fasciata* and *Sargassum dentifolium* Plants 2021, 10, 384. <https://doi.org/10.3390/plants10020384>.
- [11] Support MINITAB, 2019 , <https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/18/>.
- [12] P.D. Haaland, Experimental Design in Biotechnology Vol. 105, 1989, CRC press.
- [13] E.A. Dil, M. Ghaedi, A. Asfaram, A.A. Bazrafshan, Ultrasound wave assisted adsorption of congo red using gold-magnetic nanocomposite loaded on activated carbon: Optimization of process parameters, Ultrasonics - Sonochemistry 46 (2018) 99–105.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était d'utiliser une argile de type 1:1 dans la récupération de rouge Congo. Il s'agit d'une halloysite provenant de Djebel Debbagh (Guelma), gisement n° 3, connue sous la dénomination de DD3. Au préalable, cette dernière a subi une modification chimique via une attaque acide par l'acide sulfurique, H_2SO_4 , de concentration 10 M. Le solide halloysitique obtenu est nommé H-10M.

L'activation chimique de l'halloysite a conduit à une augmentation significative de la surface spécifique. En effet, sa détermination, par BET, a abouti à une valeur de $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour H-10M contre $63 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pour l'halloysite brute, soit un rapport de 4. Ceci est la conséquence de l'élimination de l'aluminium qui libère de l'espace, suite à l'attaque acide.

L'adsorption de rouge Congo a été effectuée en tenant compte de plusieurs paramètres: temps, concentration, température... L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes. L'étude cinétique a été réalisée en appliquant quatre modèles: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, diffusion intra-particulaire et Elovich. Les résultats montrent que la cinétique suit celui de pseudo-second ordre qui suggère que la fixation est due à l'interaction adsorbat-adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption est aussi régie par le modèle d'Elovich, lequel indique qu'on a affaire à un processus activé.

Les isothermes d'adsorption, à l'équilibre, sont de type L d'après la classification de Giles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente, pour les concentrations élevées. L'affinité d'adsorption évolue selon la séquence: $H-10M > H$. La modélisation des isothermes a été menée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales suit convenablement le modèle de Freundlich. L'évaluation des grandeurs thermodynamiques a révélé que l'adsorption de rouge Congo 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 RC. L'étude de la régénération a montré que H-10M maintient sa capacité d'adsorption durant quatre cycles.

Le travail expérimental a été complété par une étude mathématique grâce à la planification des expériences. Ceci a été rendu possible en se servant du logiciel Minitab, version 2018. Un plan factoriel complet à 2 niveaux a été utilisé pour identifier et évaluer l'effet des facteurs température, temps de contact et concentration, sur l'adsorption de rouge Congo. Les tests statistiques et les graphiques obtenus ont montré que la planification est adéquate pour l'ajustement des données expérimentales. L'influence des paramètres sur l'adsorption de rouge Congo évolue selon l'ordre décroissant: concentration > temps de contact > température.

L'interaction la plus significative est celle de Température–concentration. En effet, l'augmentation de la température, associée à une concentration élevée, favorise la fixation de rouge Congo sur H-10M, ce qui se traduit par une forte interaction matériau-polluant. En revanche, l'interaction Temps-température n'a pas dépassé le seuil de signification, parmi les facteurs et interactions. Pour la réponse maximale, la température, la concentration et le temps de contact doivent être à leurs maximums dans l'intervalle d'étude, soit respectivement 55 °C, 400 mg/L et 2 h. Le graphique de contour représenté en 2D avec 2 facteurs (température, concentration) a mis en évidence l'importance du troisième facteur (temps) sur la quantité adsorbée. Au final, les valeurs des paramètres d'ajustement et des erreurs relatives moyennes indiquent que la planification décrit parfaitement l'adsorption du rouge Congo par H-10M.