



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



III.1 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 intercalée

Présenté par

Issaad Hadjer Amina

Mekhlouf Lamiàa Samia

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

Présidente:	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Examineur:	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Encadrant:	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Co-encadrant:	AMAR Amine	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

Remerciements

بِسْمِ هَلَا الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ
اللهم صلي وسلم وبارك على محمد عدد ما ذكره الذاكرون وغفل عن ذكره الغافلون

Tout d'abord, Nous remercions en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail. Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (S.E.A.2M).

Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre directeur de mémoire Mr **Khelifa Amine**, Professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de nous encadrer et diriger notre mémoire, d'être à l'origine du thème de notre mémoire de fin d'études de master en génie des procédés (génie chimique) et pour son aide sans faille. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, son soutien permanent dans notre travail, son savoir scientifique, nous lui exprimons aussi notre sincère reconnaissance pour ses suggestions et le temps qu'il a passé à nous informer et corriger notre modeste travail. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.

Nos chaleureuses remerciements vont à Mme **Marouf Kheira**, épouse **Khelifa**, Professeure à l'université de Mostaganem, qui nous fait l'honneur de présider le jury.

Nous exprimons également notre gratitude à Mr **Bentouami Abdelhadi**, Professeur à l'université de Mostaganem, directeur du laboratoire Valorisation des Matériaux, pour l'honneur qu'il nous fait d'examiner notre mémoire.

Nous remercions sincèrement Mr **Amar Amine** et Mr **Khelifa Mounir**, doctorants 3ème cycle à l'université de Mostaganem, pour nous avoir guidé, pour leur engagement professionnel, leur suivi quotidien et leur dévouement à la bonne réussite de notre modeste mémoire. Sans oublier leur aide infinie dans le Minitab, leurs conseils et leur disponibilité à toute sollicitation.

Nous tenons aussi à remercier Mme **Nemchi Fadela**, Maître de conférences A à l'université de Mostaganem, directrice du laboratoire SEA2M, pour tous les moyens qu'elle a mis à notre disposition pour réaliser ce travail, sans oublier les membres du laboratoire pour leur esprit d'équipe, convivialité, bonne humeur et esprit de famille.

Dédicace

Au nom de Dieu clément et miséricordieux.

Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

*A la femme la plus chère, ma mère, la femme qui grâce à elle je suis
ou et ce que je suis aujourd'hui, qu'elle est tout pour moi et que nulle
dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments.*

*A mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues
années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la
vie.*

A mes chers frères Mustapha et Adel.

A mes toutes mes amies.

A toute ma famille (Issaad et El Mascari).

A toute ma promotion de 2ème année master génie chimique.

*Aussi je remercie mon binôme Mekhlouf Lamiaa Samia qui a
contribué à la réalisation de ce modeste travail.*

A tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.

Amina

Dédicace

Au nom de Dieu clément et miséricordieux.

Avec ma profonde affection, je dédie ce modeste travail :

*A la femme la plus chère, ma mère, la femme qui grâce à elle je suis
ou et ce que je suis aujourd'hui, qu'elle est tout pour moi et que nulle
dédicace ne puisse exprimer mes sincères sentiments.*

*A mon père, qui peut être fier et trouve ici le résultat de longues
années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la
vie.*

A ma petite sœur Faiza.

A mes chers frères Yacine et Medjdoub.

A mes cousines Linda, Fatima, Meriem, Imen et Khouter.

A mes amies Hiba, Amel et Amina.

A toute ma famille (Mekhlouf et Amroune).

A toute ma promotion de 2ème année master génie chimique.

*Aussi je remercie mon binôme Issaad Hadjer Amina qui a contribué à
la réalisation de ce modeste travail.*

A tous ceux qui m'ont aidé de près et de loin.

Samia

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE.....	5
I.1. ARGILE	5
I.1.1 Structure des phyllosilicates	5
I.2. MINERAUX ARGILEUX	6
I.2.1 Types des minéraux argileux	6
I.3. HALLOYSITE	9
I.4. MODIFICATION DES ARGILES PAR INTERCALATION	11
I.5. ADSORPTION	12
I.5.1 Introduction	12
I.5.2 Types d'adsorption	13
I.5.3 Isotherme d'adsorption en phase liquide	14
I.6. COLORANTS	15
I.6.1 Introduction	15
I.6.2 Rouge Congo	15
I.6.3 Toxicité des colorants	17
I.7. CONCLUSION	17
REFERENCES	19
CHAPITRE II : ADSORPTION DU ROUGE GONGO PAR ARGILE DE TYPE 1 : 1INTERCALEE	21
II.1. INTRODUCTION	21
II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION	21
II.3. CARACTERISATION PAR DRX	21
II.4. ADSORPTION DE ROUGE CONGO	23
II.4.1. Mode opératoire	23
II.4.2. Balayage	25
II.4.3. Courbe d'étalonnage.....	25
II.4.4. Effet ph	26

II.4.5. Cinétique d'adsorption	27
II.4.6. Isotherme	34
II.4.7. Affinite d'adsorption	36
II.4.8. Description des isothermes	37
II.5. GRANDEURS THERMODYNAMIQUE	41
II.6. COMPARAISON AVEC D'AUTRE ADSORBANTS	42
II.7. DESORPTION ET REGENERATION	43
II.8. CONCLUSION	45
REFERENCES	46

CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUE A

L'ADSORPTION DU ROUGE GONGO	49
III.1 INTRODUCTION	49
III.2. PLAN D'EXPERIENCE	50
III.3. PLANS FACTORIELS	50
III.3.1. Plan factoriel complet a 2 niveaux	51
III.3.2. Plan factoriel fractionnaire	51
III.4. AUTRES TYPES DE PLANS FACTORIELS	52
III.4.1. Plans de Plackett et Burmann	52
III.4.2. Tables de Taguchi	53
III.5. APPLICATION DU PLAN FACTORIELLE POUR L'ADSORPTION DE ROUGE CONGO	53
III.5.1. Analyse statistique des résultats	54
III.5.2. Evaluation de la qualité du modelé	59
III.6. MODELISATION MATHEMATIQUE	60
III.7. CONCLUSION	62
REFERENCES	63

CONCLUSION GENERALE	64
---------------------------	----

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, le monde est confronté à une pollution importante, conséquence d'un développement technologique effréné et une consommation excessive de divers produits (médicaments, pesticides, organochlorés, surfactants, ..). En 2021, une étude a montré qu'environ 5 millions de personnes meurent chaque année en buvant des eaux polluées [1].

Parmi ces substances polluantes, les colorants représentent une bonne partie, dans la mesure où plus de 3000 types trouvent application dans différents secteurs industriels ou autres. En effet, ils sont employés dans l'impression, la teinture des fibres, la coloration des produits alimentaires, en pharmacie, cosmétique... L'industrie des colorants en est, donc, la source principale de la pollution des eaux car on estime que 40.000 à 50.000 tonnes de colorants sont déversées, annuellement, dans les systèmes aquatiques [2].

Malgré les avantages qu'ils offrent, leurs répercussions sur l'environnement et la santé humaine sont un réel problème qui préoccupe de nombreux chercheurs. Les résultats des tests menés dans ce domaine indiquent que plus de 10 à 15 % des colorants textiles, actuellement utilisés, posent des problèmes de toxicité. Les colorants sont les principaux photo-polluants qui sont indésirables même à l'état de traces [3]. Lorsqu'ils interagissent avec la lumière du soleil, ils induisent une photosynthèse incomplète, inhibent la croissance des organismes aquatiques et perturbent la perméabilité des gaz dans le système aquatique [4,5].

Les procédés d'adsorption sont l'une des méthodes les plus efficaces pour le traitement des colorants, offrant une large variété de matériaux adsorbants. A titre d'exemple, on cite l'adsorption de l'Orangé I par une dolomie [6], violet cristal par une argile intercalée [7], carmin d'indigo par les déchets de graines de Moringa [8] rouge Congo et vert malachite par charbon actif issu de la biomasse [9], vert malachite par une argile modifiée thermiquement et chimiquement [10]. En parallèle, d'autres adsorbants, à base de matière première, ont vu le jour parmi lesquels figurent les minéraux argileux. Ces derniers sont abondants et peu coûteux, toutefois, à l'état brut, leurs propriétés adsorptives sont insignifiantes. Différentes méthodes sont disponibles afin d'améliorer les propriétés des argiles. L'intercalation est une méthode de choix, car elle permet d'obtenir des matériaux hybrides, comportant une phase minérale et une phase organique.

Dans cet ordre d'idées, notre travail a pour objectif de montrer l'efficacité d'une argile de type 1 :1 intercalée par l'acide phénylphosphonique dans l'adsorption d'un colorant. Il s'agit d'un colorant diazoïque, particulièrement le rouge Congo. Ce dernier a été éliminé par l'argile en question modifiée thermiquement et chimiquement [11] et une dolomie traitée thermiquement [12].

Dans ce contexte, notre mémoire est structuré en trois chapitres, une partie théorique et deux parties, contribution personnelle. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les minéraux argileux, le processus d'intercalation, le procédé d'adsorption et quelques notions sur les colorants. Le deuxième chapitre est une partie expérimentale regroupant les travaux réalisés au sein du laboratoire SEA2M. Il se divise en trois grands volets : a- préparation de l'échantillon intercalé par l'acide phénylphosphonique ainsi que sa caractérisation par DRX ; b- étude de l'adsorption de rouge Congo, laquelle est scindée en différentes rubriques : étude cinétique, l'équilibre d'adsorption et modélisation, étude thermodynamique, ... ; en dernier, une partie du chapitre est consacrée à la désorption et la régénération. Le troisième chapitre, expérimental, est dédié à une modélisation mathématique via la planification des expériences en utilisant le logiciel Minitab 18.

Références Bibliographiques

- [1] Les causes et les conséquences de la pollution de l'eau, Santé environnementale, (2021), <https://wellwo.es/fr/les-causes-et-les-consequences-de-la-pollution-de-leau/>
- [2] U. Filipkowska, E. Klimiuk, S. Grabowski, E. Siedlecka, Adsorption of Reactive Dyes by Modified Chitin from Aqueous Solutions, *Polish J. Environ. Stud.* 11, (2002) 315-323.
- [3] S. Gita, A. Hussan, T. G. Choudhury, Impact of Textile Dyes Waste on Aquatic Environments and its Treatment, *Environ. Ecol.* 35 (2017) 2349—2353.
- [4] S.S. Qureshi, V. Shah, S. Nizamuddin, N.M. Mubarak, R.R. Karri, M.H. Dehghani, S. Ramesh, M. Khalid, M. E. Rahman, Microwave-assisted synthesis of carbon nanotubes for the removal of toxic cationic dyes from textile wastewater, *J. Mol. Liq.* 356, (2022) 119045.
- [5] H. Cai, J. Liang, X.un-an Ning, X. Lai, Y. Li, Algal toxicity induced by effluents from textile-dyeing wastewater treatment plants, *J. Environ. Sci.* 91, (2020) 199-208.
- [6] F. Boucif, D.R. Merouani, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Adsorption of Orange I by modified dolomite: performance and mechanism, *F, Int. J. Environ. Sci. Technol.* 18(10) (2021) 3179–3188. <https://doi.org/10.1007/s13762-020-03070-8>.
- [7] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalination and Water Treat.* 207, (2020) 410–419. doi: 10.5004/dwt.2020.26447.
- [8] M. El-Kammah, E. Elkhatib, S. Gouveia, C. Cameselle, E. Aboukila, Enhanced removal of Indigo Carmine dye from textile effluent using green cost-efficient nanomaterial: Adsorption, kinetics, thermodynamics and mechanisms, *Sustain. Chem. Pharm.* 29, (2022) 100753.
- [9] M.M. Hassan, C.M. Carr, Biomass-derived porous carbonaceous materials and their composites as adsorbents for cationic and anionic dyes: A review, *Chemosphere* 265, (2021) 129087.
- [10] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies, *Desalination Water Treat.* 57 (31) (2016) 14609–14621. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1063090>.
- [11] 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>.

[12] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *J. Mol. Liq.* 249, (2018) 1245–1253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.130>.

CHAPITRE I. PARTIE THEORIQUE

I.1 ARGILES

Le mot argile provient du latin Argilla. Ce même mot est dérivé du grec argillos, dont la racine, argos, signifie " d'une blancheur éclatante " [1]. L'argile est définie littérairement comme étant une roche imperméable pouvant être façonnée. Elle est, en effet, transformable, déformable, fixante, adhérente... et de nombreux d'autres mérites. Il n'existe pas une mais des argiles, ces dernières se forment partout où l'eau peut interagir à l'état liquide avec matériaux.

Ces roches terreuses formées de particules fines de l'ordre du μm , sont présentes presque partout à la surface de la planète, et sont constituées majoritairement de minéraux argileux ils appartiennent à la famille des phyllosilicate [phyllo préfixe grec qui signifie feuille]. On peut les trouver en plusieurs couleurs : verte, rouge, rose, bleue, violette, brune ou blanche selon leurs compositions, leurs concentrations en minéraux et les conditions dans lesquelles elles se sont formées ce qui leur assure des structures et des propriétés différentes.

I.1.1 Structure des phyllosilicates

La structure des phyllosilicates est définie à partir d'une terminologie bien précise prenant en compte quatre niveaux d'organisation comme le montre la figure I.1 Les plans sont composés d'atomes, les couches tétraédriques ou octaédriques faisant référence à un empilement de ces plans. Les feuillets définissent un assemblage de couches et la combinaison de feuillets qualifie le cristal [2,3].

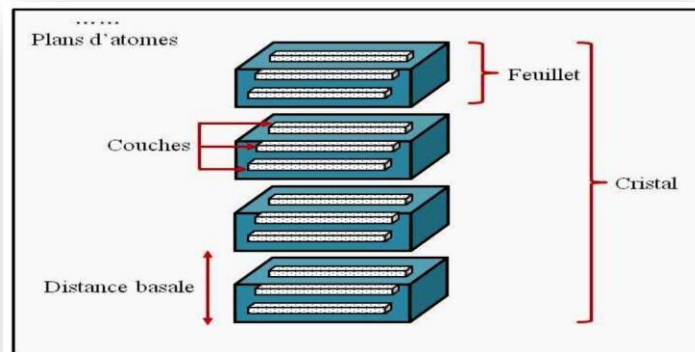


Figure I.1: Représentation schématique de la structure des phyllosilicates.

I.2 MINÉRAUX ARGILEUX

Ayant une composition riche en minéraux et en impuretés de composition déverse et variée, les argiles sont constituées principalement de silicium (Si), d'aluminium (Al), d'oxygène (O) et d'ions hydroxyles OH. Les phyllosilicates se présente naturellement sous forme d'empilement des feuillets élémentaires constitue par deux types de couches, une couche tétraèdre notée (Te) et une couche octaèdre notée (Oc) entre chaque un des feuillets on distingue un espacement interfoliaire. Une formule générale des différentes argiles ressort malgré des compositions différentes [4] :

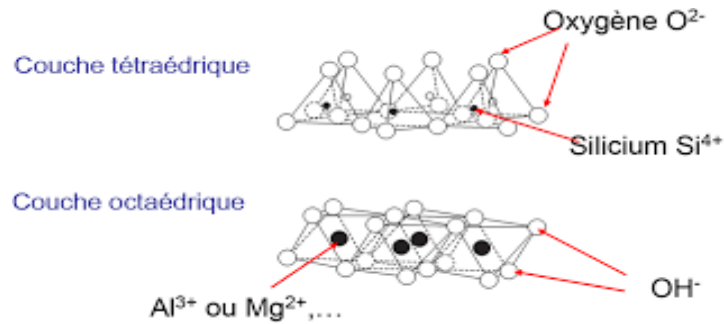
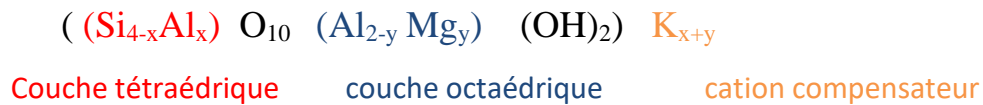


Figure. I.2: Représentation des structures des couches tétraédriques et octaédrique

I.2.1 Types des minéraux argileux

D'après la structure des feuillets on peut classer les minéraux argileux en quatre principales familles :

I.2.1.1 Les minéraux argileux de type 1:1 dit TO

Ces derniers sont une succession de couches tétraédriques et octaédriques. Ce type de minéraux argileux est caractérisé par une distance basale de 7 Å et la kaolinite est le modèle parfait pour le décrire.

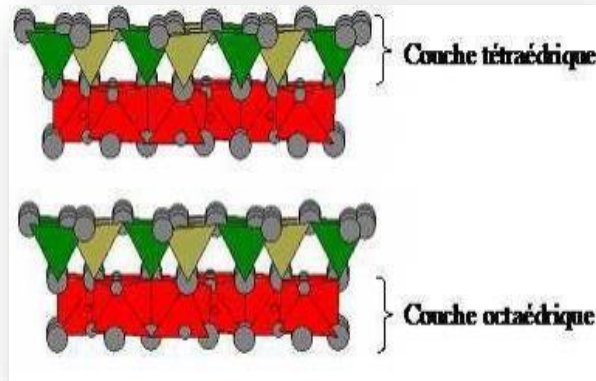


Figure I.3: Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1 [5]

I.2.1.2 Les minéraux argileux de type 2:1 dit TOT

Ce type d'argiles est composé de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique, pour une épaisseur totale variable de 9 Å à 15 Å. Parmi les plus cités dans cette catégorie on peut voir : les Illites ($d=10^{\circ}\text{A}$), les Vermiculite ($d=12^{\circ}\text{A}$) et les Smectites ($d=14^{\circ}\text{A}$).

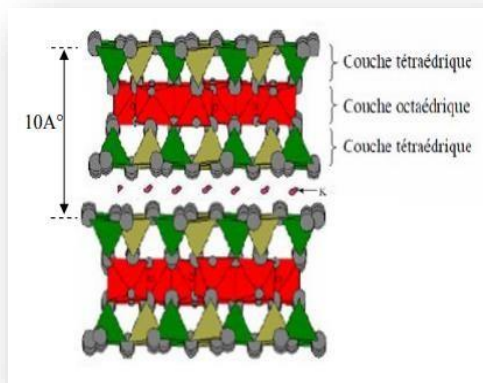


Figure I.4: Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1 [5]

I.2.1.3 Les minéraux argileux de type 2:1:1 dit TOTO

Cette famille de phyllosilicate est caractérisée par la présence d'un feuillet de type 2:1 et une couche d'octaèdres additionnelle, emprisonné dans l'espace interfoliaire. On peut prendre comme exemple la chlorite ($d=14^{\circ}\text{A}$)

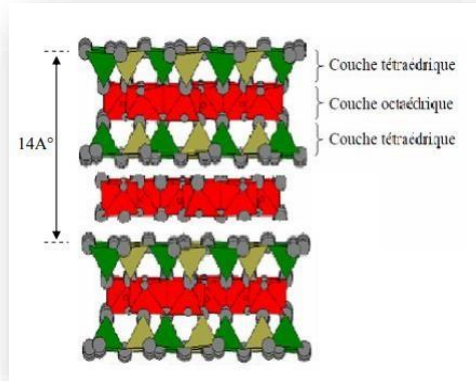


Figure I.5: Représentation des minéraux argileux de type 2:1:1 [5]

I.2.1.4 Les minéraux interstratifiés

Les phyllosilicates multicouches ou interstratifiés sont constitués par deux types de feuillet, l'empilement n'est pas que physique mais c'est plutôt la formation d'un nouveau minéral à part entière. Il s'agit de minéraux fréquents en milieu naturel, souvent négligés car ils sont difficiles à détecter et à quantifier par DRX.

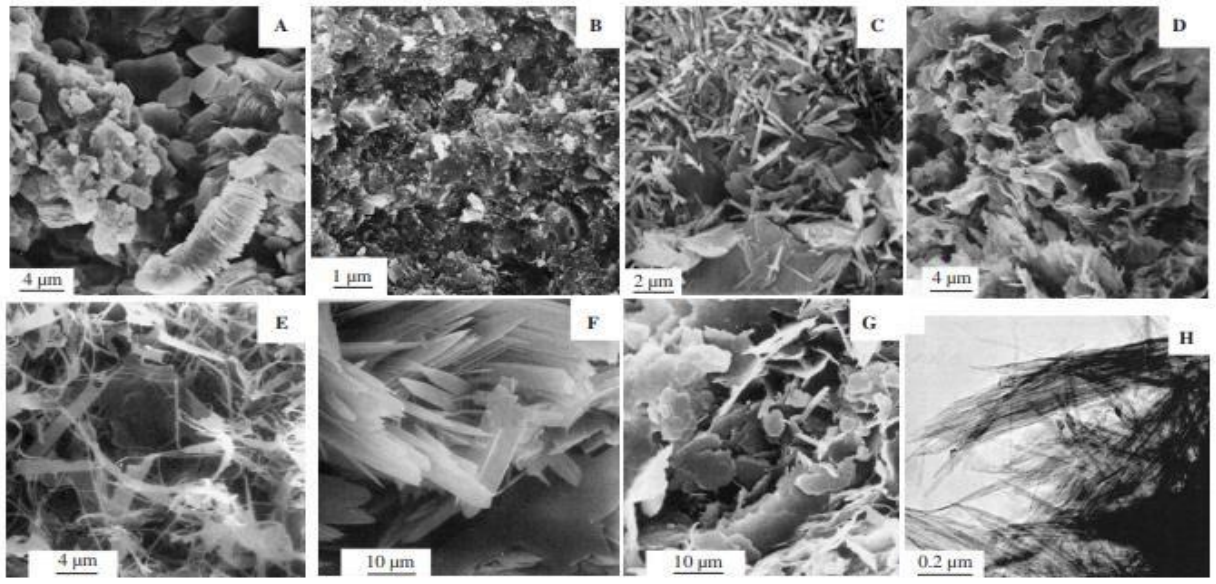


Figure I.7: Micrographies électroniques de transmission de certains minéraux argileux avec une morphologie des particules variée : (A) kaolinite de Sasso [Italie] ; (B) argile à silex du Missouri, [U.S.A] ; (C) particules tubulaires d'halloysite à côté des plaques de kaolinite, [Italie] ;

(D) smectite ou illite/smectite [Italie] ; (E) illite filamenteux [Pays-Bas] ; (F) illite en forme de latte [Pays-Bas]; (G) particules d'illite pseudo-hexagonales [Pays-Bas] ; (H) palygorskite fibreux du sud de la Géorgie (U.S.A). [6]

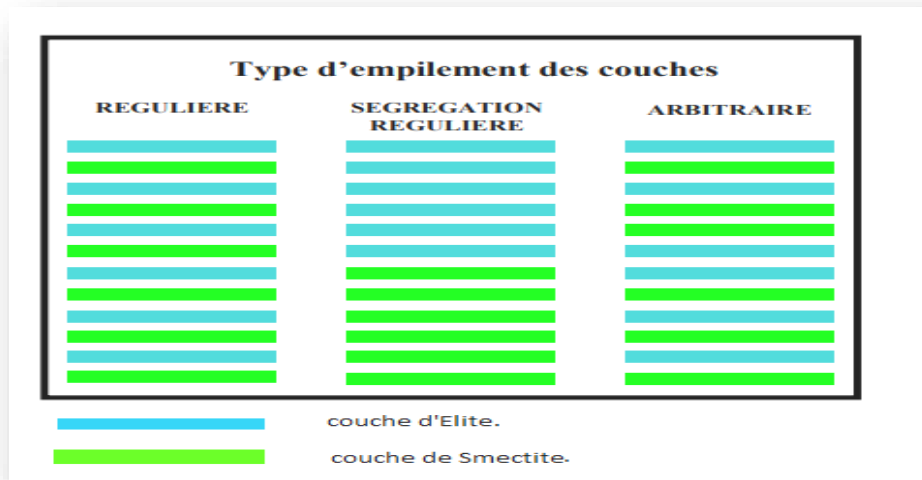


Figure I.6 : Structure des minéraux interstratif

I.3 HALLOYSITE

Appartenant à la famille des phyllosilicates ou silicates en feuillets et ayant une structure ainsi qu'une composition chimique semblable à ceux de la kaolinite à l'exception des feuillets d'halloysite qui sont séparés par une couche de molécules d'eau. L'halloysite avec sa formule chimique : $Al_2(OH)_4Si_2O_5 \cdot nH_2O$ permet à des ions ainsi qu'à des molécules organiques de prendre place. La cohésion entre les feuillets du minéral halloysite est assurée par des liaisons hydrogène comme le montre la figure I.7 [7].

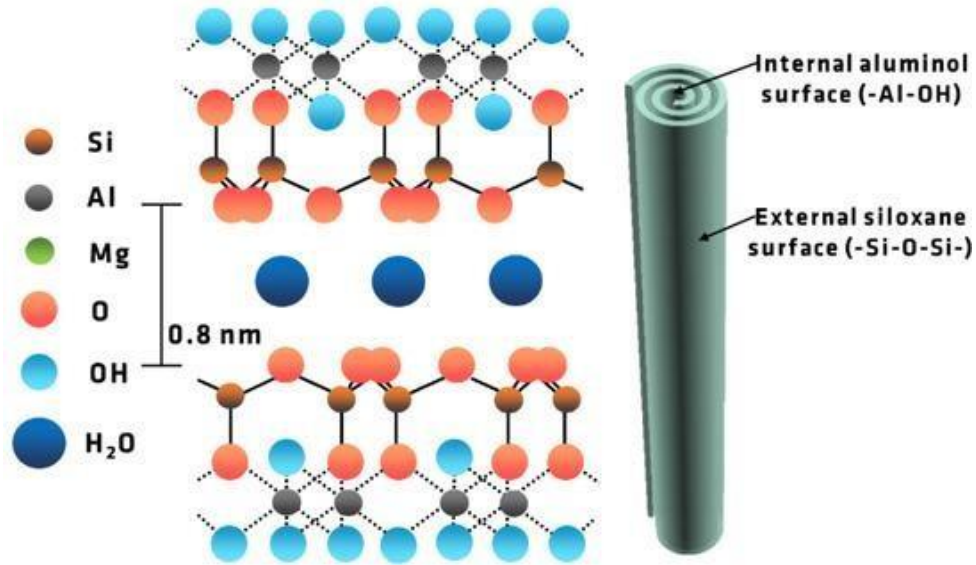


Figure I.7: Structure de l'halloysite hydraté.

La maille cristalline appartient au système monoclinique et son groupe spatial est Cc. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$a = 0,514 \text{ nm}, b = 0,89 \text{ nm}, c = 0,7214 \text{ nm}, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta = 99,7^\circ.$$

Les cristaux sont délimités par les faces basales (001) et (002) et les faces latérales (110), (110) et (020) (Fig. I.8.). Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$.

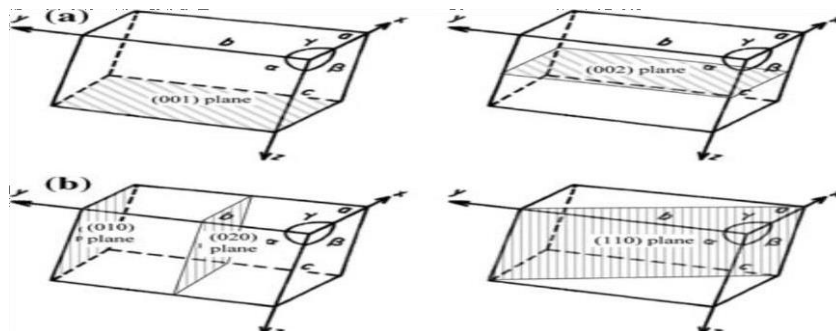


Figure I.8: Plans réticulaires d'une maille élémentaire d'halloysite [8].

I.4 MODIFICATION DES ARGILES PAR INTERCALATION

Parmi les différentes méthodes de modification d'une argile figure l'intercalation. La capacité de certains composés organiques ou inorganiques à s'intercaler, dans une kaolinite ou halloysite, a été mise en évidence en 1962 par Wada et Weiss [9,10]. Des recherches à caractère fondamental ont été menées, par la suite, afin d'augmenter l'écart existant entre deux feuillets élémentaires consécutifs, sans que des applications soient proposées. Les argiles de type 1:1 intercalées suscitent à nouveau un regain d'intérêt, depuis qu'elles ont été à l'origine de l'obtention de matériaux nanocomposites, susceptibles d'être appliqués à l'échelle industrielle [7,11].

L'intercalation de l'halloysite consiste à augmenter l'espace interfoliaire disponible entre deux feuillets structurels élémentaires. Sachant que la cohésion entre les feuillets est assurée par des liaisons hydrogène, le principe de l'intercalation consiste à rompre ces liaisons et les remplacer par de nouvelles. L'agent intercalant responsable de la cohésion interfeuillelet doit être plus volumineux que la molécule d'eau, de sorte qu'une expansion se produit le long de l'axe c . Nous avons représenté, à titre d'illustration, le modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée (Fig. I.9) [12].

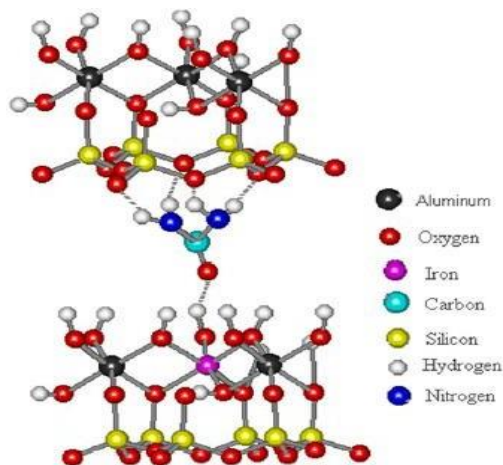


Figure I.9: Modèle proposé de la structure d'une kaolinite intercalée par l'urée.

Il y a un certain nombre d'années que le laboratoire SEA2M (Structure, Elaboration et Application des Matériaux moléculaires) s'intéresse à l'intercalation des argiles de type 1 :1. A

titre d'illustration, nous avons reporté ci-dessous l'intercalation d'une halloysite par un tensioactif cationique, l'hexadécyletriméthylammonium (HDTMA) (Fig. I.10) [13].

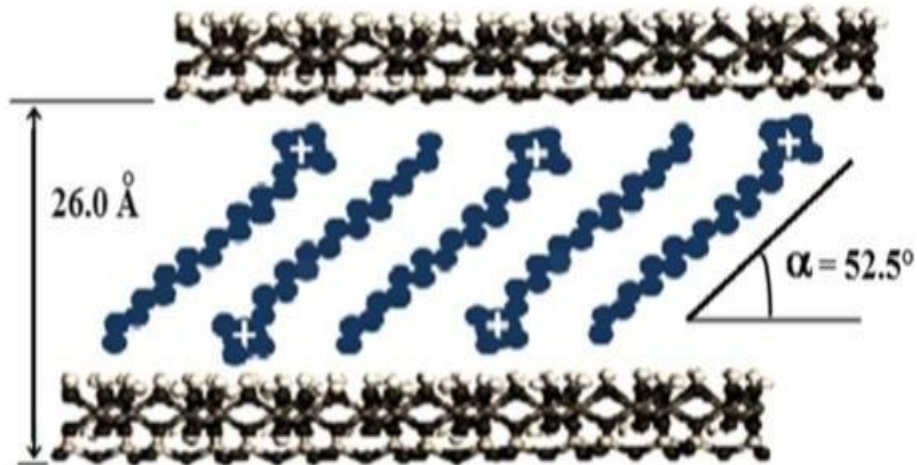


Figure I.10: Représentation schématique de la disposition des cations HDTMA⁺ Intercalés dans l'espace interfoliaire d'une halloysite

I.5 ADSORPTION

I.5.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface défini comme l'augmentation de la concentration d'un composant particulier à la surface ou à l'interface entre deux phases. Dans tout solide ou liquide, les atomes à la surface sont soumis à des forces déséquilibrées d'attraction normale au plan de la surface. Ces forces sont de simples extensions, des forces agissant dans le corps du matériau et sont finalement responsables du phénomène d'adsorption. En discutant des principes fondamentaux de l'adsorption, il est utile de faire la distinction entre l'adsorption physique, impliquant seulement de faibles forces intermoléculaires et la chimisorption, qui implique essentiellement la formation d'une liaison chimique entre la molécule et la surface de l'adsorbant [14].

L'adsorption en tant que processus de séparation qui consiste en une interaction fluide solide c'est-à-dire des molécules d'un soluté en phase fluide 'adsorbat' et la phase solide poreuse

'adsorbant' [15], Elle est largement appliquée dans l'économie manufacturière et la vie quotidienne. Les performances d'adsorption sont fortement influencées par le transfert de masse des espèces entre la solution et la surface de l'adsorbant et la vitesse de réaction d'adsorption. Par conséquent, l'adsorption peut être considérée comme un processus de réaction d'équilibre-diffusion

I.5.2 Types d'adsorption

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

I.5.2.1 Physisorption

L'adsorption physique n'implique pas le partage ou le transfert d'électrons mais maintient toujours l'individualité des espèces en interaction. Les interactions sont entièrement réversibles, permettant à la désorption de se produire à la même température, bien que le processus puisse être lent en raison des effets de diffusion. Elle n'est pas spécifique au site, Les molécules adsorbées sont libres de couvrir toute la surface. Cela permet des mesures de surface de solides [16].

I.5.2.2 Chimisorption

La chimisorption se caractérise principalement par de grands potentiels d'interaction qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées qui se rapprochent de la valeur des liaisons chimiques. Ce fait, couplé avec d'autres spectroscopiques, résonance de spin électronique et magnétique mesures de sensibilité, confirme que la chimisorption implique le transfert d'électrons et la formation d'une véritable liaison chimique entre l'adsorbat et la surface du solide. Parce que la chimisorption implique une liaison chimique, elle a lieu, souvent, à des températures élevées et est généralement associée à une énergie d'activation. De plus, les molécules adsorbées sont localisées sur des sites spécifiques et, par conséquent, ne sont pas libres de migrer à la surface [17].

I.5.3 Isothermes d'adsorption en phases liquide

Giles et al. ont proposé une classification générale des isothermes d'adsorption liquide, selon 4 types (figure. I.11) qui sont [18]:

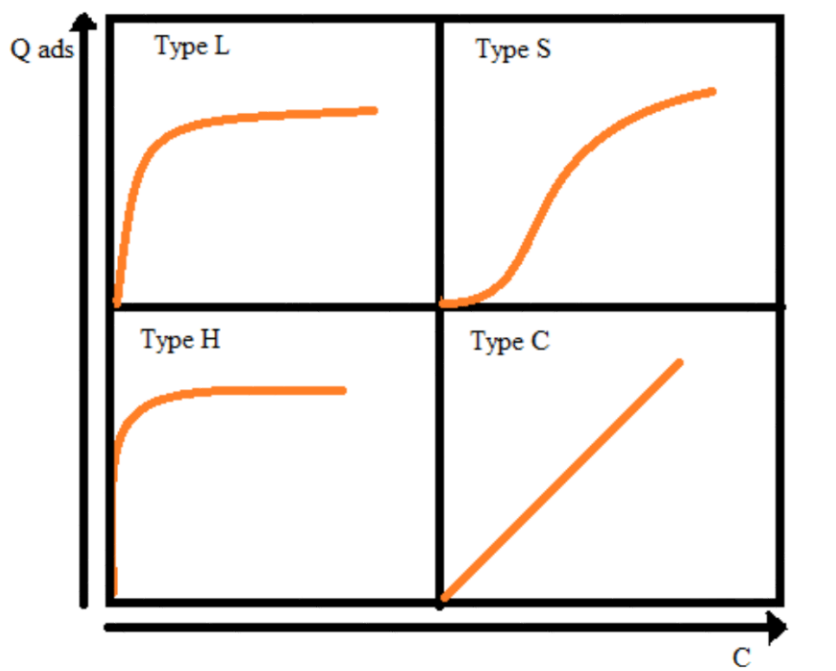


Figure I.11: Les quatre principaux types d'isothermes (d'après Giles et al.) [18].

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

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. Ce type est rencontré lorsque 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 (concentration restante du soluté) tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante

I.6 LES COLORANTS

I.6.1 Introduction

Les origines de la teinture remontent à l'antiquité égyptienne et les premières matières colorantes utilisées à l'époque étaient d'origines végétales ou animales. Il aura fallu attendre jusqu'en 1856 où le premier colorant artificiel a vu la lumière grâce à William Henry Perkin. A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [19].

Un colorant proprement dit est une substance organique insaturée et aromatique qui possède deux propriétés indépendantes l'une de l'autre, la première est de transmettre sa coloration à d'autre corps et la seconde, l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à transformer de la lumière blanche en lumière colorée, par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion. Ces rayonnements lumineux sont adsorbés par certains groupes d'atomes non saturés appelés « chromophores », dans le spectre visible (de 400 à 750 nm) [20].

I.6.2 Rouge Congo

La découverte du Rouge Congo, en 1884, est une étape importante dans l'histoire du développement des colorants grâce à sa facilité d'application, son faible coût et ses performances supérieures en matière de teinture [21]. Considéré comme indicateur de pH, le rouge Congo est un colorant diazoïque anionique synthétique préparé par couplage d'une benzidine tétrazotisée avec deux molécules d'acide naphthionique [22], sa structure moléculaire est illustrée sur la figure I.12.

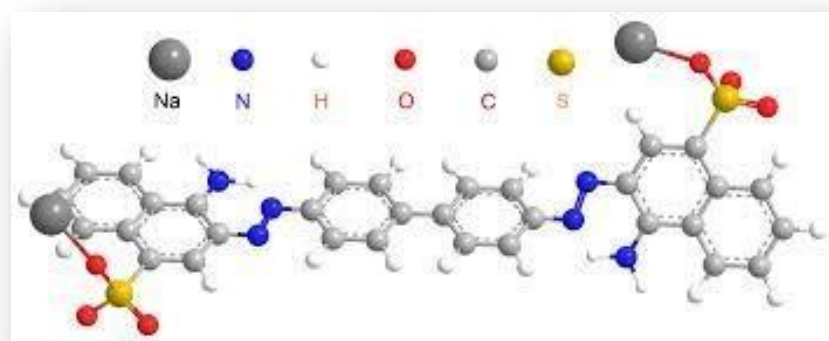


Figure I.12. Structure du Rouge Congo.

Les propriétés chimiques et physiques sont présentées sur les tableaux : I.1 et I.2.

Tableau I.1: Propriétés chimiques du Rouge Congo.

Formule brute	Masse molaire (g mole ⁻¹)	Type	Classe	pKa
C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	M= 696,663	Diazoïque	Acide	Environ 4

Tableau I.2: Propriétés physiques du Rouge Congo

Apparence	Température de fusion (°C)	Solubilité	Pression d'ébullition (mmHg)
Solide poudreux, rouge foncé à odeur caractéristique	< 360	Soluble dans l'eau, l'éthanol légèrement dans l'acétone	760

I.6.3 Toxicité des colorants

I.6.3.1 Les dangers évidents

- Eutrophisation : c'est une succession de processus biologiques enclenchés en réponse à un apport excessif de nutriments. En effet, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions introduits en très grande quantité peuvent devenir toxiques et altérer la production d'eau potable [23].
- Sous-oxygénation : le rejet récurrent de matières organiques entraîne une surconsommation d'oxygène par les bactéries qui sera impossible de compenser par les procédés naturels.
- Couleur, turbidité, odeur : l'accumulation de matières organiques à la surface de l'eau mène à une coloration anormale empêchant la pénétration de la lumière à dans les eaux entraînant, ainsi, l'inhibition de la photosynthèse des algues, une prolifération bactérienne et un dégagement de mauvaises odeurs.

I.6.3.2 Les dangers à long terme

- La persistance : les colorants synthétiques sont des composés organiques avec des structures très complexe ce qui les rend persistant et récalcitrant à la biodégradation [24].
- Bioaccumulation : c'est une accumulation biologique due à l'impossibilité d'un organisme à éliminer les substances absorbées dans son milieu de vie, causant une bioamplification.
- Effets sur la santé : les diazoïques sont connus pour causer des réactions allergique, cancérogénicité, toxicité cutanée, cytotoxicité, génotoxicité, mutagénicité, neurotoxicité et une toxicité aigüe.

I.7 CONCLUSION

La partie théorique exposée dans ce premier chapitre nous a permis de mettre en lumière les différents types d'argile, particulièrement ceux de la famille des phyllosilicates en énumérant leurs propriétés et leurs structures en s'attardant sur un type bien définie qui est celui de l'Halloysite, en insistant sur sa modification par intercalation qui sera le sujet de notre travail. Les principales notions du procédé d'adsorption ont également été brièvement cités, pour finir

nous nous sommes intéressés au Rouge Congo : sa structure, ces propriétés physico-chimiques, toxicité.

Pour le travail expérimental, nous proposons d'éliminer le rouge Congo par adsorption sur halloysite, argile de type 1 :1. Au préalable, l'halloysite subira une modification chimique via une intercalation.

Références Bibliographiques

- [1] P. Chavanne, 200 remèdes à l'argile, éditions First, aout 2011.
- [2] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Univ. Strasbg, 2011.
- [3] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Univ. Bajaia l'Ecole Natl. Supérieure Des Mines Saint- Etienne, 2012.
- [4] F. Hernot, L'argile son utilisation à l'officine, thèse de Doctorat, université d'Anger, France, 2016.
- [5] M. Boudcicha, Etude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de Kaolin-Dolomite, thèse de Doctorat, Université de Batna, 2010.
- [6] F. Bergaya, B. Theng et G. Lagaly, Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Vol.1, Elsevier, 2006.
- [7] P. Yuan, D. Tan, F. Annabi-Bergaya, Appl. Clay Sci., 112–113, 2015.
- [8] A. Sachan, D. Penumadu, Identification of microfabric of kaolinite clay mineral using X-ray diffraction technique, Geotechnical and Geological Engineering, Springer, 25 (2007) 603-616.
- [9] K. Wada, Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. Am. Mineral. 46, (1961) 78–91.
- [10] N. Mahrez, S. Bendenia, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Improving of the adsorption capacity of halloysite nanotubes intercalated with dimethyl sulfoxide Composite Interfaces, 22 (2015) 403.
- [11] A. Weiss, Organische derivate der glimmerartigen Schichtsilicate. Angew. Chem. 2 (1963) 113–122.
- [12] C. Budziak Fukamachi, F. Wypych, A.S. Mangrich, J. Colloid, Interface Sci. 313 (2007) 537.
- [13] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, Chem. Pap. 73 (2019) 131–139,

-
- [14] Ruthven, D.M. Principles of Adsorption and Adsorption Processes. John Wiley & Sons, New York (1984).
- [15] L. Robert, Adsorption ; Technique de l'ingénieur, opération unitaires J2730I, (1989)
- [16] S. Lowel, Introduction to Powder Surface Area. John Wiley & Sons, New York (1979).
- [17] D.M. Young, A.D. Crowell. Physical Adsorption of Gases. Butter worths, London (1962)
- [18] G. Limousin, J.P. Gaudet, L. Charlet., S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - . Appl. Geochem., 22, (2007) 249-275
- [19] R. Perrin, J. Pscharff. Chimie industrielle, 2^{ème} Edition Dunod. Paris, 1999. 661-679.
- [20] J.T. Sapadary, L. Isebell, V. Renganathan. Environ. Sci. Technol. 28 (1994) 1389-1393.
- [21] J. Liu, N.Wang, H. Zhang, J. Baeyens. Adsorption of Congo red dye on $\text{Fe}_x\text{Co}_3\text{-xO}_4$ nanoparticles, Environ. Manage. 238, (2019) 473–483.
- [22] M.K. Purkait, A. Maiti, S. Das Gupta, S. De, Removal of congo red using activated carbon and its regeneration, J. Hazard. Mater. 145 (2007) 287,295.
- [23] R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procede d'oxydation avancee (POA), thèse de Doctorat, Lille, 2011.
- [24] R. Patil, H. Deshmukh, R. Deolikar, G. yavahare, S. Shinde, N. Desai, S. Pandit, J. Jadhav, Microbial diversity, interactions and biodegradation of hazardous textile wastewater using biological consortium technology, Wastewater Treatment Reactors, (2021) 91-117.

CHAPITRE II : ADSORPTION DE ROUGE CONGO PAR UNE ARGILE DE TYPE 1:1 INTERCALEE

II.1 INTRODUCTION

L'objectif de notre étude est d'évaluer la capacité de l'halloysite (H) intercalée par acide phenylphosphonique (PA) à adsorber le colorant rouge Congo à partir de phases aqueuses. Les paramètres pris en considération sont : pH, température, temps de contact, concentration de la solution, désorption par plusieurs solvants et régénération du meilleur adsorbant.

II.2 PROTOCOLE D'INTERCALATION

Un échantillon d'argile DD3 (Djebel Debbagh, gisement n° 3), nommé dans la suite du texte H, constitué majoritairement d'halloysite, a été modifié par l'acide phénylphosphonique (PA, formule : $C_6H_7O_3P$, masse molaire : 158,09 g/mol). Une quantité de 4 g de H a été mélangée avec un volume approprié d'acide phénylphosphonique. Après intercalation, la suspension a été séparée par filtration sous vide, le solide résultant séché dans une étuve à 70 °C, pendant une nuit. L'halloysite intercalée par PA est nommée HPA.

II.3 CARACTERISATION PAR DRX

Nous avons caractérisé nos échantillons par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant le diffractomètre Bruker D8 Advance qui opère sous 40 kV et 30 mA avec une radiation $CuK\alpha$ ($\lambda = 0,1541$ nm). Les résultats ont été collectés dans l'intervalle 2θ de 4–60°. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure II.1.

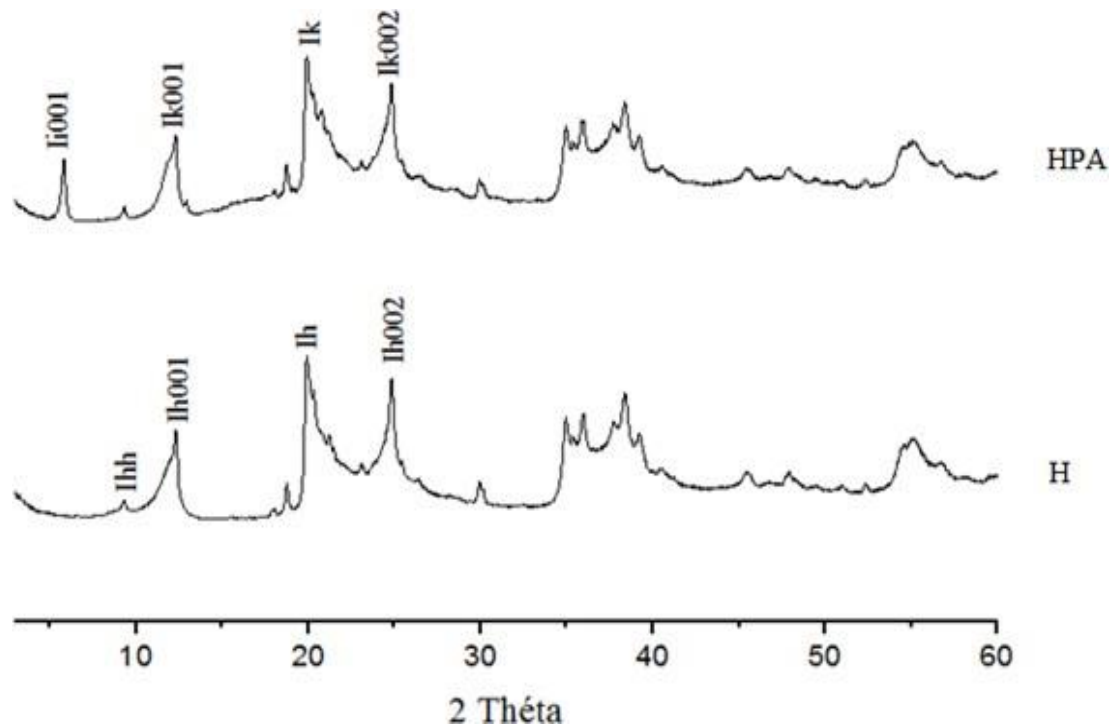


Figure II.1. Diffractogrammes des halloysites avant et après intercalation.

Le diffractogramme du matériau de départ, H, met en évidence une réflexion basale d'ordre 1 à $12,1^\circ$ ($d = 7,3 \text{ \AA}$) associée au plan réticulaire (001) et identifiée comme lh001. La réflexion peu intense à $8,8^\circ$ ($d = 10,0 \text{ \AA}$; lhh) révèle une halloysite partiellement hydratée, tandis que celle, très intense, à $20,2^\circ$ ($d = 4,4 \text{ \AA}$; lh) correspond à la réflexion non basale du plan (020/110).

Après intercalation avec PA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de $15,2 \text{ \AA}$, pour la réflexion basale de premier ordre de la phase intercalée (li001) de HPA. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. Le diffractogramme de HPA met également en évidence les pics lk001 et lk002, appelés réflexions basales résiduelles, dues à la fraction non intercalée qui coexiste avec la fraction intercalée.

Le taux d'intercalation (IR) a été calculé d'après la formule de Wiewióra et Brindley [1] en utilisant la formule ci-dessous :

$$IR = I_{i001} / (I_{i001} + I_{k001}) \quad (II.1)$$

Avec : I_{i001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase intercalée

I_{k001} : Réflexion basale d'ordre 1 de la phase non intercalée.

A partir de l'intensité des phases I_{i001} et I_{k001} , nous avons trouvé un taux d'intercalation de 42%. Nous remarquons que l'intercalation de PA permet d'atteindre, un taux de 42%. Ce qui signifie que près de 50% de feuillets ont été intercalés.

II.4 ADSORPTION DU ROUGE CONGO

II.4.1 Mode Opérateur

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 :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (II.2)$$

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)

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1})

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1})

Les conditions prises en considération, au cours des expériences, ont été regroupées dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Conditions considérées durant l'adsorption de rouge Congo.

1/ 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 12	25
2/ 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)
5 10 15 30 60 120 240	150	1	8	25 40 55
3/ Isotherme				
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
Les adsorbants sont : H et HPA.				

II.4.2 Balayage

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale (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.2).

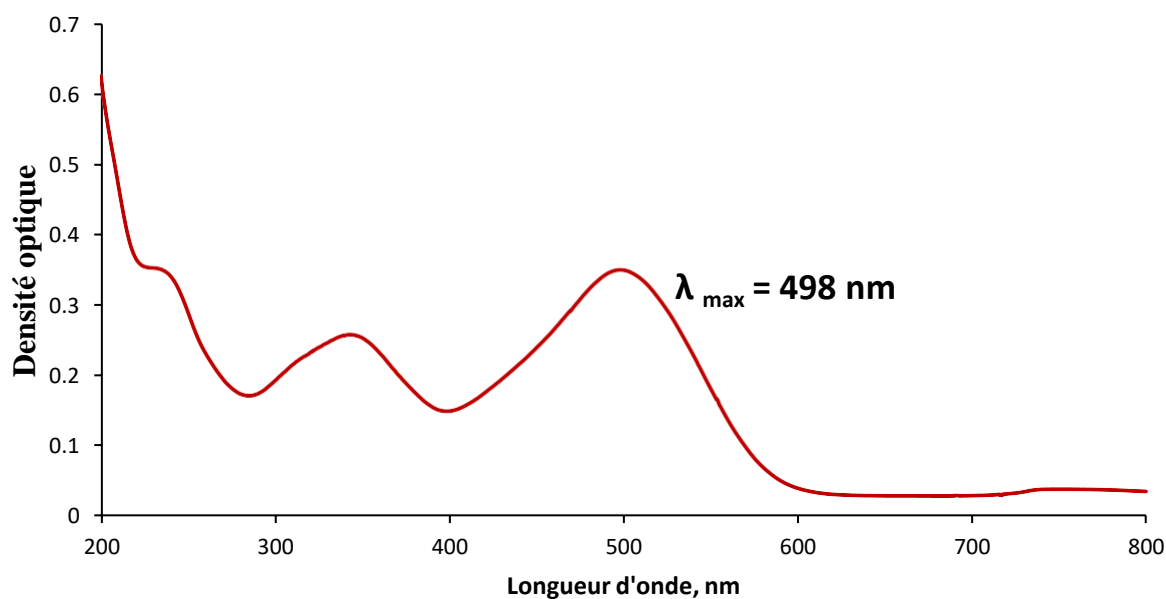


Figure II.2. Évolution de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

II.4.3 Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de 6 à 15 mg L⁻¹, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite (Figure II.3), avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9994.

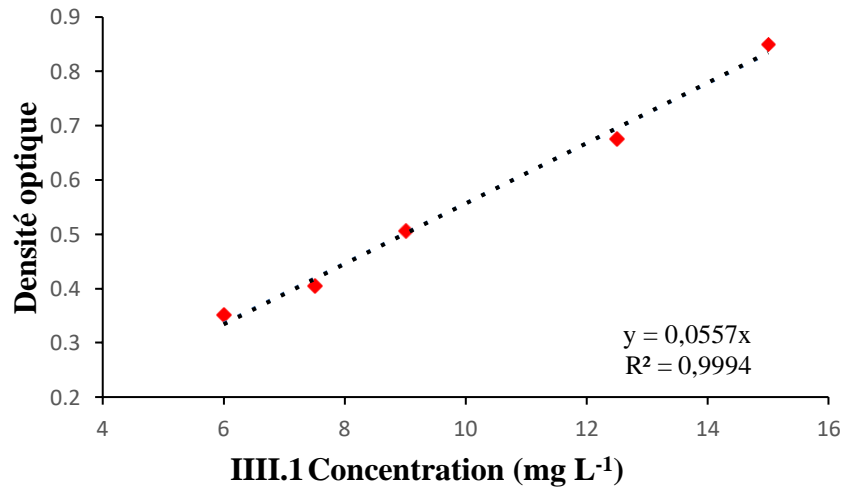


Figure II.3. Courbe d'étalonnage de rouge Congo établie à 498 nm.

II.4.4 Effet de pH

La figure II.4 montre l'influence de pH sur l'adsorption de rouge Congo.

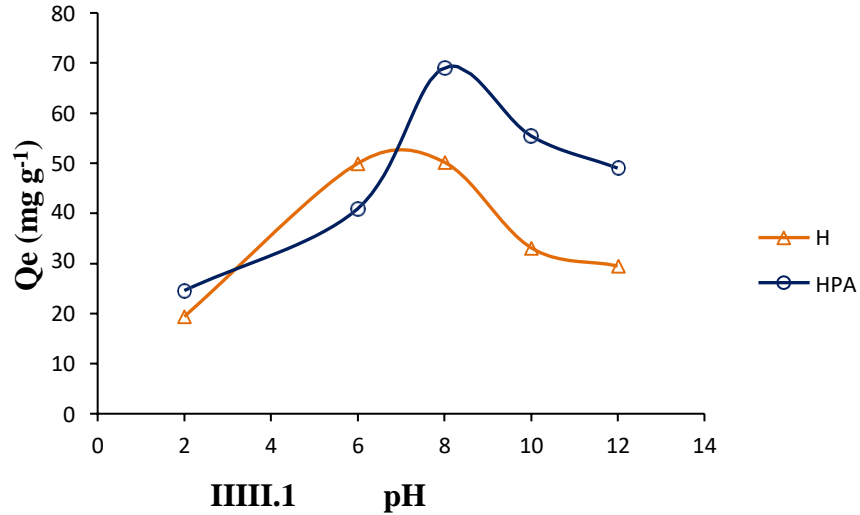


Figure II.4. Effet de pH de rouge Congo sur H et HPA.

D'après cette figure, on peut remarquer que la courbe du matériau brut augmente graduellement avec l'augmentation de pH, pour attendre un maximum à pH 8, par la suite, elle diminue progressivement. Pour HPA, l'accroissement est plus important dans l'intervalle de pH

6–8, par la suite l'évolution ressemble à celle de H. Ces observations indiquent aussi que le pH optimal est 8, quelque soit le matériau. Il sera utilisé dans la suite de l'étude.

II.4.5 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 [2]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [3]. La cinétique est représentée sur les figures II.5 et II.6.

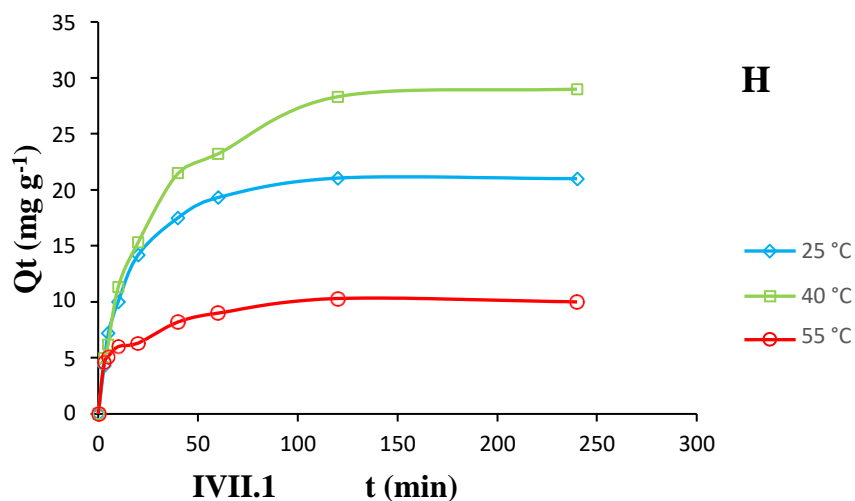


Figure II.5. Cinétique d'adsorption de rouge Congo par H à pH=8.

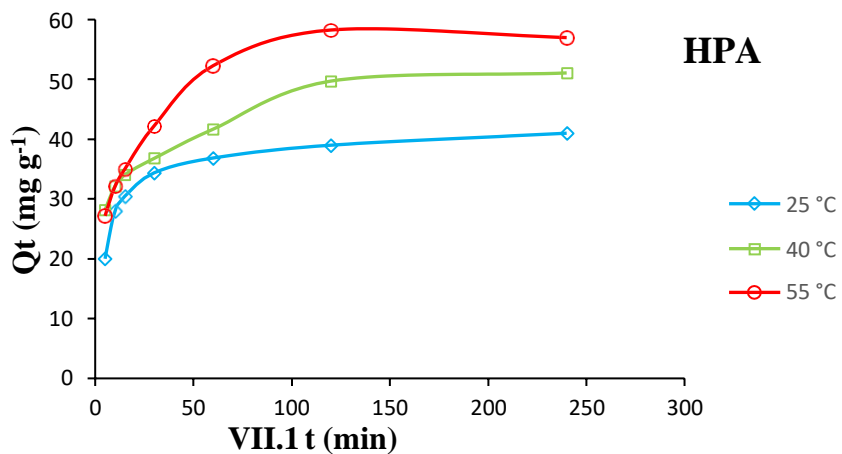


Figure II.6. Cinétique d'adsorption de rouge Congo par HPA à pH=8.

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 [4], diclofenac–organohalloysite [5] et reactive black 5–dolomie [6]. Pour HPA, la capacité d'adsorption est proportionnelle à la température, la séquence évoluant comme suit: Adsorption₅₅ > Adsorption₄₀ > Adsorption₂₅.

II.4.5.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [7] 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 :

$$dQ_t/dt = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{II.3})$$

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

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{log} Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.4})$$

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.2.

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

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre					
		Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	21,0	17,81	0,040	0,985	15,3	y=-0,0174x+1,2509
	40	28,3	24,83	0,028	0,971	12,3	y=-0,0124x+1,395
	55	10,3	6,91	0,029	0,914	32,8	y=-0,0126x+0,84
HPA	25	39,0	17,00	0,036	0,939	56,4	y=-0,0159x+1,2305
	40	49,7	21,44	0,016	0,975	56,8	y=-0,0072x+1,3314
	55	58,2	36,33	0,029	0,996	37,6	y=-0,0129x+1,5603

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 HPA.

II.4.5.2 Modèle de pseudo-second ordre

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

$$dQ_t/dt = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.5})$$

En considérant que : Q_t = 0 à t = 0 et par intégration de l'équation II.5, on obtient:

$$t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e \quad (\text{II.6})$$

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

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

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.7})$$

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.7). Les paramètres sont présentés dans le tableau II.3.

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

Echantillon	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre					
		$Q_{e\text{exp}}$ (mg g^{-1})	$Q_{e\text{cal}}$ (mg g^{-1})	K_2 (min^{-1})	R^2	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	21,0	21,88	0,0052	0,997	3,9	$y=0,0457x+0,3957$
	40	28,3	30,86	0,0021	0,993	8,9	$y=0,0324x+0,4889$
	55	10,3	10,29	0,0160	0,997	0,02	$y=0,0971x+0,5873$
HPA	25	39,0	41,84	0,0038	0,999	7,2	$y=0,0239x+0,1498$
	40	49,7	52,63	0,0021	0,997	5,8	$y=0,019x+0,1713$
	55	58,2	59,52	0,0019	0,998	2,2	$y=0,0168x+0,1422$

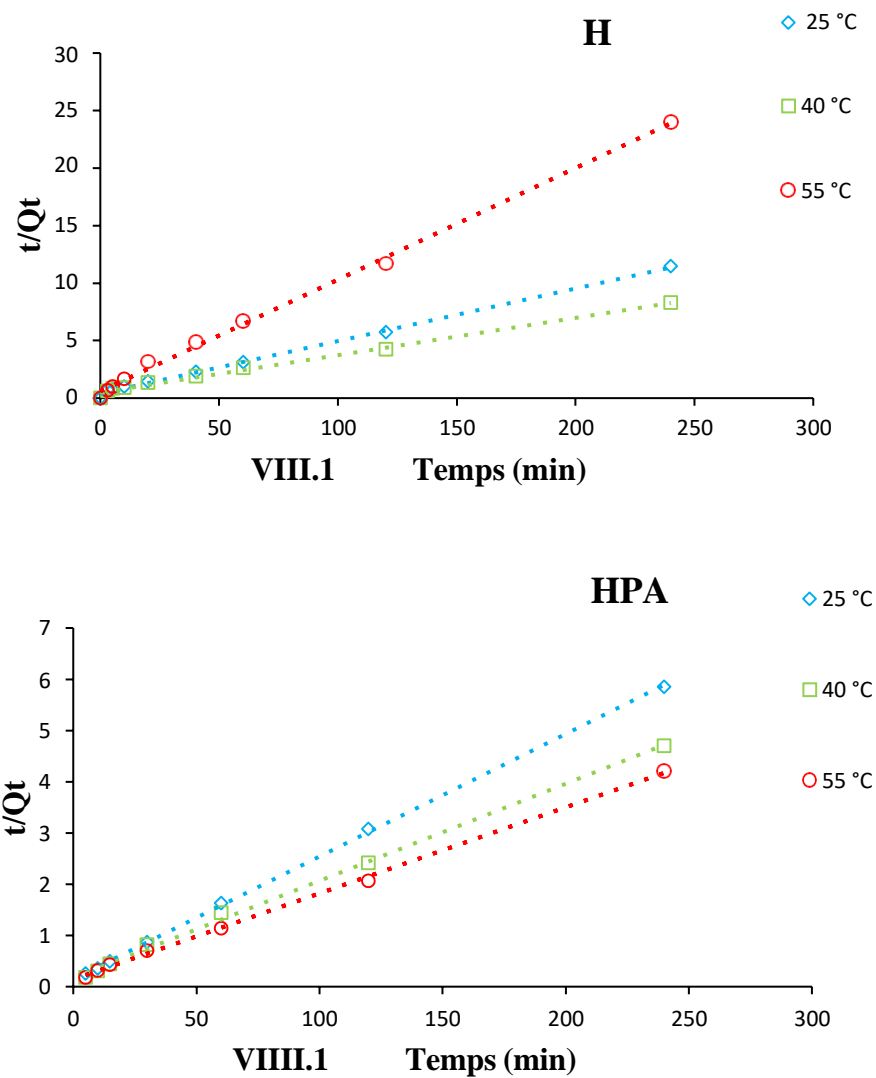


Figure II.7. Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour H et HPA pour différentes températures.

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 adsorbant-adsorbant.

II.4.5.3 Diffusion intra-particulaire

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

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

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.4.

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

Echantillon	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	l (mg g ⁻¹)	K _{id} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Equation linéaire
H	25	21,0	4,72	1,38	0,786	y=1,3828x+4,729
	40	28,3	3,96	1,99	0,874	y=1,9985x+3,966
	55	10,3	3,35	0,57	0,750	y=0,5652x+3,352
HPA	25	39,0	23,62	1,32	0,753	y=1,3155x+23,621
	40	49,7	26,73	1,77	0,933	y=1,7676x+26,734
	55	58,2	26,69	2,39	0,831	y=2,3913x+26,697

Le tableau II.4 montre que le modèle de diffusion intra-particulaire ne s'applique pas du tout pour H et HPA, car les valeurs de R² sont insignifiantes.

II.4.5.4 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'une des plus utilisées. Elle convient pour des systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle s'applique lorsqu'on a affaire à un processus activé, c'est à dire que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de température. Elle s'exprime comme suit [10]:

$$dQ_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.9})$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [11] 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.9 devient:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.10})$$

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 tableau II.5

Tableau II.5. Paramètres relatifs à l'adsorption de RC selon le modèle d'Elovich.

Echantillon	Température (°C)	Modele d'Elovich				
		Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ .min ^{1/2})	β (mg g ⁻¹)	R^2	Équation linéaire
H	25	21,05	4,765	0,2367	0,9715	Y=4,2238x+0,508
	40	28,32	4,637	0,1715	0,9841	Y=5,8287x-1,335
	55	10,30	4,448	0,5800	0,9239	Y=1,7239x+1,634
HPA	25	39	105,371	0,1988	0,9253	Y=5,0287x+15,302
	40	49,71	101,583	0,1605	0,9741	Y=6,2299x+17,392
	55	58,24	36,889	0,1131	0,9544	Y=8,838x+12,630

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.4.6 Isothermes

Les isothermes d'adsorption de rouge Congo à 25, 40 et 55 °C, par nos matériaux, sont représentées sur les figures II.8 et II.9, 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. [12], 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 HPA. 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.

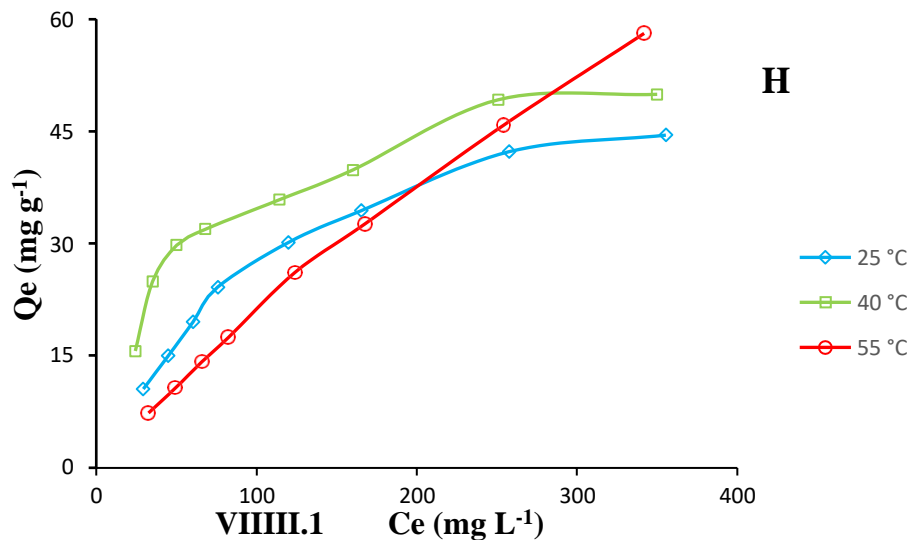


Figure II.8. Isotherme d'adsorption de RC par H.

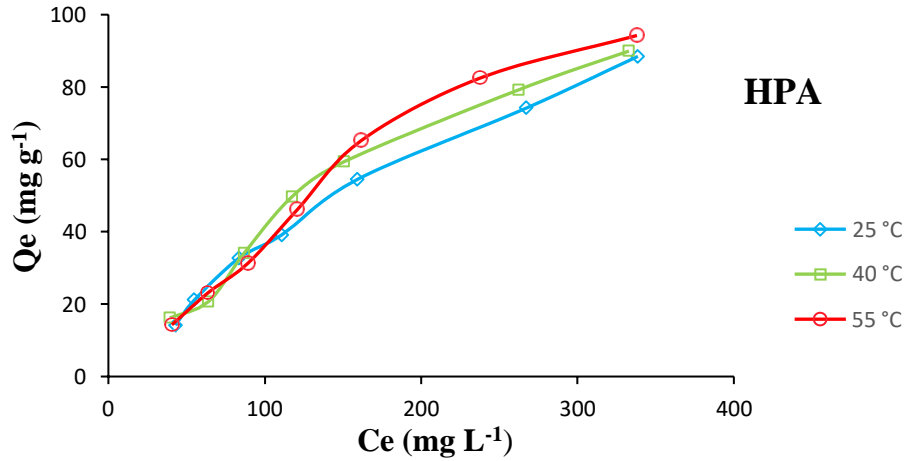


Figure II.9. Isothermes d'adsorption de RC par HPA.

II.4.7 Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de rouge Congo adsorbée par H et HPA, 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.10.

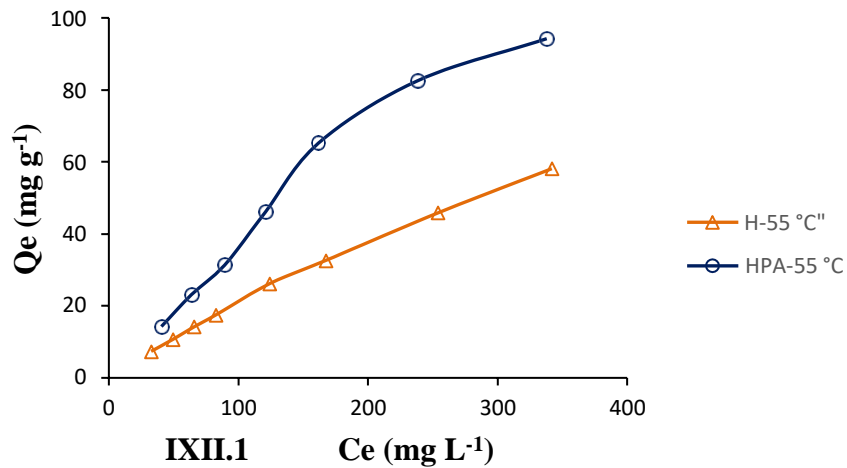


Figure II.10. Affinité de H et HPA vis-à-vis de RC, à 55 °C.

Nous remarquons que l'affinité de HPA pour le rouge Congo est plus grande par rapport à celle de H, avec un ratio de 1,6. En d'autres termes, l'intercalation introduit dans le matériau HPA une fraction organique qui contribue à l'adsorption de contaminants organiques, tel que RC.

II.4.8 Description des isothermes

II.4.8.1 Généralités

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

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

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

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.4.8.2 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple à appliquer dont l'équation est donnée par [13]:

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

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:

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats relatifs à la linéarisation figurent dans le tableau II.6.

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

Echantillon	Température (°C)	Isotherme de Langmuir				
		Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	62,50	0,0074	0,993	3,1	$Y=0,016x+2,1429$
	40	58,13	0,0171	0,990	6,5	$Y=0,0172x+1,0044$
	55	217,39	0,0010	0,981	0,9	$Y=0,0046x+4,3183$
HPA	25	256,41	0,0015	0,813	5,4	$Y=0,0039x+2,4636$
	40	263,15	0,0016	0,635	7,8	$Y=0,0038x+2,2837$
	55	434,78	0,0009	0,470	7,1	$Y=0,0023x+2,5154$

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.11). Un bon accord entre les isothermes expérimentales et le modèle de Langmuir a été trouvé.

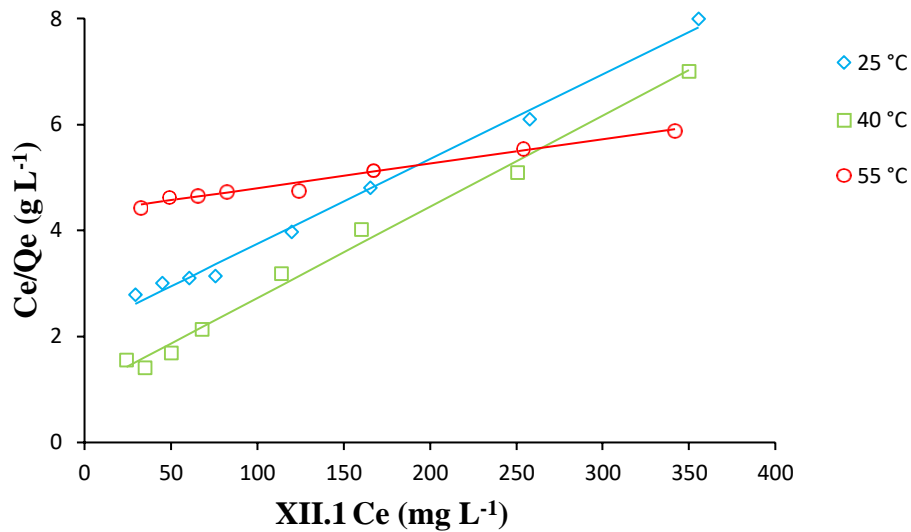


Figure II.11. Isothermes de H selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Langmuir.

II.4.8.3 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich ne repose sur aucune base théorique. Toutefois, l'expérience a montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de micropolluants par différents solides. Le modèle de Freundlich est donné par [14]:

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

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

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

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

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

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption [15].

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.7.

Tableau II.7. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich.

Echantillon	Température (°C)	Isotherme de Freundlich				
		K_F	n	R^2	Erm (%)	Equation linéaire
H	25	1,75	1,74	0,958	8,3	$Y=0,5747x+0,5600$
	40	5,80	2,60	0,904	8,7	$Y=0,3833x+1,7579$
	55	0,34	1,13	0,998	2,4	$Y=0,8843x-1,0584$
HPA	25	0,69	1,18	0,978	8,1	$Y=0,8454x-0,3685$
	40	0,73	1,17	0,960	10,0	$Y=0,8475x-0,3065$
	55	0,49	1,07	0,977	7,7	$Y=0,9303x-0,7105$

Nous remarquons que l'isotherme de Freundlich représente convenablement les résultats expérimentaux relatifs à HPA. Les valeurs du coefficient de détermination sont $\geq 0,96$ et les valeurs de Erm sont $\leq 10\%$. La validité de ce modèle est justifiée par l'accord existant entre les données expérimentales et théoriques (Figure II.12).

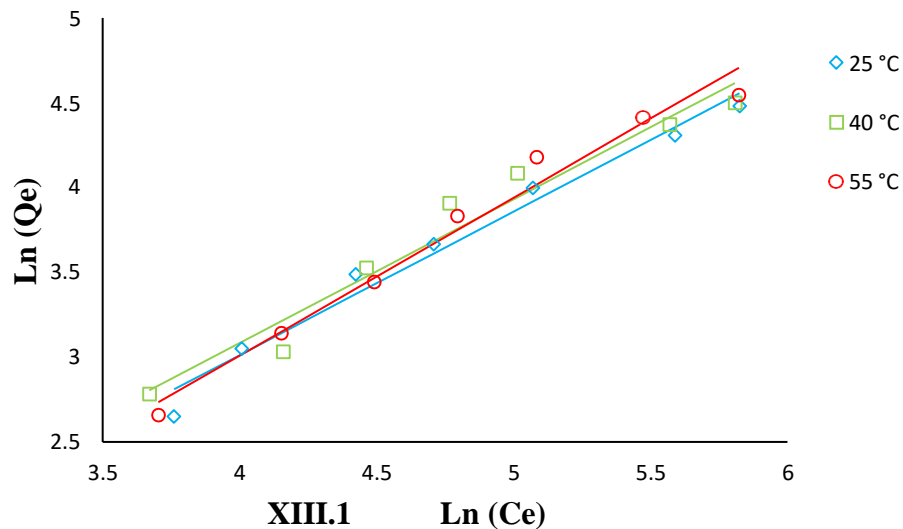


Figure II.12. Isothermes de HPA selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.

II.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un processus thermique [16] 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 [17]:

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ/R \cdot T) + (\Delta S^\circ/R) \quad (\text{II.15})$$

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:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.16})$$

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° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II.17})$$

A partir des tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans le tableau II.8.

Tableau II.8. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de RC par H et HPA.

Echantillon	Grandeurs thermodynamiques					R ²
	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			25 °C	40 °C	55 °C	
H	8,258	67,79	-11,94	-12,96	-13,97	0,987
HPA	1,767	52,20	-13,78	-14,57	-15,35	0,999

L'adsorption de rouge Congo par H et HPA 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 [18]. 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 HPA est spontanée à haute température.

II.6 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II.9 compare la quantité maximale de rouge Congo adsorbée par l'halloysite intercalée, HPA, par rapport à d'autres adsorbants.

Tableau II.9. Capacités d'adsorption de TC par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbants	Q _m (mg g ⁻¹)	Références
Kaolin	5,44	[19]
Chitosane	12,46	[20]
Na-Bentonite	35,84	[21]
Charbon actif	43,88	[22]
α -Fe ₂ O ₃ Nanotiges	57,2	[23]
Charbon actif	79,00	[24]
H600-5N	85,06	[25]
HPA	94,25	Cette étude

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

II.7 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.10.

Tableau II.10. Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

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

II.7.1 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 HPA 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.13.

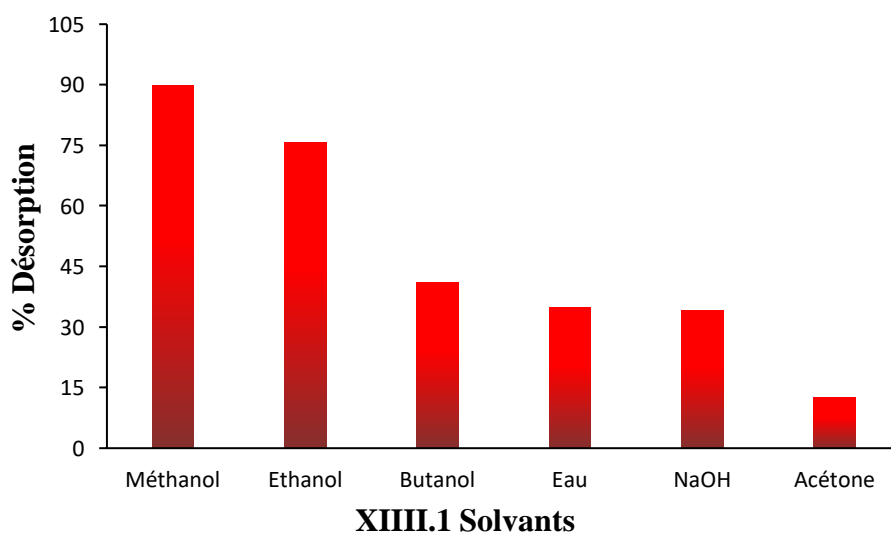


Figure II.13. Désorption de rouge Congo à partir de HPA via différents éluants, à 25 °C.

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, car les plus petites molécules pénètrent facilement le réseau d'une organohalloysite en extrayant les molécules de RC [26].

XIII.1 II.7.2 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.14.

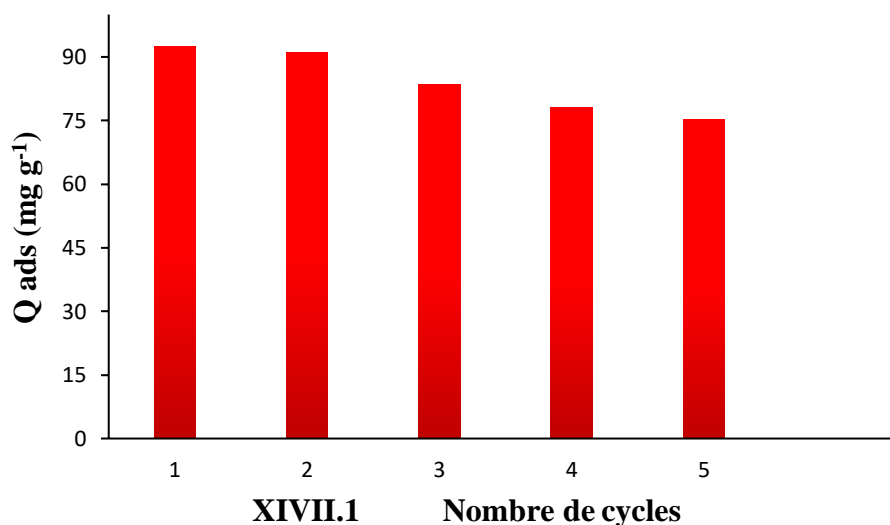


Figure II.14. Régénération de HPA vis-à-vis de Rouge Congo par le méthanol, à 25°C.

L'étude a consisté à l'évaluation de cinq cycles d'adsorption– désorption. Durant tout le processus, la capacité d'adsorption n'a pas varié de façon significative. Elle a diminué de 92,5 mg g⁻¹ à 75,3 mg g⁻¹ pour le dernier cycle, le matériau maintenant ainsi 81% de sa capacité initiale. Nous n'avons pas pu aller au-delà du cinquième cycle, car à chaque étape d'adsorption– désorption, on perdait une quantité de matériau, pour des problèmes techniques. A l'issue du cinquième cycle, la quantité de HPA récupérée était négligeable, donc impossible de réaliser un sixième.

II.8 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié la possibilité de récupérer le Rouge Congo, à partir de la phase aqueuse, par une organohalloysite. Cette dernière a été obtenue suite à une intercalation de l'acide phénylphosphonique dans l'halloysite. L'étude cinétique a montré que l'adsorption du

polluant est rapide au cours des 30 premières minutes, pour les deux échantillons (H et HPA). Les courbes tendant par la suite vers un palier. A partir de la cinétique d'adsorption, nous avons prouvé que le temps d'équilibre est 2 heures. L'adsorption du Rouge Congo suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre avec une contribution de celui d'Elovich. Les isothermes expérimentales mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain. D'après la classification de Giles et al., elles sont de type L et décrites par les modèles de Langmuir et Freundlich, respectivement, pour H et HPA. L'adsorption du RC obéit à un processus endothermique et spontané. L'étude de désorption-régénération a mis en évidence que HPA a plus d'affinité avec le méthanol et peut aller, au minimum, à 5 cycles d'adsorption-désorption.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Wiewióra, G.W. Brindley, Potassium acetate intercalation in kaolinites and its removal: effect of material characteristics. In: Heller, L (ed), Proceedings of the International Clay Conference Tokyo. 1969, 723–733.
- [2] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [3] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA* 29 (2003) 147-156.
- [4] 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>
- [5] 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>.
- [6] 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>.
- [7] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39.

-
- [8] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [9] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [10] M. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [14] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [15] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [16] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Onichester, 1981.
- [17] J.H. van 't Hoff, *Études de dynamique chimique (Studies in dynamic chemistry)*, 1884.
- [18] 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>.
- [19] 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>.
- [20] 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>.
- [21] 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>.

-
- [22] 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.
- [23] 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>.
- [24] 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.
- [25] 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>.
- [26] M.A. Fard, B. Barkdoll, Using recyclable magnetic carbon nanotube to remove micropollutants from aqueous solutions, *J. Mol. Liq.* 249 (2018) 193–202.

CHAPITRE III. PLANIFICATION DES EXPERIENCES APPLIQUEE A L'ADSORPTION DE ROUGE GONGO

III.1 INTRODUCTION

Un plan d'expériences (Design of Experiments ou DOE), est une stratégie optimale initialement développé par R.A. Fisher à Rothamsted Agricultural Station en Angleterre au début des années 1920. Axée sur l'utilisation de la méthode scientifique pour la planification, la réalisation, l'analyse et l'interprétation de données issues d'essais ou d'expériences contrôlés, ces plans permettent de prédire avec le maximum de précision une réponse à partir d'un nombre minimal d'essais en utilisant un modèle postulé.

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [1]. Pour ce faire la figure III.1 résume les étapes à suivre.



Figure III.1. Processus général d'un plan d'expérience.[2]

III.2 PLAN D'EXPERIENCE

Le plan d'expérience est un puissant outil de collecte et d'analyse de données qui peut être utilisé dans diverses situations expérimentales. Il permet de manipuler plusieurs facteurs d'entrée, en déterminant leur effet sur un résultat souhaité (réponse). En manipulant plusieurs entrées en même temps, le plan d'expérience peut identifier les interactions importantes qui peuvent être manquées lors de l'expérimentation d'un facteur à la fois. Toutes les combinaisons possibles peuvent être étudiées (factorielle complète) ou seulement une partie des combinaisons possibles (factorielle fractionnaire).

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

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

Terminologies dans DOE	Définition
La réponse	Est le résultat expérimental correspondant à la mise en place du paramètre du processus [3].
Les facteurs	Les sources qui influencent la fonction caractéristique ou la fonction objective. Ils peuvent être changés pour améliorer les performances du système [4].
Les niveaux	Les valeurs qu'un facteur ou une variable de conception peut avoir [4]. En général, leurs variations sont limitées entre deux bornes appelées respectivement : niveau bas (-1) et niveau haut (+1) qui définissent le domaine d'étude des facteurs.
La fonction caractéristique	Les réponses du système, qui doivent être maximisées ou minimisées [4].
L'interaction	Est la différence de réponse entre les niveaux d'un facteur qui diffère d'un niveau à un autre des autres facteurs [5].

III.3 PLANS FACTORIELS

L'une des méthodes de DOE les plus simples est le plan factoriel [4]. Ce dernier est un type de plan d'expériences qui permet d'étudier les effets que peuvent avoir plusieurs facteurs qualitatifs et/ou quantitatifs simultanément sur une réponse [6]. L'objectif de ces plans est d'identifier les facteurs qui ont un effet significatif sur la réponse, ainsi que d'étudier l'effet des interactions [3].

III.3.1 Plan factoriel complet à 2 niveaux

Les plans factoriels complet à deux niveaux permettent l'étude de 2 à 5 paramètres au maximum ayant chacun deux niveaux, la matrice sera donc $N=2^k$. Où N : est le nombre d'essais total et k : est le nombre de facteurs.

Le fait de limiter les niveaux à deux est 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.2 montre graphiquement deux plans factoriels complets pour deux et trois facteurs.

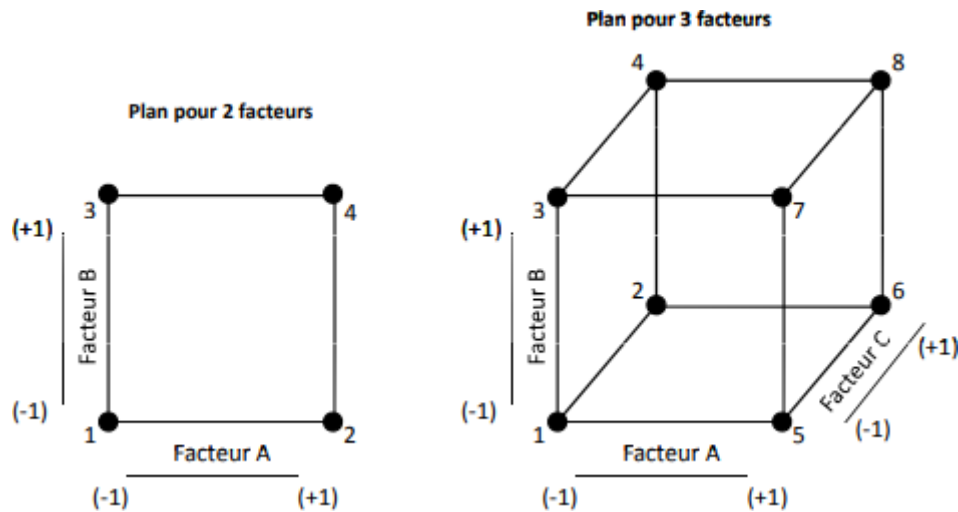


Figure III.2. Plans factoriels complets 2^2 et 2^3 .

Les avantages de la conception factorielle complète sont nombreux, on y cite :

1/Seuls deux niveaux sont requis pour chaque facteur, le test est facile à contrôler et le risque d'erreur est minimisé.

2/Il traite toutes les combinaisons possibles de niveaux de facteurs et garantit les meilleurs résultats.

3/La modélisation mathématique est instantanée [5].

Cependant au-delà de 5 facteurs le nombre d'expériences devient rapidement très important. Par exemple pour 7 facteurs, il faudrait un total de 128 expériences. Pour diminuer le nombre des essais en conservant la possibilité d'étudier tous les facteurs, les plans factoriels fractionnaires à deux niveaux ont été proposés.

III.3.2 Plans factoriels fractionnaires

Comme son nom l'indique, le plan factoriel fractionnaire est une fraction d'un plan factoriel complet. Un plan factoriel fractionnaire est construit de manière à pouvoir encore identifier les principaux effets.

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

Où :

- N est le nombre d'expériences.

- k est le nombre de facteurs à étudier.

- p est la taille de la fraction

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

Les expériences sont sélectionnées en utilisant une sélection symétrique des angles, des diagonales et des diagonales opposées (figure III.3).

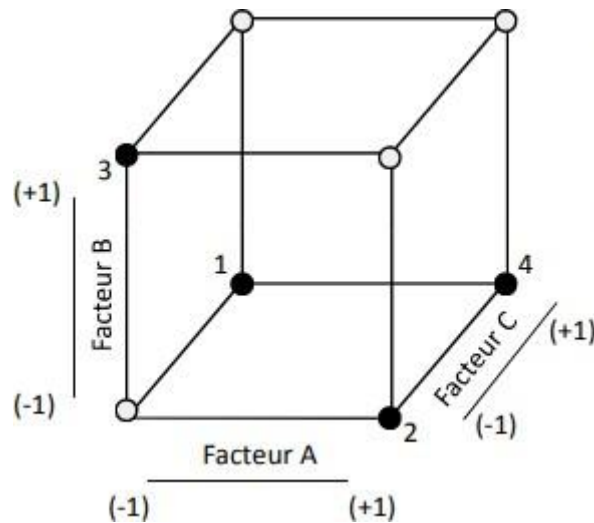


Figure III.3. Plan factoriel fractionnaire 2^{3-1}

III.4 AUTRES TYPES DE PLANS FACTORIELS

III.4.1 Les plans de Plackett et Burmann

Il s'agit d'une catégorie spéciale des plans factoriels fractionnaires à deux niveaux, où seulement quelques essais spécifiquement choisis sont effectués pour étudier uniquement les effets principaux. Les matrices de calcul des plans de Plackett et Burman sont des matrices d'Hadamard. C'est-à-dire des matrices ayant 4, 8, 12, 16, 20, 24, 28, 32, 36 lignes etc. Elles permettent donc des expérimentations ayant un nombre d'essais intermédiaire de celui des plans factoriels qui, eux, ont seulement 2^k lignes (4, 8, 16, 32, etc.). Les plans de Plackett et Burman sont le plus souvent saturés [7]. Le modèle mathématique est alors un modèle sans interactions analogue des plans de Koshal :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i$$

III.4.2 Les tables de Taguchi

Les plans de tables orthogonales de Taguchi est un type de plans factoriels fractionnaires général. Il s'agit d'un plan orthogonal très fractionné basé sur une matrice proposée par M. Genichi Taguchi inspiré des plans de Plackett et Burman dans lesquels on a remplacé +1 par 1 et -1 par 2. Les noms des plans ont également été traduits. Le plan 2^3 est la Table L8 et le plan 2^4 est la Table L16 [8].

Ces plans permettent de considérer un sous-ensemble sélectionné de combinaisons de plusieurs facteurs à plusieurs niveaux. Les tables orthogonales de Taguchi sont équilibrées pour garantir que tous les niveaux de tous les facteurs sont pris en compte de manière égale. Pour cette raison, les facteurs peuvent être évalués indépendamment les uns des autres malgré la fractionalité du plan. Dans le plan de Taguchi, seuls les effets principaux et les interactions à deux facteurs sont pris en compte, et les interactions d'ordre supérieur sont supposées inexistantes [6].

La présentation des plans d'expériences selon les principes de Taguchi est très prisée dans le domaine de la qualité [1].

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

Les différents facteurs pris en considération durant cette étude, accompagnés de leurs domaines de variations minimales et maximales, sont référés dans le tableau III.2. Ces paramètres ont été choisis en raison de leurs influences sur le processus d'adsorption.

Tableau III.2. Domaine des paramètres étudiés avec les niveaux minimums et maximums.

Facteur	Symbole	Domaine et Niveaux	
		-1	+1
Température (°C)	T	25	55
Temps (min)	t	15	120
Concentration (mg L ⁻¹)	C	150	400

En prenant en considération les valeurs du tableau III.2, une matrice d'expérience est construite afin de regrouper toutes les combinaisons possibles des niveaux pour chaque facteur d'entrée. Le tableau III.3 représente la matrice de notre plan factoriel à 2 niveaux.

Tableau III.3. Plan factoriel complet à 2 niveaux relatif à l'adsorption du RC par HPA.

Essaie	Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q ads (mg g ⁻¹)
1	-1	-1	-1	30,4
2	+1	-1	-1	34,9
3	-1	+1	-1	39,0
4	+1	+1	-1	58,2
5	-1	-1	+1	68,2
6	+1	-1	+1	68,8
7	-1	+1	+1	88,5
8	+1	+1	+1	94,2

Une fois la matrice établie, l'analyse du plan factoriel est entamée afin d'obtenir une modélisation complète de l'adsorption du rouge Congo par HPA en déterminant les effets des trois facteurs ainsi que leurs interactions sur la variation de la réponse.

III.5.1 Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique effectuée grâce au logiciel Minitab18 permet d'établir les paramètres qui régissent l'adsorption de Rouge Congo par l'organohalloysite. Le tableau III.4 regroupe les résultats statistiques obtenus

Tableau III.4. Analyse statistique des résultats expérimentaux.

Terme	Effet	Coeff	Coeff Ert	Valeur de T	Valeur de P	FIV
Constante	/	56,81	1,18	48,15	0,013	/
Température	7,50	3,75	1,18	3,18	0,194	1,00
Temps	26,35	13,18	1,18	11,17	0,057	1,00
Concentration	32,32	16,16	1,18	13,69	0,046	1,00
Température*Temps	5,01	2,50	1,18	2,12	0,281	1,00
Température*Concentration	-4,37	-2,18	1,18	-1,85	0,315	1,00
Temps*Concentration	10,42	5,21	1,18	4,42	0,142	1,00

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

Les deux premières colonnes représentent respectivement l'effet global et l'effet moyen (Coeff.) de tous les termes sur la réponse. Ils décrivent l'importance et le sens de la relation facteurs/réponse : plus l'effet du facteur sur la réponse augmente plus son influence est grande comme l'effet de la concentration, le signe du coefficient indique la direction de cette relation : un effet positif est l'augmentation de la réponse lors du passage du facteur de -1 à +1.

Le coeff. Ert est l'erreur type du coefficient il indique la précision lors de son l'estimation. La valeur de T mesure le rapport entre le coeff et son erreur type et permet de calculer la valeur de P. Cette dernière permet de déterminer si l'association entre la réponse et chacun des termes du modèle est statistiquement significative, en comparant la valeur de P du terme au seuil de signification fixée à 0,05. Un paramètre significatif est un paramètre où la variation de sa valeur génère une variation dans la réponse à 95% de certitude.

III.5.1.1 Influence de chaque effet :

Le graphique des effets principaux permet d'afficher les moyennes des données et par conséquent d'avoir l'influence des facteurs sur la réponse continue. La figure III.4 montre l'effet de chacun des trois facteurs sur la réponse.

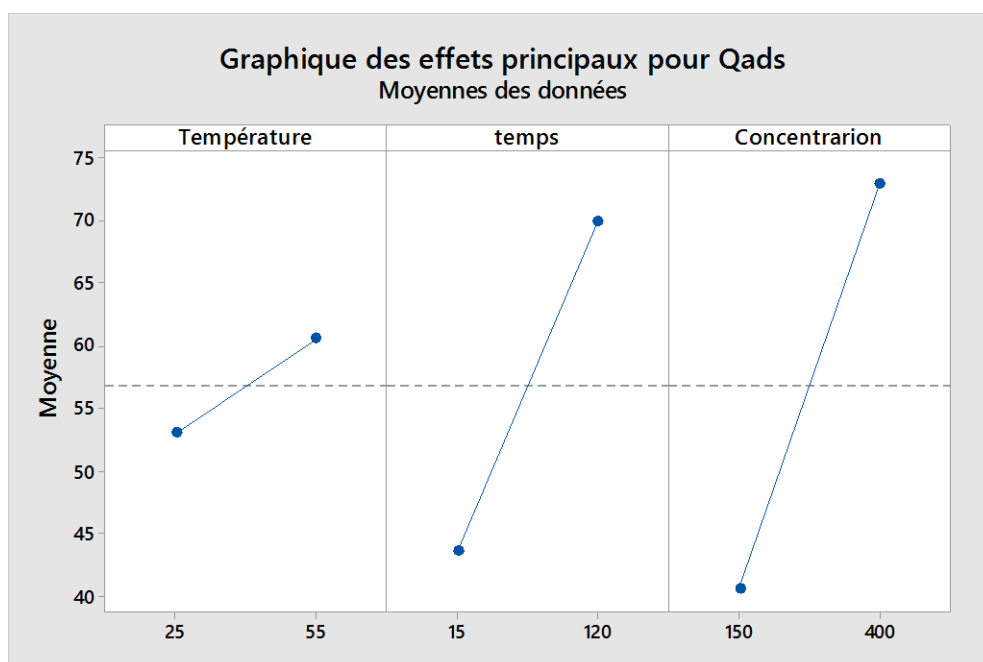


Figure III.4. Influence de chaque effet sur la réponse.

En se basant sur les données de la figure III.4, les trois facteurs ont un effet global positif, ce qui signifie que leurs augmentations améliorent la réponse. La concentration et le temps de contact ont l'effet le plus grand, supérieur à celui de la température. Afin de confirmer ce constat, le diagramme de Pareto est l'un des moyens les plus simples et efficace.

1) Diagramme de Pareto

Ce diagramme sert à classer les facteurs ainsi que leurs interactions selon le degré d'influence sur la réponse du modèle. L'histogramme obtenu (Fig. III.5) montre la contribution de chaque facteur ou interaction sur la variation de quantité adsorbée par ordre d'influence décroissant [9]. Pour ce diagramme, l'interaction d'ordre 3 a été négligée en raison de sa faible influence. Une grande influence de cette interaction se rencontre rarement [10].

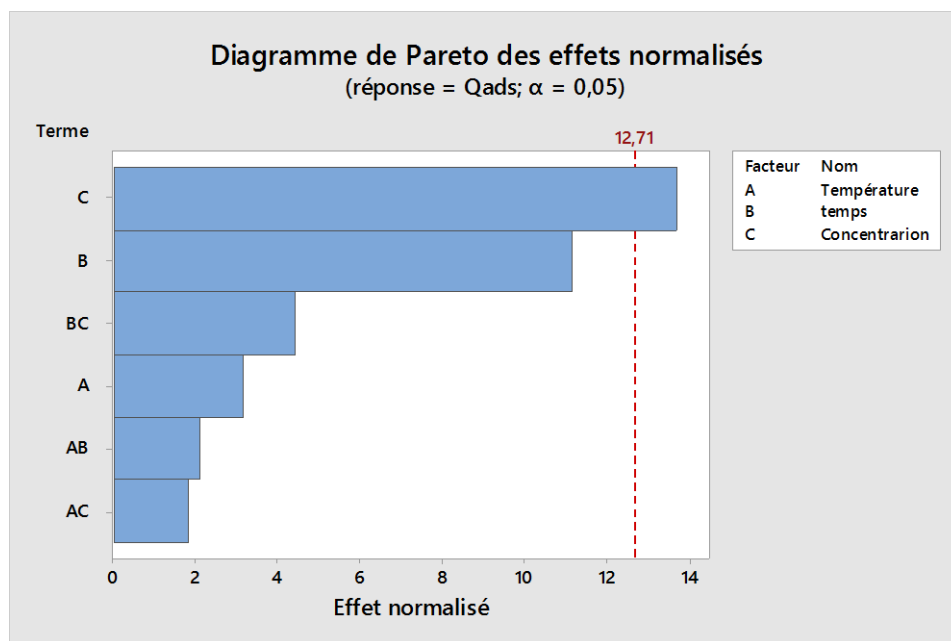


Figure III.5. Diagramme de Pareto.

Le diagramme de Pareto confirme les résultats entrevus à partir de la figure III.4. Les effets des facteurs évoluent selon la séquence suivante :

Effet de concentration > Effet de temps > effet de température.

Ponnusamy et Subramaniam [11] ont aussi trouvé que les effets du temps et de la concentration étaient les plus élevées pour l'élimination du Rouge Congo. L'effet de

concentration et l'unique effet qui dépasse le seuil de signification, c'est-à dire qu'il a une valeur de p inférieur à 0,05. Labena et al [12] ont trouvé le même résultat pour l'adsorption du RC.

Cette séquence est suivie d'une autre qui regroupe les interactions entre facteurs classées comme suit :

Interaction temps*concentration > Interaction Température*temps > Interaction
Température*concentration

Cette dernière série peut être mieux visualisée grâce au diagramme des interactions qui permet de déterminer comment un facteur influence sur la réponse en dépendant de la variation du second facteur.

2) Diagramme des interactions

Une interaction entre α et β se produit lorsque l'effet du facteur α est différent, selon le niveau du facteur β dont il est question. Le graphique des interactions, appliqué à cette étude, est illustré dans la figure III.6.

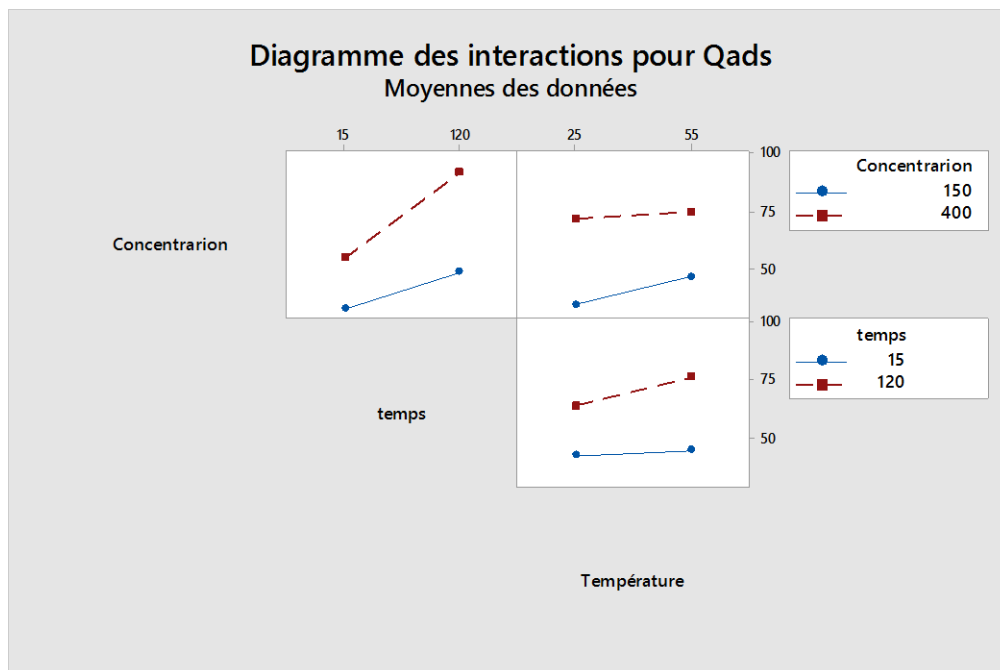


Figure III.6. Diagramme des interactions.

L'interaction la plus significative Concentration*temps s'explique par le fait que le matériau a besoin de plus de temps pour adsorber une concentration élevée qu'une concentration plus basse. En effet, le matériau atteint son équilibre au bout de 120 minutes pour les deux concentrations à la différence qu'à partir de 15 minutes, l'adsorption n'est pas

aussi importante pour une solution moins concentrée que pour une solution chargée en molécules. Par conséquent, la concentration à 400 mg L^{-1} augmente plus de 15 vers 120 minutes que 150 mg L^{-1} qui n'augmente que modérément.

La seconde interaction la plus importante est celle entre la température et le temps de contact. D'après la figure III.6, la température ne produit pas d'effet pour un temps de 15 minutes. C'est-à-dire que le matériau adsorbe, après 15 minutes, presque autant à 25 qu'à 55 °C. Toutefois, un écart significatif se crée à 120 minutes. C'est le résultat de la catalyse thermique. L'effet température amène plus d'influence pour un temps supérieur où la majorité des sites d'adsorption sont concernés. Ainsi, ils sont tous bonifiés par une énergie supplémentaire et l'adsorption augmente créant un écart conséquent entre les deux concentrations. L'évolution de cette interaction est la même trouvée par Labena et al [12] pour les deux concentrations de Rouge Congo durant un rapport de temps équivalent.

Pour 400 mg L^{-1} , l'augmentation entre 25 et 55°C n'est pas importante, ce fait justifie la faible enthalpie trouvée dans le chapitre II. Ce fait se justifie en partie par la saturation atteinte par le matériau. Par contre, pour 150 mg L^{-1} , une forte augmentation est aperçue. Cette différence est due au fait qu'un nombre réduit de molécules n'occupe pas tous les sites d'adsorption. Ainsi, une température plus élevée facilite l'adsorption, créant un écart conséquent entre les deux températures.

III.5.1.2 Graphique de contour

Un graphique de contour affiche une vue en deux dimensions dans laquelle des points ayant la même réponse sont reliés pour produire des lignes de contour de réponses constantes. De plus, il permet d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables [3]. La figure III.7 est une représentation en deux dimensions des deux paramètres les plus significatives : la concentration en fonction du temps. La température, le facteur le moins influant, a été maintenue au niveau 0 c'est-à-dire 40 °C.

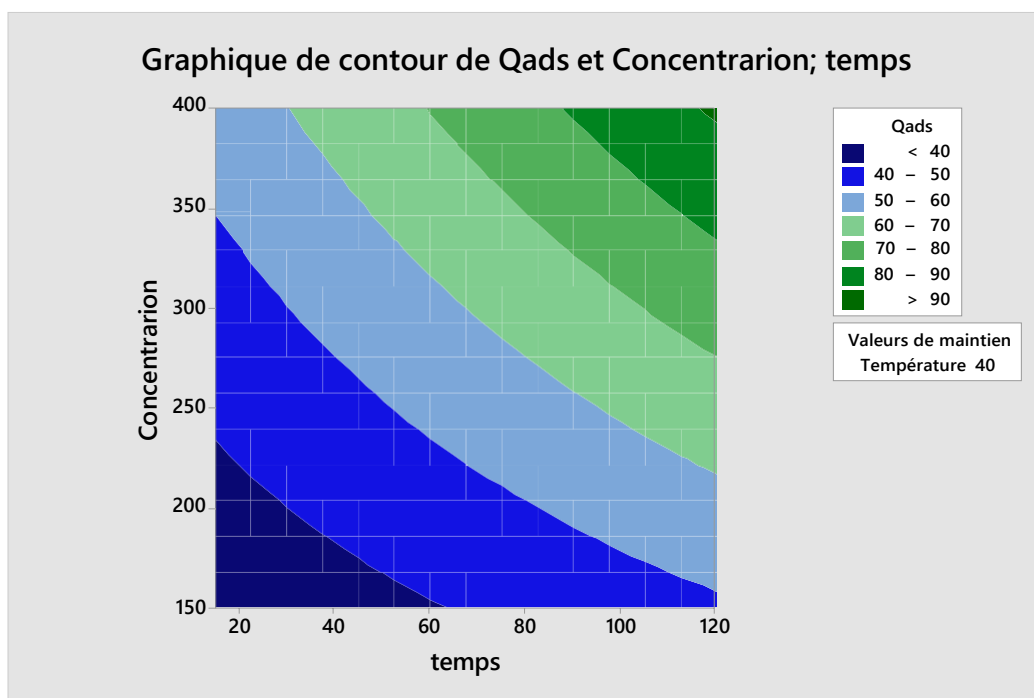


Figure III.7. Graphique de contour à une température de 40 °C.

Ce graphique de contour confirme que les meilleures quantités sont adsorbées aux niveaux maximaux de la concentration et du temps. Il confirme que l'effet du temps est plus visible aux grandes concentrations, où les contours sont plus nombreux causant une meilleure amélioration que pour les plus petites.

III.5.2 Evaluation de la qualité du modèle

Une lecture statistique par analyse de la variance est présentée dans le Tableau III.5.

Tableau III.5. Analyse de variance ANOVA (analysis of variance)

Source	DL	SomCar ajust	CM ajust	Valeur F	Valeur de p
Modèle	6	3896,43	649,41	58,30	0,100
Linéaires	3	3590,99	1197,00	107,46	0,071
Température	1	112,65	112,65	10,11	0,194
Temps	1	1389,17	1389,17	124,71	0,057
Concentration	1	2089,16	2089,16	187,55	0,046
Interactions à 2 facteurs	3	305,45	101,82	9,14	0,237
Température*Temps	1	50,10	50,10	4,50	0,281
Température*Concentration	1	38,19	38,19	3,43	0,315
Temps*Concentration	1	217,15	217,15	19,49	0,142
Erreur	1	11,44	11,44	/	/
Total	7	3907,57	/	/	/

III.6 Modélisation mathématique

Modéliser consiste à écrire en notation mathématique ce qui est exprimé d'abord en mots, en faisant intervenir des variables au besoin et en l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs. Une modélisation mathématique est nécessaire pour mettre en évidence la liaison pouvant exister entre la réponse, notée y , et plusieurs facteurs notés X_1, X_2, \dots, X_n .

$$y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + a_{ij\dots n} X_i X_j \dots X_n \quad \text{III.1}$$

Modéliser une réponse sert à calculer ensuite toutes les réponses appartenant au domaine d'étude sans passer par l'expérimentation. L'équation de régression obtenue pour est la suivante :

$$\begin{aligned} Q_{ads} = & 4,81 + 0,356 \text{ Température} - 0,0944 \text{ temps} + 0,1223 \text{ Concentrarion} \\ & + 0,00318 \text{ Température} * \text{temps} - 0,001165 \text{ Température} * \text{Concentrarion} \\ & + 0,000794 \text{ temps} * \text{Concentrarion} \end{aligned} \quad \text{III.2}$$

La valeur de R^2 représente le pourcentage de variation de la réponse expliqué par le modèle. En d'autres termes, elle exprime l'ajustement du modèle aux données. Plus la valeur de R^2 est élevée, plus le modèle est ajusté ($0 < R^2 < 100\%$).

L'analyse a donné un ajustement $R^2 = 99.71\%$, ne laissant que 0.29% qui n'est pas expliqué par le modèle (c'est le manque d'ajustement). C'est-à dire qu'à partir de l'équation III.2, il est possible de déterminer les valeurs de la quantité absorbée théoriquement car les paramètres choisis sont justes.

Pour appuyer ces résultats, les erreurs relatives aux valeurs théoriques et expérimentales sont estimées. C'est un bon indicateur pour évaluer la justesse du modèle (Tableau III.6).

Tableau III.6. Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats planifiés

Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q exp (mg g ⁻¹)	Q ads (mg g ⁻¹)	Err (%)
25	15	150	30,43	28,61	5,9
25	15	400	54,34	54,89	0,8
25	120	150	39,00	39,56	1,4
25	120	400	88,47	86,67	2,0
55	15	150	34,94	35,48	1,5
55	15	400	54,83	53,02	2,6
55	120	150	58,24	56,44	3,0
55	120	400	94,25	94,82	0,6

Le tableau III.6 donne des erreurs relatives très satisfaisantes et l'erreur relative moyenne est de 2,26 %. Ces erreurs très faibles étaient attendues en sachant que ces résultats ont servi à la construction de la matrice.

Le défi est de vérifier la fiabilité de ce modèle avec des valeurs qui n'ont pas été incorporées dans la matrice initiale. Le R² prévu du modèle est de 82%. Cette valeur suggère que le modèle peut prédire les valeurs avec justesse sans recourir aux expérimentations. Pour confirmer cette hypothèse, le tableau III.7 calcule les erreurs relatives obtenues pour les expériences qui ont été réalisées précédemment (dans le chapitre II) mais qui n'ont pas servi à la planification des expériences (exemples l'isotherme à 40°C).

Tableau III.7. Erreurs relatives au modèle mathématique pour les résultats non planifiés.

Température (°C)	Temps (min)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q exp (mg g ⁻¹)	Q ads (mg g ⁻¹)	Err (%)
25	60	150	36,85	33,30	2,6
25	120	300	32,70	30,99	6,7
40	15	150	34,08	32,05	5,9
40	30	150	36,78	34,33	6,6
40	60	150	41,67	38,88	6,6
40	120	150	49,71	48,09	3,2
40	120	300	79,22	74,92	5,4
40	120	400	89,94	87,42	2,8
55	120	200	65,23	64,76	0,7
55	120	300	82,53	77,70	5,8

Avec de faibles erreurs relatives et une erreur relative moyenne de 4.0 %, ce modèle est adéquat avec l'expérience et décrit convenablement l'expérimentation étudiée. Il est fiable pour une prévision de qualité.

Selon Haaland, des valeurs de R² supérieurs à 75 % démontrent la validité du modèle [13].

Les valeurs de R^2 obtenues pour cette planification, l'erreur relative moyenne de tout le modèle et l'influence logique des facteurs et interactions qui régissent cette expérimentation suggèrent que la planification réalisée est parfaitement représentatif de l'adsorption du RC par HPA.

III.7 CONCLUSION

Afin d'appuyer les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption du Rouge Congo par l'halloysite intercalée, les plans d'expériences ont offert une lecture statistique qui enrichit la compréhension. Un plan factoriel complet à 2 niveaux et 3 facteurs est utilisé. La concentration a donné le meilleur effet suivi du temps de contact et de la température respectivement. L'interaction entre facteurs la plus importante est celle entre la concentration et le temps de contact : Une concentration chargée en molécules génèrent une augmentation plus importante jusqu'au temps d'équilibre qu'une concentration inférieure. L'interaction température-temps montre que, si ces deux facteurs ne sont pas significatifs, ils ont une vraie importance dans l'adsorption qui réagit différemment entre les 2 températures à différent temps. Le graphique de contour donne une lecture complémentaire et confirme les résultats du diagramme des interactions. En plus, le modèle mathématique obtenu a donné des erreurs relatives insignifiantes pour les résultats qui ont servi à construire la matrice. Il fut irréprochable, aussi, pour ceux qui ont servi d'étalon, c'est-à dire les résultats qui n'ont pas été incorporés dans la planification. Ce fait témoigne de sa grande fiabilité qui résulte d'un choix judicieux des facteurs étudiés et d'une modélisation de qualité. Enfin, les paramètres d'adéquation du modèle sont très satisfaisants et confirment que la planification a été parfaitement réussite et complète, ou appuie, les notions déjà apprises expérimentalement.

REFERENCES

- [1] J. Goupy, Introduction aux Plans d'expériences, Dunod. Paris. 303 pages. (2001).
- [2] Casajus, Hubert. (2017). Étude de la polymérisation enzymatique de la malolactonates en présence de lipases.
- [3] Site web: <https://www.minitab.com/fr-fr/>
- [4] Design of experiments, Analytic methods for design practice, Springer, London, 2007.
- [5] N. Boudjeniba-Bouzaouit, Etude par simulation numérique de la réactivité dans la réaction d'acylation enzymatique de substrats osidique. Thèse de magister. Université Badji Mokhtar–Annaba, Algérie. 2012.
- [6] M.S. Daas, Plan experiences. Cour. Université de Constantine, Algérie. 2020.
- [7] R.L. Plackett, J.P. Burman, The design of optimum multifactorial experiments, *Biometrika*, n°33. (1946)
- [8] M. Pillet Maurice, Introduction aux Plans d'expériences par la méthode Taguchi, Les Editions d'organisation, Paris. 224 pages. (1992).
- [9] B. Assaad, Contribution à la prise en compte des aspects thermiques des machines électriques dans un environnement mécatronique, Centre Technique des Industries Mécaniques Université de Technologie de Compiègne, 2015, p 100
- [10] C. Hoinard, Les plans factoriels complets, Laboratoire de Biophysique et Mathématiques. Faculté de Pharmacie de Tours, 2010.
http://unt-ori2.crihan.fr/unspf/2010_Tours_Hoinard_PlansExperimentaux/res/1PFCdiapo.pdf
- [11] S.K. Ponnusamy, R. Subramaniam, Process optimization studies of Congo red dye adsorption onto cashew nut shell using response surface methodology, *International Journal of Industrial Chemistry* 2013, 4:17. <https://doi.org/10.1186/2228-5547-4-17>.
- [12] 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>.
- [13] P.D. Haaland, Experimental Design in Biotechnology Vol. 105, 1989, CRC press.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de modifier l'halloysite de Djebel Debbagh gisement N°3 par l'acide phenylphosphonique (PA), et de l'utiliser dans l'adsorption de Rouge Congo (RC). Après intercalation avec PA, une expansion du réseau se produit, conduisant à une distance basale de 15,2 Å, pour un taux d'intercalation de 42%. Une nette augmentation de l'espacement basal est synonyme de l'insertion de l'agent intercalant dans l'espace interfoliaire. L'adsorption de RC est très rapide au cours des trente premières minutes, pour l'ensemble des échantillons, les courbes tendant par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact. Le modèle de pseudo-second ordre décrit convenablement nos données cinétiques. Les isothermes à l'équilibre sont de type L d'après la classification de Giles et al. Pour HPA, la quantité adsorbée augmente avec la température, c'est à dire, la température favorise la fixation de Rouge Congo. L'affinité de HPA pour RC est beaucoup plus grande que celle de H, car les quantités adsorbées sont respectivement 94,25 et 58,12 mg g⁻¹, soit un rapport de 1,6. En d'autres termes, l'intercalation introduit dans le matériau HPA une fraction organique qui contribue à l'adsorption de contaminants organiques, tel que RC. La modélisation des isothermes a été menée en utilisant les modèles de Langmuir et Freundlich. L'ajustement des données expérimentales de H et HPA suit convenablement, respectivement, les modèles de Langmuir et 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 HPA maintient sa capacité d'adsorption durant cinq cycles.

Afin d'appuyer les résultats de l'adsorption du Rouge Congo par l'halloysite intercalée, les plans d'expériences ont offert une lecture statistique qui enrichit la compréhension. Un plan factoriel complet à 2 niveaux et 3 facteurs est utilisé. La concentration a donné le meilleur effet suivi du temps de contact et de la température respectivement. L'interaction entre facteurs la plus importante est celle entre la concentration et le temps de contact. Au final, les valeurs des paramètres d'ajustement et des erreurs relatives moyennes indiquent que la planification décrit parfaitement l'adsorption de rouge Congo par HPA.