



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ Dr MOULAY TAHAR – SAÏDA -

Faculté des Sciences

Département Chimie

MEMOIRE

Présenté par

M^{elle} Rasmal Hadjer Nahla

M^{elle} Kermane Zahia

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

Option : Chimie Inorganique & Environnement

Thème

**MODIFICATION DE LA BENTONITE PAR
L'HEXADECYLTRIMETHYLAMMONIUM
APPLICATION A L'ADSORPTION DU L'INDIGO CARMINE**

Soutenu le 02/07/2017 devant le jury composé de :

M^r B. MADJAHED	Président	MCB	Université de Saïda
M^{me} F. ZAOUÏ	Examinatrice	MCB	Université de Saïda
M^r M. ADJIRE	Examineur	MCA	Université de Saïda
M^r B. GUEZZEN	Rapporteur	MCB	Université de Saïda

Année universitaire 2016 - 2017

Remerciement

Nous tenons avant toute chose, à remercier DIEU et à lui rendre grâce pour la force et le courage qu'il nous a donné et qui nous ont permis de surmonter tous les obstacles rencontrés durant la réalisation de ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie de l'Université Dr Moulay Tahar de - Saïda-.

Ainsi nous tenons également à exprimer nos vifs remerciements à notre encadreur Mr Guezzen Brahim pour avoir d'abord proposé ce thème, pour le suivi continué tout long de la réalisation de ce mémoire et qui n'a pas cessé de nous donner ses conseils.

Nous voudrions aussi remercier notre famille, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elle nous apporte chaque jour.

Nous adressons nos sincères remerciements et gratitude au membre de «jury» pour nous avoir consacré son précieux temps.

Nous tenons à remercier vivement toutes les personnes qui nous ont aidés à élaborer et réaliser ce mémoire, ainsi à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à accomplir ce travail.

Dédicace

A mes très chers parents

A tous ma famille

A mon fiancé

A tous mes amis et mes collègues

Hadjer Nahla

Dédicace

Dieu me suffit, quel excellent protecteur

Je dédie ce modeste travail à :

*La perle de ma vie ma chère mère pour soutenir
et m'encourager.*

*A l'âme de mon père qui a été toujours dans mon
cœur. Que*

Dieu ait votre âme dans sa sainte miséricorde

A Mes sœurs

A Mon frère et sa fille chaïma

Et Mes neveux chers à mon cœur

« Rayen & Amer Ali »

A tous mes amis et mes collègues

Kermane Zahia

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES ARGILES	3
----------------------	---

I.1 Introduction.....	3
-----------------------	---

I.2 Structure des minéraux argileux	3
---	---

I.2.2 Couche Octaédrique	3
--------------------------------	---

I.2.1 Couche tétraédrique	3
---------------------------------	---

I.3 Classification des argiles	4
--------------------------------------	---

➤ Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)	4
---	---

➤ Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T).....	4
--	---

➤ Les minéraux de type 1:1 (ou T-O).....	4
--	---

I.4 La capacité d'échange cationique	5
--	---

I.5 Origine de la bentonite	5
-----------------------------------	---

I.5.1 Types de bentonites	6
---------------------------------	---

I.5.1.1 Bentonites naturelles	6
-------------------------------------	---

I.5.1.2 Bentonites activées	6
-----------------------------------	---

I.5.2 Propriétés de la bentonite.....	6
---------------------------------------	---

✓ L'hydratation interne ou gonflement	6
---	---

✓ Cations échangeables et adsorption	7
--	---

I.5.3 Utilisation de la bentonite.....	7
--	---

I.6 Les Argiles modifiées	8
I.6.1 Famille des complexes organo-argile	8
I.6.2 Méthode de modification des argiles	8
1.6.3 Propriétés des complexes organo-argileux	8
II. ADSORPTION	9
II.1 Introduction	9
II.2 Type d'adsorption	9
➤ Adsorption physique	9
➤ Adsorption chimique.....	9
II.3 Principaux facteurs influant sur l'adsorption	10
II.4 Isotherme d'adsorption	10
II.4.1 Classification des isothermes d'adsorption.....	11
II.4.1.1 Isotherme d'adsorption de type L	12
II.4.1.2 Isotherme d'adsorption de type S.....	12
II.4.1.3 Isotherme d'adsorption de type H.....	13
II.4.1.4 Isotherme d'adsorption de type C	13
II.4.2 Modélisation d'adsorption.....	13
II.4.2.1 Modèle de Langmuir	13
II.4.2.2 Modèles de Freundlich (1906)	14
II.4.3 Les modèles cinétiques d'adsorption	15
➤ Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	15
➤ Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre	15

III. GENERALITES SUR LES COLORANTS	16
III.1 Introduction	16
III.2 Classification et groupements chromophoriques des colorants	17
III.2.1 Classification chimique des colorants	17
✓ Les colorants azoïques	17
✓ Les colorants acides ou anioniques	17
✓ Les colorants basiques ou cationiques.....	18
✓ Les colorants dispersés	18
✓ Colorants directs	18
✓ Les colorants à mordants	19
✓ Colorants réactifs	19
✓ Les colorants pigmentaires.....	20
III.3 Présentation de l'Indigo Carmine	20
III.4 Toxicité des colorants	21
III.5 Procédés de traitement des colorants.....	22
IV. LES TENSIOACTIFS	22
IV.1 Définition	22
IV.2 Classification des tensioactifs	23
IV.2.1 Les tensioactifs non ioniques	23
IV.2.2 Les tensioactifs anioniques	23
IV.2.3 Les tensioactifs cationiques	24
IV.2.4 Les tensioactifs amphotères	24
IV.3 Propriétés des tensioactifs	24
IV.3.1 Propriétés superficielles.....	25

IV.3.2 Propriétés micellaires	25
V. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES.....	25
V.1 Introduction	25
V.2 Choix de la stratégie expérimentale.....	26
✓ Les plans de criblage	26
✓ Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses	26
V.3 Choix de la matrice d'expériences	26
• Matrice de Box- Behnken	26
• Plan de Box-Behnken pour trois facteurs	27
V.4 Notion d'espace expérimental	28
V.5 Notion de surface de réponse	29

CHAPITRE II: ETUDE EXPERIMENTAL

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES	31
I.1 Appareils et instruments utilisés.....	31
I.2 Réactifs utilisés	31
II. PREPARATION DE LA BENTONITE PURIFIEE	32
II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique.....	32
II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux.....	32
II.1.2 Purification de l'argile	32
a) Préparation des échantillons d'argile	32
b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)	32
c) Lavage avec HCl	33

d) Lavage avec H ₂ O ₂	33
e) Saturation avec NaCl.....	33
III. PREPARATION DE LA BENTONITE INTERCALEE	33
IV.CARACTERISATIONS.....	35
IV.1 Analyse chimique	35
IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	35
IV.3 Analyse thermogravimétrique(ATG)	35
V. ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'INDIGO CARMINE PAR LES BENTONITES PREPAREES	35
V.1 Réalisation de l'adsorption	35
V.2 Procédure de dosage	36
V.2.1 Détermination de λ_{\max}	36
V.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage	36
V.3 Etude paramétrique de l'adsorption	36
V.3.1 Etude cinétique	36
a) Effet de temps d'agitation.....	36
b) Effet du temps d'agitation et la température	37
c) Effet du temps d'agitation et le rapport solide /liquide (m/v)	37
d) Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant.....	37
V.3.2 Effet du rapport solide/solution (m/v) sur l'élimination du colorant (au temps d'équilibre)	37
V.3.3 Isotherme d'adsorption	37

V.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Carmin d'indigo par l'organobentonite (B-HDMTA100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences ..	38
V.5 Evaluation	38

CHAPITRE III: RESULTAT & INETRPRETATION

I.CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX.....	40
I.1 Analyse chimique	40
I.2 Analyse par IR	40
1.3 Analyse par ATG.....	42
II. ETUDE DE LA SORPTION DU L'INDIGO CARMINE PAR LES DIFFERENTS ADSORBANTS.....	43
II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	44
➤ Principe de la colorimétrie.....	44
➤ Détermination de λ_{\max} de notre colorant IC	44
➤ Courbe d'étalonnage	45
II.2 ETUDE CINETIQUE	46
➤ Effet du temps d'agitation	46
➤ Modalisation de la cinétique d'adsorption de l'Indigo Carmine	49
II.3 Etude cinétique de l'adsorption du colorant par l'échantillon B-HDTMA 100	51
II.3.1 Effet du temps d'agitation et la température.....	52
II.3.2 Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant.....	53
II.3.3 Effet du temps d'agitation et le rapport solide/solution	54
➤ Modalisation de la cinétique d'adsorption de l'Indigo Carmine par B-HDTMA100.....	55

II.4 Effet du rapport solide/solution	60
II. 5 Isotherme d'adsorption	61
II. 6 Etude thermodynamique	7
II.7 Optimisation des paramètres de l'adsorption de l'Indigo Carmine par l'organobentonite (B-HDTMA 100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences .	67
II.7.1 Conception des expériences	68
II.7.2 Optimisation des variables	71
CONCLUSION GENERALE	72

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
01	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	10
02	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	16
03	propriété physico-chimique du l'indigo carmine	21
04	Récapitulatif des réactifs utilisés	31
05	Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation	39
06	Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et sodique	40
07	Bandes caractéristiques du Bentonite sodique et Bentonite modifiée	41
08	Perte de masse dans différents intervalles de température	42
09	Etalonnage de colorant (IC)	45
10	<i>Résultats des rendements et des capacités d'adsorption au temps d'équilibre pour les différentes argiles</i>	49
11	Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'Indigo Carmine par les différents adsorbants	51
12	Comparaison de la quantité adsorbée du colorant à l'équilibre par les adsorbants entre l'expérience et les modèles utilisés.	51
13	Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes paramètre	59
14	Comparaison de la quantité adsorbée du colorant à l'équilibre a différents paramètres étudiés entre l'expérience et les modèles utilisés.	60
15	Constantes du Freundlich & Langmuir	65
16	Paramètres thermodynamiques	66
17	Niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel	67
18	Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du l'IC.	68
19	Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.	69

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
01	Représentation des couches octaédriques et tétraédriques	04
02	Les quatre types d'isothermes	11
03	Exemple de colorant Azoïque	17
04	Formule développée du rouge Congo	18
05	Vertbasique	18
06	Colorant direct	19
07	mordant bleue 9	19
08	les groupes réactifs du colorant réactif	20
09	Pigment synthétique	20
10	Structure chimique de l'indigo carmine	21
11	Schéma simplifié d'un tensioactif.	23
12	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	27
13	Le domaine de variation du facteur	28
14	l'espace expérimental	29
15	la surface de réponse.	30
16	Schéma simplifié représente l'organigramme pour la préparation des différents échantillons argileux	31
17	Spectre IR des échantillons argileux	41
18	ATG des échantillons argileux	42

19	Détermination de λ_{\max} du colorant	45
20	Courbe d'étalonnage	46
21	Cinétique d'adsorption du colorant sur les matériaux argileux	47
22	Présentation graphique comparative entre les différents adsorbants	48
23	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'Indigo Carmine par les différents adsorbants	50
24	Cinétique du premier ordre de l'adsorption de l'Indigo Carmine par les différents adsorbants.	50
25	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par B-HDTMA 100 à différentes températures. $m/v = 1\text{g/L}$; $\text{pHi}=6,7$; $C_0 = 50\text{ mg/L}$.	52
26	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par B-HDTMA 100 à différentes concentrations initiales. $m/v = 1\text{g/L}$, $\text{pHi}=6,7$; $T=20^\circ\text{C}$	53
27	Effet de la concentration initiale sur le rendement et la capacité d'adsorption du colorant par B-HDTMA 100 (au temps d'équilibre). $m/v = 1\text{g/L}$, $\text{pHi}=6,7$, $T=20^\circ\text{C}$.	54
28	Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par B-HDTMA 100 à différents rapport solide/solution. $C_0 = 50\text{ mg/L}$, $\text{pHi}=6,7$; $T=20^\circ\text{C}$.	54
29	Effet de rapport solide/solution sur le rendement et la capacité d'adsorption du colorant par B-HDTMA100 (au temps d'équilibre). $C_0 = 50\text{ mg/L}$, $\text{pHi}=6,7$; $T=20^\circ\text{C}$.	55
30	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes température	56

31	Cinétique du premier ordre de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes températures	56
32	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes concentrations initiales.	57
33	Cinétique du premier ordre l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes Concentrations initiales	57
34	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'IC à différents rapport m/v.	58
35	Cinétique du premier ordre de l'adsorption de l'IC à différents rapport m/v.	58
36	Effet du rapport solide/solution sur l'efficacité d'élimination du l'IC par les adsorbants B-HDTMA 100 & B-Na. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH_i=6,7$; $T=20^\circ\text{C}$.	61
37	Effet de la concentration initiale sur le rendement et la capacité d'adsorption du colorant par B-HDTMA 100. $m/v = 1\text{g/L}$, $pH_i=6,7$; $T=20^\circ\text{C}$.	62
38	Isotherme d'adsorption du l'Indigo Carmine par B-HDTMA 100	63
39	Ajustement à la loi de Langmuir	64
40	Ajustement à la loi de Freundlich	64
41	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$	66
42	Surface des réponses (a, b, c)	71

ABREVIATIONS

B-Na: Bentonite sodique

B-HDTMA 100: Bentonite intercalée 100%

HDTMA: Hexadecyltriméthyl ammonium

IC : Indigo Carmine

ATG: analyse thermogravimétrique

RMN: résonance magnétique nucléaire

CEC: capacité d'échange cationique

q_e: quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse de l'adsorbant (g)

k₁ : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹)

k₂ : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.mg⁻¹.min⁻¹)

ΔH° : variation de l'Enthalpie (kJ/mol)

ΔS° : variation de l'Entropie (J/mole. K)

ΔG°: variation de l'enthalpie libre (kJ/mol)

K_d: Coefficient de distribution pour l'adsorption

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant

R² : coefficient de corrélation

R_a² : coefficient de détermination ajusté

v : nombre d'onde (cm⁻¹)

λ : longueur d'onde (nm)

A : absorbance ou densité optique

I₀ : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergent de la solution

ε : coefficient d'extinction molaire

l : longueur de parcours optique

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

L'augmentation de la couleur rend l'eau impropre aux usages domestiques ou industriels, ceci limite la croissance des plantes aquatiques, et entraîne des effets nuisibles sur le pouvoir d'auto-épuration, provoquant indirectement des préjudices pour la pisciculture. Cependant, les colorations plus ou moins intenses des eaux, font apparaître la pollution plus importante qu'elle ne l'est en réalité.

Des volumes très importants d'effluents aqueux colorés sont déchargés dans la nature par plusieurs secteurs industriels, tels que : textile, cuir, lessive, papier, caoutchouc, plastique et peintures, etc. Le versement de ces eaux colorées directement dans la nature sans traitement cause des dégâts sévères sur la vie aquatique ainsi que sur les humains car les colorants sont dans leurs majorités toxiques et ils libèrent des amines aromatiques cancérigènes. Pour le traitement des effluents, plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques ont été utilisées. Cependant, ces méthodes sont très onéreuses et présentent certains inconvénients comme le coût élevé de l'opération.

Pour cela, plusieurs recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût utilisant les argiles comme adsorbants. Plusieurs argiles et en particulier les bentonites ont été testées pour l'adsorption des colorants.

L'une des propriétés essentielle de la bentonite est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques et minéraux. La modification chimique des bentonites réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Le travail présenté dans ce manuscrit, s'inscrit dans ce cadre et a pour centre d'intérêt principal l'élaboration des bentonites modifiées chimiquement par un sel d'ammonium et leurs applications dans l'élimination d'un colorant anionique (Indigo Carmine). Ce travail est articulé autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les argiles, l'adsorption, les colorants, les tensioactifs et les plans d'expérience.

INTRODUCTION GENERALE

Le deuxième présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre du travail concerne la discussion et la présentation des différents résultats obtenus concernant: La caractérisation des différents échantillons argileux préparés et leurs applications à l'adsorption du colorant. Une étude cinétique détaillée et précise sur l'élimination du colorant par un organo-argile en faisant varier différentes paramètres physico-chimique. Cette étude est finalisée par une optimisation selon le plan d'expérience de Box Behnken.

A la fin de notre réalisation, nous avons donné une conclusion générale contenant les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. LES ARGILES

I.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc. Ce sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme est généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonatés [1].

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2µm environ [2].

L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg), et de faibles quantités de sodium (Na), et de potassium (K).

D'autres caractéristiques peuvent être citées comme : La grande superficie et la réactivité chimique à la surface [3].

I.2 Structure des minéraux argileux

Les cristallites d'argile sont formées par empilements de feuillets bidimensionnels silicatés tétraédriques condensés avec des octaèdres d'oxyde métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Ainsi, les différents groupes de minéraux argileux sont distingués par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques (**Figure 1**).

I.2.1 Couche tétraédrique

Cette couche est formée par l'enchaînement de tétraèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et le centre par un atome de silicium, comme il peut être aussi occupé par un atome trivalent Al^{+3} .

I.2.2 Couche Octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

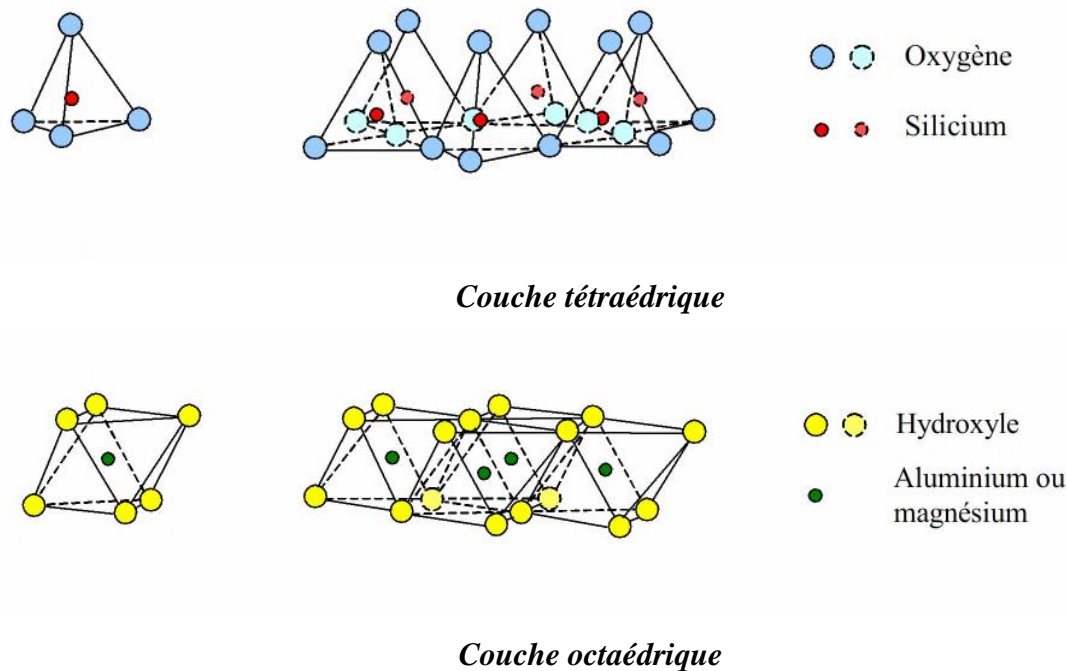


Figure 1: Représentation des couches octaédriques et tétraédriques [4]

I.3 Classification des argiles

D'après la structure du feuillet, on distingue 3 groupes [5] :

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O)**, ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å. Ce type correspond aux groupes de la kaolinite.
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T)**, ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 10 Å, et cela est selon le contenu de l'interfeuillet. Ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, et celui des micas.
- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)**, ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å; à ce type correspond le groupe du chlorite.

I.4 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) d'une argile est définie comme la quantité de cations susceptibles d'être échangés. Elle est conventionnellement exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile sèche (meq/100g). Cette capacité d'échange cationique est considérée de manière globale, et concerne à la fois les cations de l'espace interfoliaire, les cations de surface et de bordure de feuillets. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont : Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ .

La contribution des cations interfoliaires à la capacité d'échange peut théoriquement être déduite de l'analyse chimique, en supposant que tous les cations interfoliaires sont échangeables, ce qui n'est pas toujours le cas pour des raisons diverses : les cations sodium, potassium et calcium interfoliaires sont inéchangeables dans les micas qui due a la présence de modes d'empilements des feuillets qui rendent certains cations inaccessibles à l'échange [6].

I.5 Origine de la bentonite

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France). Sous sa forme brute naturelle, L'extrême finesse des particules se traduisent par une surface spécifique extrême élevée (80 m²/g pour la montmorillonite). Ainsi, il existe des bentonites qui sont riches en sodium, d'autres en calcium, potassium ou magnésium. La bentonite est une roche tendre ayant à peu près la consistance du kaolin, c'est à dire friable, onctueuse au toucher, sa teinte est blanche, grise ou légèrement teinte de jaune. Elle provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [7].

I.5.1 Types de bentonites

On distingue trois types de bentonites par rapport à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- ❖ Bentonite sodique naturelle
- ❖ Bentonite calcique naturelle
- ❖ Bentonite activée

I.5.1.1 Bentonites naturelles

En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites:

- ✓ Les bentonites sodiques, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ✓ Les bentonites calciques, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elle ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.

Ces deux types de bentonites, éventuellement après un séchage à 80-90 °C, sont simplement broyés avant leur commercialisation.

I.5.1.2 Bentonites activées

Afin d'améliorer les propriétés d'adsorption des bentonites calciques, ces dernières sont le plus souvent activées par du carbonate de sodium puis séchées et broyées; on obtient ainsi des bentonites calciques activées dont les propriétés sont égales ou supérieures à celles des bentonites sodiques. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou permutées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois) et dépendent de l'activation et des taux de magnésium, calcium et sodium. Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très variables allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

I.5.2 Propriétés de la bentonite

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. On obtient une suspension dont les propriétés sont en fonction des caractéristiques suivantes [8] :

✓ L'hydratation interne ou gonflement

Le caractère dipolaire des molécules d'eau a donné naissance à une ancienne théorie qui consistait à dire que la surface des argiles étant chargée négativement, les molécules d'eau s'orientaient de façon que leur extrémité positive soit dirigée vers l'argile et leur extrémité

négligable vers l'extérieur. Cette première couche d'eau forme alors une nouvelle surface négative ou d'autres molécules peuvent se fixer et ainsi de suite.

✓ **Cations échangeables et adsorption**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les retenir dans un état où ils sont échangeables avec d'autres ions en solution. Dans les argiles, les cations échangeables les plus communs sont par ordre décroissant: Ca^{2+} , Mg^{2+} , H^+ , K^+ , NH_4^+ et Na^+ . Comme il a été dit précédemment dans le cas de la montmorillonite, le motif cristallin présente une charge négative au sein du feuillet par suite de la substitution d'ions Al^{3+} par des ions Mg^{2+} , en couche octaédrique, et des ions Si^{4+} par des ions Al^{3+} en couche tétraédrique. Cette charge négative est évidemment compensée par un nombre équivalent de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites [9].

I.5.3 Utilisation de la bentonite

Les bentonites se caractérisent par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie). Elles ont de ce fait de larges applications, toujours plus nombreuses et dans différents domaines (forage, fonderie, céramique, peinture, pharmacie, terres décolorantes, ..., etc.). La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage. Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée. L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption. Elles sont utilisées pour des opérations de clarification ou de stabilisation protéique des moûts et des vins. Les bentonites fixent certaines protéines instables et permettent ainsi leur élimination. Les bentonites sont capables de fixer de la matière colorante [10].

I.6 Les Argiles modifiées

I.6.1 Famille des complexes organo-argile

Les minéraux argileux de nature hydrophile peuvent être rendus organophiles en échangeant leurs cations interfoliaires avec des surfactants cationiques tels que des ammoniums, des phosphoniums [11]. Ces surfactants (Molécules tensioactives) possèdent une tête polaire hydrophile et une chaîne aliphatique apolaire. Lors de la réaction d'échange, la tête polaire du tensioactif remplace le cation et le surfactant se loge dans l'espace interfoliaire rendant ainsi l'argile organophile. La nature de la tête polaire est variable ; elles incluent des cations ammoniums ou des cations phosphoniums. Ces argiles modifiées sont couramment appelées organosilicates ou bentones. La présence de ces molécules tensioactives dans ces argiles accroît la distance basale d_{001} . Cette distance basale de la montmorillonite organophile dépend de la nature de la molécule tensioactive et augmente avec la taille de cette molécule. Cette modification permet l'obtention de matériau susceptible d'être utilisé dans différentes applications telles que, parmi d'autres, l'adsorption de polluants organiques [12] le développement de nanocomposites polymères [13] ou de matériaux électriques [14]. Les sels d'alkylammoniums sont les plus utilisés pour la préparation des argiles organophiles.

I.6.2 Méthode de modification des argiles

La méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques, le plus souvent des chaînes alkyles. Les substituants les plus utilisés sont des ions de type alkylammonium. Cette modification cationique s'effectue en milieu aqueux dans lequel les nanocharges gonflent aisément, ce qui facilite l'échange au sein de l'espace interfoliaire des ions sodium ou calcium par les alkyles ammoniums dispersés dans le milieu. L'échange cationique ne rend pas l'argile d'hydrophile en hydrophobe mais aussi augmente la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire [15-17].

I.6.3 Propriétés des complexes organo-argileux

L'aptitude de la montmorillonite à adsorber les molécules organiques est très dépendante des interactions électrostatiques développées entre la charge négative de l'argile et la molécule organique adsorbée. L'adsorption sur la surface de l'argile est importante pour les molécules organiques cationiques, faibles pour les molécules neutres, et inexistantes pour les anions [18]. Plusieurs travaux de recherche montrent que la montmorillonite peut être

modifiée par des tensioactifs cationiques dans le but de produire des matériaux adsorbant qui présentent de fortes interactions électrostatiques pour les molécules organiques non ioniques et anioniques [19, 20] tels que le benzène, le toluène [21], les pesticides [22], les chlorophénols [23]. Les propriétés de ces matériaux organo-argileux résultent de la réduction du degré d'hydratation des cations organiques en comparaison avec les cations échangeables inorganiques [24].

II. ADSORPTION

II.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus plus ou moins intenses grâce aux interactions physiques et/ou chimiques.

Le phénomène inverse, par lequel les molécules adsorbées sur une surface s'en détachent, notamment sous l'action de l'élévation de la température, ou de la baisse de pression est nommé désorption [25,26].

II.2 Type d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [27].

➤ Adsorption physique

Elle est caractérisée par des faibles forces d'interaction, la liaison adsorbat-adsorbant sont de type Van Der Waals ou pont hydrogène. La physisorption est un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre 10 Kcal par mole, il est réversible et favorisé par l'abaissement de température [28].

➤ Adsorption chimique

Ce type d'adsorption est caractérisé par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité. En effet, ce sont des liaisons de type covalent ou ionique semblables aux liaisons chimiques. L'énergie de processus est généralement comprise entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température [29,30].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorption sont regroupées dans le **Tableau 1** ci-après.

Tableau 1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une monocouche

II.3 Principaux facteurs influant sur l'adsorption

L'équilibre d'adsorption dépend de plusieurs paramètres, notamment:

- ❖ **Surface spécifique:** l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [31].
- ❖ **Nature de l'adsorbat:** moins une substance est soluble dans un solvant, mieux elle est adsorbée.
- ❖ **pH :** ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption.
- ❖ **Température:** l'adsorption physique est exothermique d'où, les résultats sont meilleurs à froid. Par contre, la chimie sorption est endothermique [32].

II.4 Isotherme d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée. Il s'agit de courbes qui représentent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la

concentration du soluté à l'équilibre du processus. La quantité de soluté adsorbée est calculée au moyen de l'équation suivante [33]:

$$q = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Où

- q : Quantité de soluté adsorbée par gramme d'adsorbant (mg/g ou mol/g) ;
- C_0 : Concentration initiale du soluté (mg/L ou mol/L) ;
- C_e : Concentration du soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/L ou mol/L) ;
- V : Volume de la solution (L) ;
- m : Masse de l'adsorbant (g).

II.4.1 Classification des isothermes d'adsorption

L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat- adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par Gille et coll. En quatre principales classes (Figure 2). Ces isothermes ont été réalisées assez précisément à divers mode de fixation.

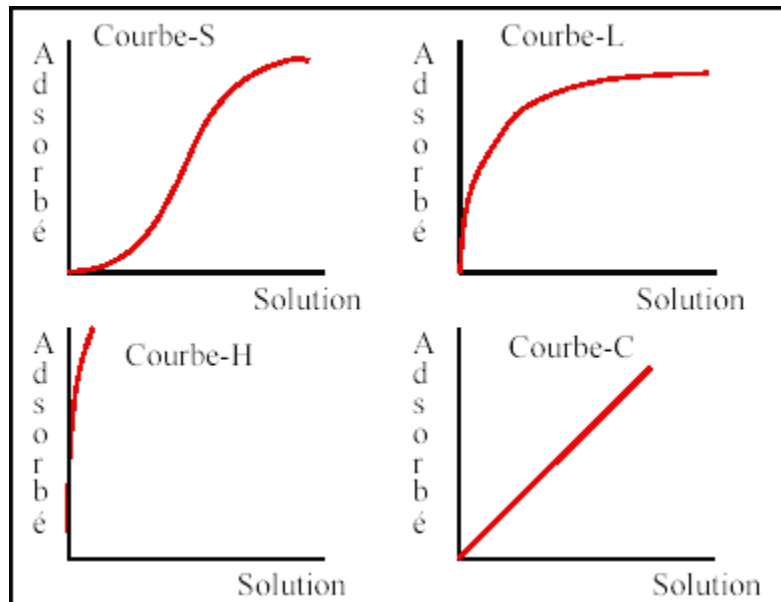


Figure 2 : Les quatre types d'isothermes [34,35].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèse [36]:

- ✓ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.

- ✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

Plusieurs auteurs, dont Gilles et coll. [34], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Les revues de C.Hinz [37] et, plus récemment, de G. Limousin [35] présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure 2):

- 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 ».

II.4.1.1 Isotherme d'adsorption de type L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [38].

II.4.1.2 Isotherme d'adsorption de type S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [38].

II.4.1.3 Isotherme d'adsorption de type H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [38].

II.4.1.4 Isotherme d'adsorption de type C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [38].

II.4.2 Modélisation d'adsorption

La modélisation mathématique (détermination des droites de corrélation et des paramètres) est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz ...) ou empirique (modèle de Freundlich), mais elle permet d'obtenir un certain nombre d'informations qualitatives et quantitatives comme le type d'interaction (mécanisme d'adsorption, mono ou multi couches, sites d'adsorption...), le phénomène de saturation (quantité maximale de polluant adsorbé, comportement des sites actifs...), ou encore la chaleur d'adsorption (données thermodynamiques) .

II.4.2.1 Modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane: il n'y a pas d'accumulation des molécules, les molécules sont continuellement dirigées vers la surface et un équilibre d'adsorption et de désorption des molécules se met en place. Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes:

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;

- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (2)$$

Avec: q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées), et b : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (2) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{b q_m} \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

II.4.2.2 Modèles de Freundlich (1906)

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides.

Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (4)$$

Où :

q_e : la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant.

C_e : concentration du soluté en solution à l'équilibre.

K (L/g) et n (sans dimension) étant deux constantes.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. Selon la valeur de $1/n$, différents les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue:

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C;
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S;

- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L;
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [39, 40].

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (4) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K et n.

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

II.4.3 Les modèles cinétiques d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière.

L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de matière en général entre deux phases, dans notre cas elle exprime que le flux d'adsorption est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée q à l'instant t et la quantité adsorbée à l'équilibre q_e .

Il existe plusieurs modèles cinétiques pour étudier le mécanisme d'adsorption, ceux qu'on a testés dans notre étude sont les suivants:

- **Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)**

Lagergren (1998) a proposé un modèle cinétique du pseudo premier ordre exprimée par la relation suivante [41] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303}\right) t \quad (6)$$

- **Modèle cinétique du pseudo second ordre**

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [42]:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (7)$$

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (8)$$

Avec,

q_e : quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_t : quantité d'adsorbant par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

k_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{min} / \text{mg}$)

t : temps de contact (min).

III. GENERALITES SUR LES COLORANTS

III.1 Introduction

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 700 nm) [43]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction d'une longueur d'onde. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorant sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration est principalement due à la présence de groupements organiques insaturés appelés chromophores.

Les colorants doivent pouvoir pénétrer dans la matière à colorer et s'y fixer durablement. Les radicaux chimiques (les auxochromes) fixent avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupements NH_2 , OH , COOH , SO_3H . L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur. Pour qu'un composé soit un colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores [44].

Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage, qui facilitent son utilisation.

Tableau 2: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [45]

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitro so ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxy ($-\text{OR}$)
Sulphure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupements donneurs d'électrons

III.2 Classification et groupements chromophoriques des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières: chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent.

III.2.1 Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [46].

✓ Les colorants azoïques

Sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Ces structures sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore Azo (-N=N-). Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [47, 48]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. La [Figure 3](#) donne un exemple de colorant azoïque.

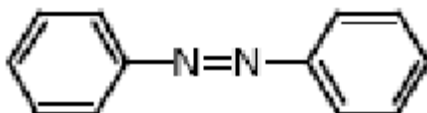


Figure 3 : Exemple de colorant Azoïque

Dans cette étude, nous exposerons les colorants utilisés dans le textile (les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau, et pigmentaires).

✓ Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [49]. La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sien du solvant.

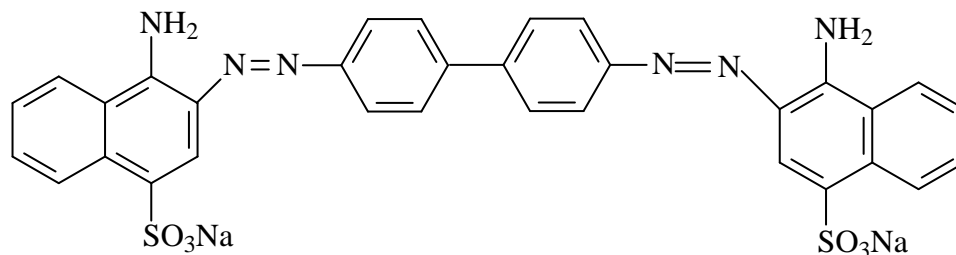


Figure 4 : Formule développée du rouge Congo

✓ Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [49]. (Un modèle de structure est représenté dans la (Figure 5).

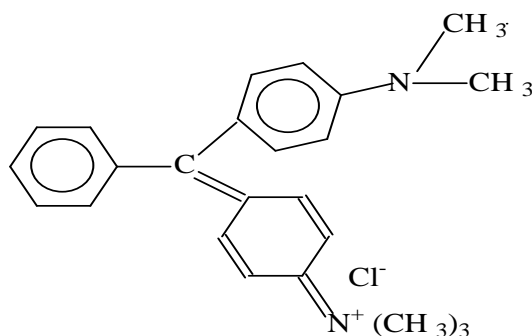


Figure 5: Vert basique

✓ Les colorants dispersés

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...).

✓ Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO₃Na); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés à la teinture des tissus de

doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [50]. La Figure 6 donne un exemple de colorant direct.

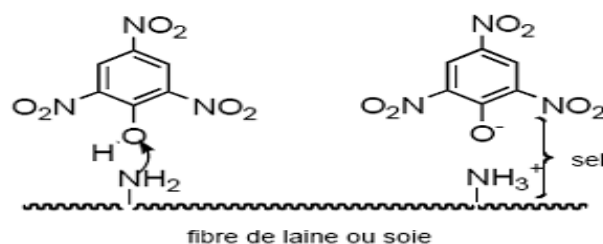


Figure 6: Colorant direct

✓ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

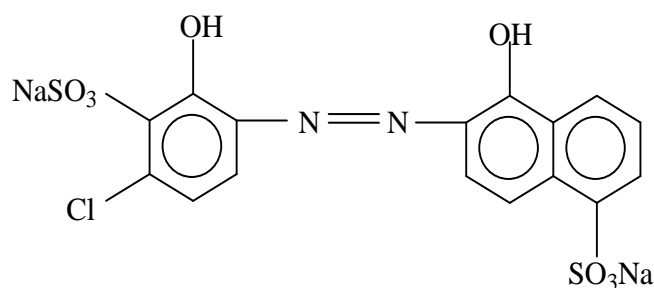


Figure 7: mordant bleue 9

✓ Colorants réactifs

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactifs(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH_2 et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [51]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium, etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [50].

Ces colorants ont les structures suivantes :

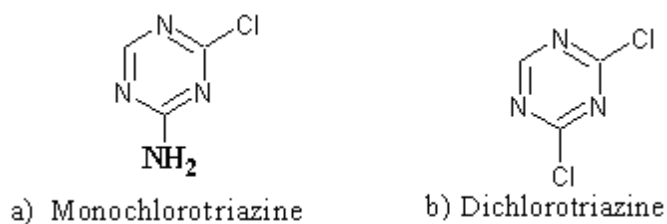


Figure 8 : les groupes réactifs du colorant réactif

✓ Les colorants pigmentaires

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau, très utilisés dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, ils ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles. Etant donné cette caractéristique, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres. On les trouve généralement soit, sous forme de produits minéraux (oxydes, sulfures, blanc de zinc) soit, sous forme de produits organiques. Un exemple de pigment synthétique est montré dans la (Figure 9).

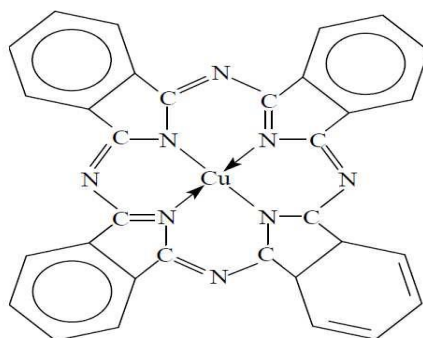


Figure 9 : Pigment synthétique

III.3 Présentation de l'Indigo Carmine

L'indigo Carmine est un colorant bleu naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes, c'est un indicateur de pH dont la couleur change pour des pH élevés, C'est aussi un indicateur du redox. Il permet de mieux détailler les anomalies du relief muqueux (ulcération, fissure, irrégularité de surface), et de marquer ainsi les marges d'une tumeur lorsque les limites en sont imprécises .Il est utilisé comme une teinture dans la formation de capsules, obstétrique et aidez pour détecter des fuites fluides amniotiques. Dans le cas d'inhalation c'est malfaisant à l'étendue respiratoire peut causer une irritation de la peau et les yeux [52].

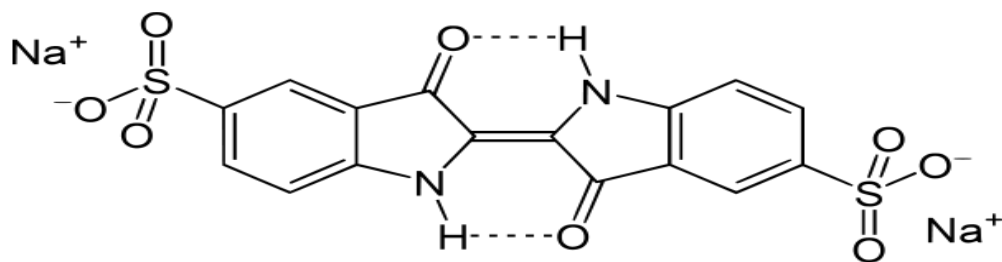


Figure 10 : Structure chimique de l'indigo carmine

Tableau 3: Propriétés physico-chimiques du l'indigo carmine [52]

<i>Nom</i>	<i>Indigo Carmin</i>
Appellation chimique	5,5'-indigosulfonate de disodium
Formule brute	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ O ₈ S ₂
Masse molaire	466,353 g/mol
Solubilité	10 g·L ⁻¹ dans l'eau à 25 °C très soluble dans l'éthanol
λ _{max}	608 nm

III.4 Toxicité des colorants

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxique pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatique s'accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [53] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit de mauvais goûts, prolifération, bactérienne, odeurs pestilentielle et colorations anormales, Willmott et coll.

[54] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. en dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

III.5 Procédés de traitement des colorants

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires, se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties : l'une physico-chimique caractérisée par l'ajout de réactifs chimiques (sulfate d'aluminium, chlorures ferriques,...) et l'autre biologique réalisée à l'aide des boues activées sous une aération suffisante [55,56].

La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation-floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité de colorants dans l'eau en plus de la mauvaise décantabilité des flocons formés [57].

Les procédés de traitement biologique sont peu efficaces dans le traitement des eaux polluées par des colorants à cause de la faible biodégradabilité des colorants. Cela est dû à leurs grandes molécules organiques très stables vis-à-vis des micro-organismes.

Les charbons actifs sont des adsorbants très utilisés à l'heure actuelle pour le traitement de l'eau avant rejet dans le milieu naturel.

L'adsorption sur charbon actif est efficace pour les colorants acides [58,59], mais moins bons pour les autres (colorants dispersifs). Par ailleurs, ce procédé exige un surdosage de charbon actif, produit cher et non régénérable à cause de la perte de la qualité adsorbante. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés. Ils incluent la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du coût financier [60,61].

IV. LES TENSIOACTIFS

IV.1 Définition

Les tensioactifs (que l'on appelle aussi agents de surface, le terme anglais étant surfactants) sont des substances solubles dans l'eau et ayant des propriétés spécifiques: détergente, mouillante, et solubilisante, etc...., grâce à leur structure. Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente, l'une est hydrophile

(affinité pour l'eau) et l'autre lipophile (affinité pour les graisses); de telles substances sont dites amphiphiles [62]. La Figure 11 représente un schéma simplifié d'un tensioactif.

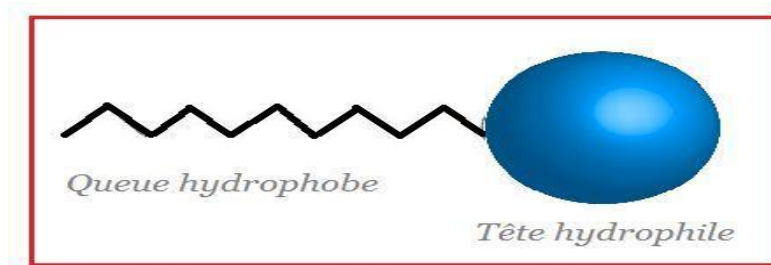


Figure 11 : Schéma simplifié d'un tensioactif

IV.2 Classification des tensioactifs

Il existe différentes classifications possibles des tensioactifs. Ils peuvent être classés en fonction de la nature de leur tête polaire (non ionique, anionique, cationique ou amphotère):

IV.2.1 Les tensioactifs non ioniques

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [63]. Leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile.

IV.2.2 Les tensioactifs anioniques (tête hydrophile chargée négativement)

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels s'ionisant en phase aqueuse pour donner des ions chargés négativement. Ces composés peuvent être subdivisés en trois principaux groupes [64]:

- les savons dont la partie hydrophile est un sel de sodium ou de potassium d'un acide carboxylique.
- les composés sulfonés de formule générale $\text{RSO}_3^-\text{Na}^+$ qui constituent la première matière tensioactive la plus utilisée dans les formulations détergentes.
- les composés sulfatés proviennent de la sulfatation d'un alcool. Ils ont un pouvoir moussant très élevé mis à profit dans la préparation des shampoings et des bains moussants.

IV.2.3 Les tensioactifs cationiques (tête hydrophile chargée positivement)

Ces composés possèdent un ou plusieurs groupements s'ionisant en solution aqueuse pour donner des ions tensioactifs chargés positivement. Les plus répandus sont les dérivés des amines quaternaires aliphatiques.

Le tensioactif que nous avons utilisé dans notre réalisation est le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium : $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ noté (HDTMA⁺ Br⁻). Il se présente sous forme de poudre, de couleur blanche, il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'acétone et insoluble dans l'éther. Le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium est un produit stable dans les conditions normales, sa masse molaire est de 346,5 g/mole et son point de fusion est 243°C.

L'utilisation du Bromure d'hexadécyltriméthylammonium est liée à ses propriétés tensioactives comme assouplissant des fibres synthétiques, coton, laine et fibre cellulosiques ou additif adoucissant pour produit capillaires de l'industrie cosmétique.

Le Bromure d'hexadécyltriméthylammonium est très utilisé dans l'intercalation des montmorillonites [65,66].

IV.2.4 Les tensioactifs amphotères (tête hydrophile chargée à la fois positivement et négativement)

La recherche de nouveaux produits a naturellement conduit le chimiste à associer les charges anioniques et cationiques dans une seule et même espèce chimique appelé « zwitterionique ». Selon le pH, elles peuvent libérer un ion positif ou négatif. Les tensioactifs amphotères ont une balance hydrophile-lipophile (HLB) élevée. Ils sont donc utilisés comme détergents. Ils présentent un caractère moins agressif que les tensioactifs anioniques et sont recommandés pour les peaux fragiles. Les dérivés de la bétaine et les phospholipides sont les tensioactifs zwitterioniques les plus rencontrés.

IV.3 Propriétés des tensioactifs

Les tensioactifs sont influencés par plusieurs facteurs, d'une part la nature des molécules, d'autre part la formulation globale dans laquelle se trouve le tensioactif, et enfin la température.

IV.3.1 Propriétés superficielles

Présents à faibles doses dans l'eau, les tensioactifs sont adsorbés positivement à l'interface eau/air et abaissent fortement la tension de surface.

IV.3.2 Propriétés micellaires

A faible concentration ($<1\text{mg.L}^{-1}$), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche monomoléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles. On distingue différents types de micelles : Les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité et de la solubilisation [67].

V. METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

V.1 Introduction

Depuis une vingtaine d'années, les statistiques ont évolué dans différentes directions, parmi lesquelles l'analyse de données et les plans d'expériences. Ces méthodes d'analyses permettent d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire les influences des paramètres mis en jeu, de manière qualitative. Par exemple, tel paramètre sera fortement ou pas influent sur une réponse d'un système.

La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée appelée « plans d'expériences ». L'expérimentation ne peut pas être quelconque: elle doit fournir l'information désirée. Cette démarche expérimentale va aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses, à mieux comprendre les phénomènes étudiés et à solutionner les problèmes. Le succès de cette méthodologie est en partie lié aux besoins de compétitivité des entreprises mais aussi, à une envie de changer la manière de faire des expérimentations.

Les plans d'expériences présentent beaucoup d'avantages; comme la possibilité d'utiliser un grand nombre de facteurs, évaluer des représentations graphiques des réponses obtenues à la sortie en fonction des paramètres d'entrée et d'utiliser un modèle mathématique répondant aux objectifs à atteindre suivant le besoin [68-70].

V.2 Choix de la stratégie expérimentale

La méthodologie des plans d'expériences consiste à fabriquer un modèle approximatif qui apportera des éléments d'informations à l'expérimentateur encore appelé «modèle empirique». Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très abordés: les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- ✓ **Les plans de criblage [71]** permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle.
- ✓ **Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses** permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

V.3 Choix de la matrice d'expériences

Pour chacune des deux grandes orientations (criblage et optimisation), il existe un choix important de matrices d'expériences. Ces objets mathématiques codés permettent, après un recodage, d'obtenir un plan d'expérimentation à réaliser. Les matrices des plans d'expériences sont des outils qui servent à définir et optimiser le nombre d'expériences requis pour faire un plan d'expérience. Elles contiennent des valeurs codées, issues des valeurs réelles, et qui représentent les différents niveaux de facteurs, mis en jeu dans l'étude.

- **Matrice de Box- Behnken**

Le plan de Box Behnken pour trois facteurs est construits sur un cube, les suivants, qui prennent en compte plus de trois facteurs, sont construits sur des hypercubes à 4 et 5 dimensions. Lorsque les dimensions dépassent trois, nous parlerons de n cube, n étant le nombre de dimensions. Par exemple l'hypercube à 4 dimensions sera un 4-cube et l'hypercube à cinq dimensions sera un 5-cube. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube de l'hypercube mais aux milieux des arêtes, au centre des faces (carrées) ou au centre des cubes. Cette disposition a pour conséquence de placer tous les points expérimentaux à égale distance du centre du domaine d'étude, donc sur une sphère dans un espace à trois dimensions et sur une hyper sphère lorsqu'il y en a plus de trois. On ajoute des points au centre du domaine d'étude pour réduire l'erreur de prévision en ce point [72].

- **Plan de Box-Behnken pour trois facteurs**

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (**Figure 12**). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc: 12 + 3 essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toutefois les trois essais supplémentaires sont utilisés pour l'analyse statistique [73,74].

Les points situés au centre d'une arête ont pour coordonnées ; 0 ; ±1 ; ±1. La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan 2²) et les coordonnées correspondantes du troisième facteur valent zéro.

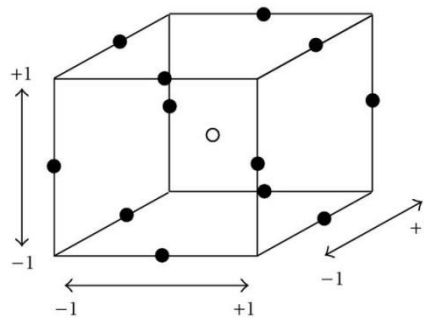


Figure 12 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Pour savoir si le modèle explique bien l'ensemble des résultats en calculant le Coefficient de détermination R^2 tel que :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (9)$$

Avec

\hat{y}_i : Réponse calculée, y_i : Réponse mesurée et \bar{y} : Réponse moyenne

Ce coefficient R^2 est aussi appelé coefficient de détermination. Plus R^2 sera grand, meilleur sera le modèle (les réponses calculées seront fortement corrélées avec les réponses expérimentales). Cependant, si le nombre d'expériences est égal au nombre d'inconnus du système, le coefficient R^2 sera toujours égal à 1. C'est pour éviter cela que le coefficient de détermination ajusté (R_a^2) a été introduit. Le R_a^2 ajusté est défini comme la différence à 1 du

rapport entre le carré moyen des écarts des résidus et le carré moyen des écarts expérimentaux. [75]

$$R_a^2 = 1 - \frac{N-1}{N-1} (1 - R^2) \quad (10)$$

Avec :

N : le nombre d'essais et L le nombre de coefficients

V.4 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme « variable » on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 13). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$. [76]

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé **l'espace expérimental** (Figure 14).

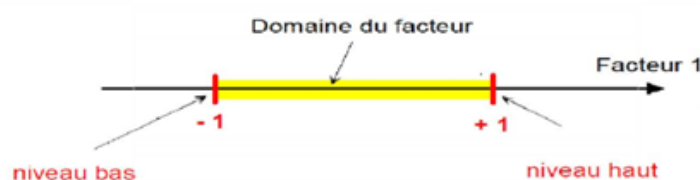


Figure 13 : Le domaine de variation du facteur

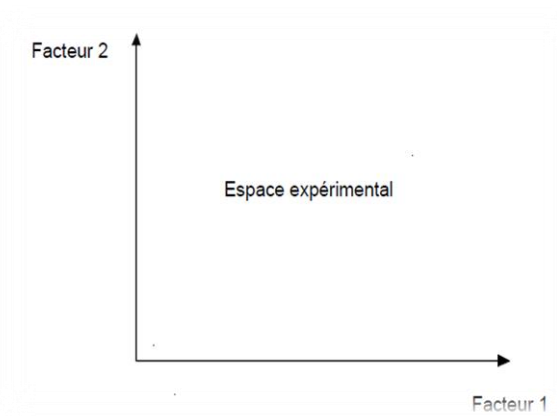


Figure 14: l'espace expérimental

V.5 Notion de surface de réponse

Les niveaux X_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et Y est valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse. (Figure15)

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [76].

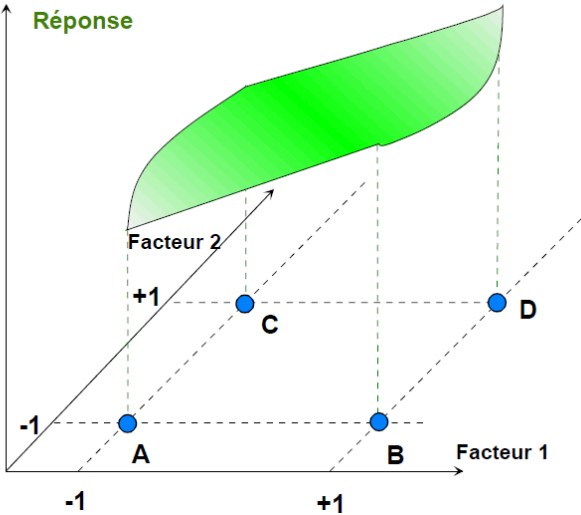


Figure 15: la surface de réponse.

Chapitre II

Etude expérimentale

Dans Cette partie, il sera détaillé le protocole d'analyse suivi pour la préparation et la caractérisation des échantillons argileux. L'application de l'élimination d'un colorant anionique (l'Indigo Carmine) a été examinée. Les méthodes d'analyses utilisées et l'ensemble des expériences effectuées ont été aussi détaillés.

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.1 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de fourier (FTIR-8300CE).
- Spectrophotomètre de fluorescence X Type OXFORD MDX 1000,
- Analyse thermogravimétrique (ATG) type Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyzer.
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetique stirrer).
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre Type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20.

I.2 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont représentées dans le Tableau suivant :

Tableau 4 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Bentonite	-	ENOF	-
Indigo Carmine	C ₁₆ H ₈ Na ₂ O ₈ S ₂	ANALAR	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Hean	100
Bromure del'Hexadecyltriméthyl ammonium (HDTMA)	C ₁₉ H ₄₂ Br N	Biochem	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean	35
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Biochem	30
Nitrate d'argent	AgNO ₃	Riedel-de Hean	100

II. PREPARATION DE LA BENTONITE PURIFIEE

II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée sur le site dénommé Roussel du gisement de Hammam Boughrara. Ce gisement est situé à 25Km au nord de Maghnia et ses réserves actuelles d'argile sont estimées à 8,2 millions de tonnes. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF).

II.1.2 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite,..), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres [77].

a) Préparation des échantillons d'argile

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanc grisâtre, faible par temps sec et bourgeonnant en gonflant par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,2 μm .

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des impuretés qui doivent être éliminées. La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm , la séparation se fait généralement par sédimentations successives à partir d'une suspension d'argile dispersée.

L'argile brute, de masse égale à 250g, est délayée dans quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageant est filtrée par centrifugeuse à 3000tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké. Ce matériau est désigné par la suite par la bentonite brute (B).

c) Lavage avec HCl

60 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) sont immergés dans 250 ml de HCl 0,1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée.

d) Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans le mélange et dans 500 ml de H_2O_2 sous agitation magnétique pendant 24 heures (250tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

e) Saturation avec NaCl

L'argile récupérée après lavage à H_2O_2 est dispersée dans 250ml d'une solution de NaCl (0.5N), mis sous agitation magnétique (250 tr/min) et portés à 70°C durant 4 heures. Le mélange est filtré par centrifugation à 3000 tr/min. l'opération est répétée trois fois pour atteindre la saturation. L'argile sodique ainsi préparée est lavée à l'eau distillée jusqu'à disparition des chlorures, testés par nitrates d'argent AgNO_3 , elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Cette argile est désignée par la suite par la bentonite sodique (B-Na).

III. PREPARATION DE LA BENTONITE INTERCALEE

Les échantillons argileux intercalées ou modifiées par le tensioactif, sont obtenus en dispersant des masses de 25g de la bentonite sodée (B-Na) dans des solutions de 500ml contenant le surfactant HDTMA à des masses équivalent à 50%, 100% et 200% de la capacité d'échange cationique (CEC). Les solutions sont agitées pendant 24h à température ambiante (20°C). Les échantillons argileux modifiés sont récupérés par centrifugation, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée (test négatif des ions bromures avec AgNO_3) et séchés à 60°C pendant 48 h.

Les matériaux obtenus sont désignés par la suite par les bentonites intercalés ou modifiés (B-HDTMA50, B-HDTMA100 et B-HDTMA200).

Remarque : La capacité d'échange cationique de la bentonite sodique est de 93 meq/100 g [78].

L'organigramme ci-dessous représente la préparation des différents échantillons argileux.

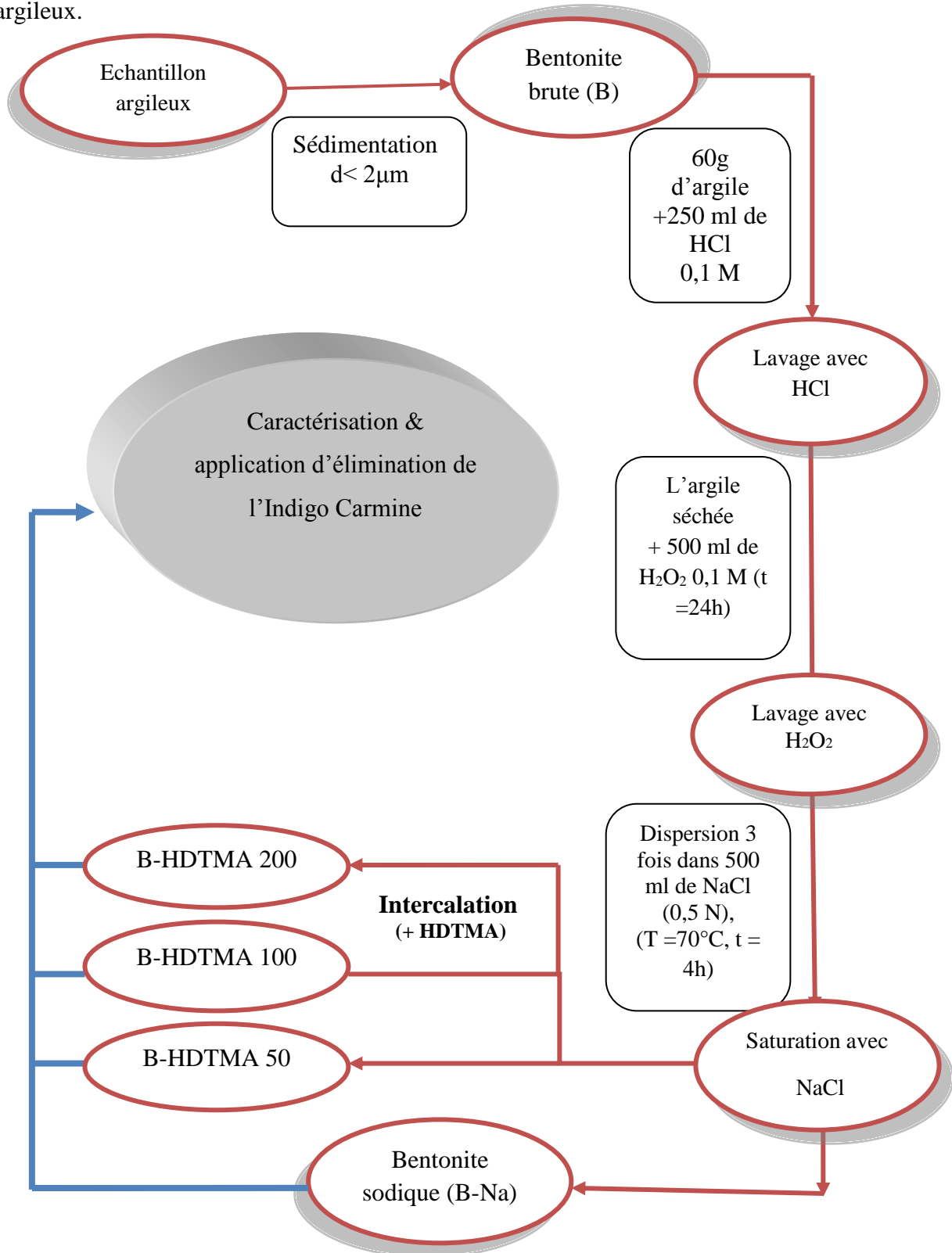


Figure 16 : Organigramme pour la préparation des différents échantillons argileux

IV. CARACTERISATIONS

Plusieurs techniques expérimentales telles que la spectroscopie Infra-Rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique ont été utilisées pour caractériser les bentonites préparées.

IV.1 Analyse chimique

Les analyses chimiques sont effectuées par spectroscopie de fluorescence X en utilisant l'appareil de laboratoire de la cimenterie de SAIDA. Cette technique est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les électrons des couches profondes des atomes.

IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une autre moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. L'échantillon de la bentonite est analysé à l'état solide sous forme de pastille fine.

IV.3 Analyse thermogravimétrique(ATG)

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimetric analyzer. Les bentonites que nous avons préparées ont été soumises à une rampe de température de 40°C à 800°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/min

V. ETUDE DE L'ADSORPTION DE L'INDIGO CARMINE PAR LES BENTONITES PREPAREES

V.1 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25 ml de la solution aqueuse du colorant et une masse bien déterminé de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

V.2 Procédure de dosage

V.2.1 Détermination de λ_{max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Une concentration de 20 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

V.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [2 à 50 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

V.3 Etude paramétrique de l'adsorption

Afin de déterminer les meilleures conditions de sorption du colorant par les différents adsorbants, notre étude a porté sur la variation des paramètres telle que : le temps d'agitation, le rapport solide/liquide, la température et la concentration initiale du colorant.

V.3.1 Etude cinétique

a) Effet de temps d'agitation

Une étude cinétique comparative a été réalisée avec les différents types d'argile (B-Na, B-HDTMA 50, B-HDTMA 100 et B-HDTMA 200).

Les expériences sont réalisées avec un rapport solide/solution constant (1g/L), la concentration initiale du colorant C_0 est fixée à 50 mg/L ($T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_i = 6.6$). Les mélanges obtenus sont agités avec une vitesse de 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

b) Effet du temps d'agitation et la température

Les expériences sont réalisées dans des Erlenmeyer de 50 ml à différentes températures 20, 40 et 60 °C. Une masse de 0.025g de la bentonite modifiée (B-HDTMA 100) est ajoutée à 25 ml de la solution ($m/v = 1\text{g/L}$) contenant le colorant ($C_0 = 50\text{mg/L}$, $\text{pH}_i = 6.6$). Les mélanges obtenus sont agités avec une vitesse de 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

c) Effet du temps d'agitation et le rapport solide /liquide (m/v)

Les expériences des réactions sont suivies à (20 °C) pour une concentration initiale constante du colorant ($C_0 = 50\text{mg/L}$, $\text{pH}_i = 6.6$) et pour des rapports (m/v) variables de la bentonite modifiée (B-HDTMA 100) compris entre 0.1 et 1 g/L. Les échantillons de chaque expérience ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

d) Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant

Les cinétiques d'adsorption du colorant par l'adsorbant (B-HDTMA 100) sont suivies à (20 °C) pour un rapport m/v constant égale 1g/L et des solutions d'adsorbant à des concentrations variables (20, 50, 100 et 500mg/L). Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

V.3.2 Effet du rapport solide/solution (m/v) sur l'élimination du colorant (au temps d'équilibre)

Les expériences des réactions sont réalisées à une température ambiante (20°C) pour une concentration constante de colorant (50 mg/L) et des masses variables de l'adsorbant compris entre 0.1 et 2g/L. Le temps d'agitation a été fixé à 120 min.

Cette étude a été réalisée avec deux échantillons argileux : B-Na et B-HDTMA 100.

V.3.3 Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'isotherme d'adsorption du colorant par l'argile intercalée (B-HDTMA 100), des solutions de colorant à différentes concentrations initiales (20 à 500 mg/L) ont été mises en contact avec l'adsorbant ($m/v = 1\text{g/L}$, $\text{pH}_i = 6.6$, $T = 20^\circ\text{C}$). Le temps d'agitation a été fixé à 120 min.

V.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Carmin d'indigo par l'organobentonite (B-HDMTA100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du colorant, par le procédé d'extraction liquide- solide est réalisée par l'étude des plans factoriels. Ceci a eu lieu en fonction des résultats préliminaires de l'adsorption. Le rendement d'élimination du Carmine d'indigo est pris comme réponse.

Les paramètres étudiés sont : la température T, le rapport m/v et la concentration initiale du colorant C₀. Les domaines étudiés sont reportés dans le tableau suivant.

Tableau 5 : Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation.

Facteurs	Niveaux		
	Valeur minimum (-1)	Valeur moyenne (0)	Valeur maximum (+1)
T (°C)	20	40	60
m/v (g/L)	0,1	0,55	1
C ₀ (mg/L)	50	275	500

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel **Statgraphics**. Le nombre d'expériences a été optimisé par la matrice de **Box-Behnken** afin de vérifier l'interaction entre les principaux paramètres de fonctionnement et leur influence sur le procédé d'élimination du colorant.

V.5 Evaluation

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption q_t (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R (\%) = \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) 100 \quad (11)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (12)$$

Où

q_t : La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant,

C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g).

Chapitre III

Résultats et interprétation

Cette partie contient les principaux résultats de la caractérisation des différents échantillons argileux préparés ainsi que l'étude de leurs efficacités d'adsorption du colorant Indigo Carmine.

I. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX

I.1 Analyse chimique

Les résultats de l'analyse chimique de la bentonite brute et sodique sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 06 : Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et sodique

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
B (% massique)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
B-Na (% massique)	68,80	15,70	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

On remarque que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO₂/Al₂O₃ sont égales à 4,62 et 4,38. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5 [79]. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium après le lavage par NaCl.

I.2 Analyse par IR

Nous reproduisons par la **Figure 17** le spectre IR des échantillons argileux. Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse sont des bandes correspondent aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H où (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH. La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. Le spectre enregistré des bentonites présentent une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm⁻¹.

On constate aussi l'apparition des bandes provenant du tensioactif pour les argiles modifiées. La plage du nombre d'onde 2849-2914 cm⁻¹, permet d'enregistrer les bandes

d'absorption des vibrations d'élongation des liaisons C-H dans un environnement CH₂ ou CH₃, les vibrations de déformation de la liaison C-H à 1475 cm⁻¹. La vibration de la liaison C-N apparaît à 1060 cm⁻¹. On observe aussi que l'intensité des bandes des liaisons C-H pour les argiles modifiées augmente avec l'augmentation de la quantité du surfactant.

Le tableau suivant résume les bandes caractéristiques des bentonites.

Tableau 07 : Bandes caractéristiques du Bentonite sodique et Bentonite modifiée

Attributions	Bentonite, cm ⁻¹	Organo-bentonite, cm ⁻¹
O-H allongement	1600-1700	1600-1700
Si-O allongement	900-1200	900-1200
C-H élongation	-	2849-2914
C-H déformation	-	1475
C-N	-	1060

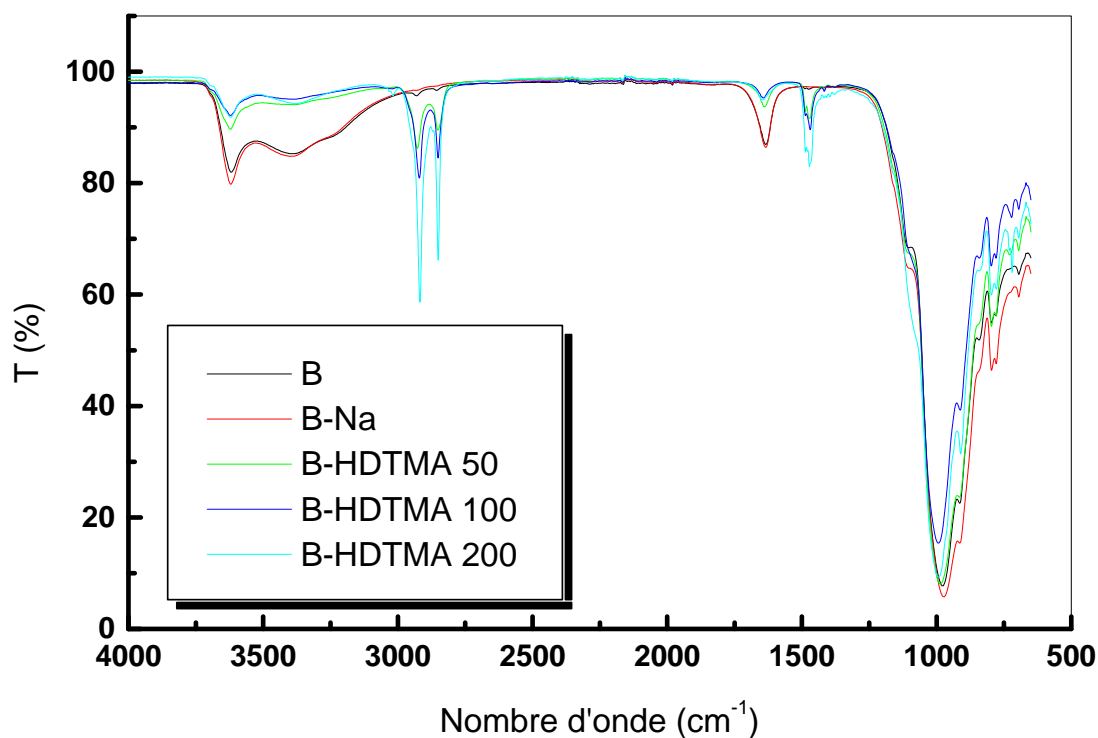


Figure 17: Spectre IR des échantillons argileux

1.3 Analyse par ATG

La **Figure 18** représente l'ATG des échantillons argileux. Les courbes montrent clairement les pertes en masse due à la présence de la matière organique dans les bentonites modifiées par le surfactant. La perte en poids est aussi proportionnelle au pourcentage du surfactant.

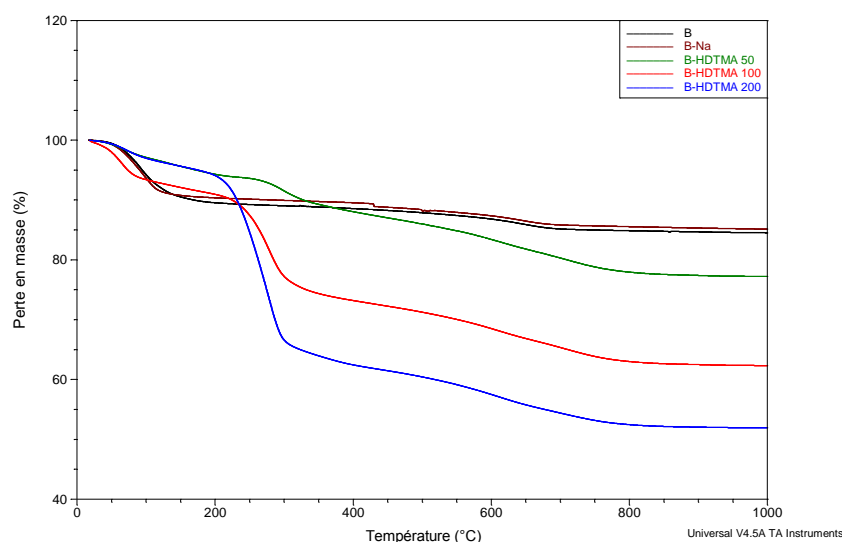


Figure 18: ATG des échantillons argileux

Tableau 08 : Perte de masse dans différents intervalles de température

Echantillon	Perte de Masse (%)			
	< 200°C	200-350	350-550	550-800
B	10,4	-	-	5,5
B-Na	9,2	-	-	2,2
B-HDTMA 50	5,7	5,0	4,4	6,9
B-HDTMA 100	9,0	16,5	4,3	6,9
B-HDTMA 200	5,8	30,1	4,8	6,7

Le Tableau ci-dessus montre une comparaison entre la perte de masse des échantillons argileux en fonction de la température. Pour les argiles brute et sodique, on remarque respectivement des pertes de poids de 10,4 et 9,2 % pour des température inférieure à 200 °C et des pertes de 5,5 et 2,5 dans le domaine de température compris entre 550-800 °C. La

première perte est due à l'évaporation de l'eau d'adsorption des couches intercalaires de la bentonite. La deuxième est due au départ de l'eau de constitution de la structure de la bentonite (OH des couches octaédriques).

Dans les courbes ATG des bentonites modifiées par le sel d'ammonium, les pertes en poids due à la présence du produit dans la bentonite sont bien présentés à des intervalles différents de température.

La décomposition de l'agent tensio-actif cationique se produit dans la gamme de température 200-550 °C. La perte en masse entre 200 et 350 °C est attribuée à la décomposition de l'agent tensio-actif cationique adsorbé sur la surface externe de l'argile. La perte en masse entre 350 et 550 °C est attribuée à la décomposition de l'agent tensio-actif cationique intercalé dans les couches d'argile.

A des températures inférieures à 200°C, l'eau de désorption dans la surface des bentonites modifiées est plus petite par rapport à celle observée pour les bentonites brutes et sodiques, cela est dû à l'atmosphère organique des couches intercalaires de la bentonite suite au traitement par le surfactant.

La perte au poids observé entre 200 à 350°C, pour les argiles modifiées organiquement, suit l'ordre suivant : B-HDTMA200 > B-HDTMA100 > B-HDTMA50. Ce ci est dû essentiellement à la quantité différente du sel d'ammonium adsorbée sur la surface externe de l'argile.

II. ETUDE DE LA SORPTION DU L'INDIGO CARMINE PAR LES DIFFERENTS ADSORBANTS

Les résultats de l'adsorption du colorant IC sur les différents échantillons argileux ont été présentés dans cette partie. Nous avons effectués successivement une :

- ✓ Etude cinétique à température ambiante (20°C) pour les différents matériaux préparés. (B-Na, BHDTMA 50, B-HDTMA 100 et B-HDTMA 200).
- ✓ Etude cinétique de l'adsorption du colorant par l'échantillon B-HDTMA 100, en variant différentes paramètres telle que : la température, la concentration initiale du colorant et le rapport solide/solution.
- ✓ Effet du rapport solide/solution sur l'efficacité d'élimination du colorant par deux matériaux (B-Na et BHDTMA 100)
- ✓ Isotherme d'adsorption.

- ✓ Optimisation du procédé d'élimination du colorant par le B-HDTMA 100 en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

➤ Principe de la colorimétrie

La colorimétrie consiste à faire passer un flux de la lumière monochromatique de longueur d'onde λ et d'intensité I_0 à travers une solution à analyser et mesurer l'intensité I transmise à la sortie de la solution. Cette intensité dépend essentiellement de la concentration de la solution étudiée ou de la solution absorbante et de l'épaisseur de la cuve.

Cette dépendance est exprimée par la loi de Beer-Lambert donnée par la relation suivante :

$$A = \text{Log} (I_0/I) = \epsilon l c \quad (13)$$

- A : absorbance ou densité optique
- I_0 : intensité du faisceau incident
- I : intensité du faisceau émergent de la solution
- ϵ : coefficient d'extinction molaire
- l : longueur de parcours optique

➤ Détermination de λ_{max} de notre colorant IC

Une concentration de 20 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant.

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 610 nm, cette dernière est celui de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

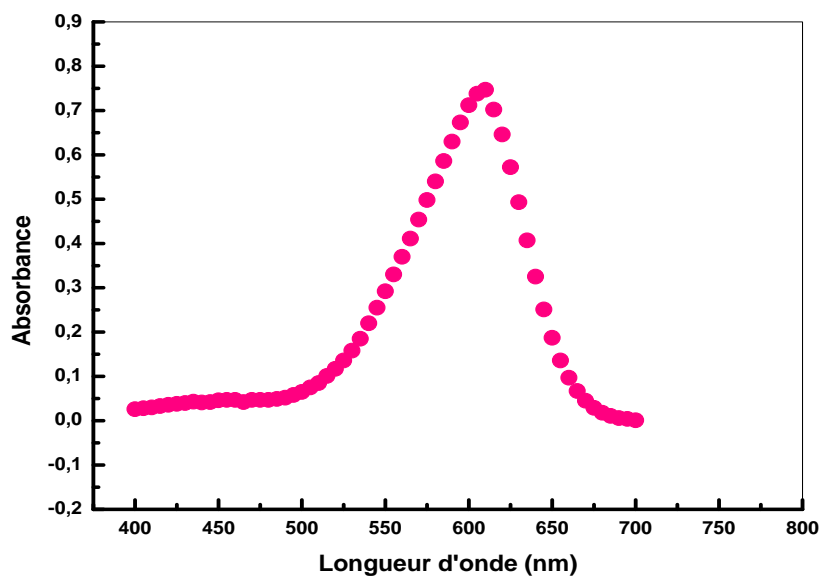


Figure 19 : Détermination de λ_{max} du colorant

➤ Courbe d'étalonnage

Pour effectués la courbe d'étalonnage, nous avons préparé par dilution des solutions filles de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 1 g/L.

Tableau 09 : Etalonnage de colorant (IC)

C (mg/L)	0	2	4	10	20	50
A	0,000	0,079	0,146	0,395	0,761	1,795

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage de l'Indigo Carmine est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation : $Y = 0,0363 X$.

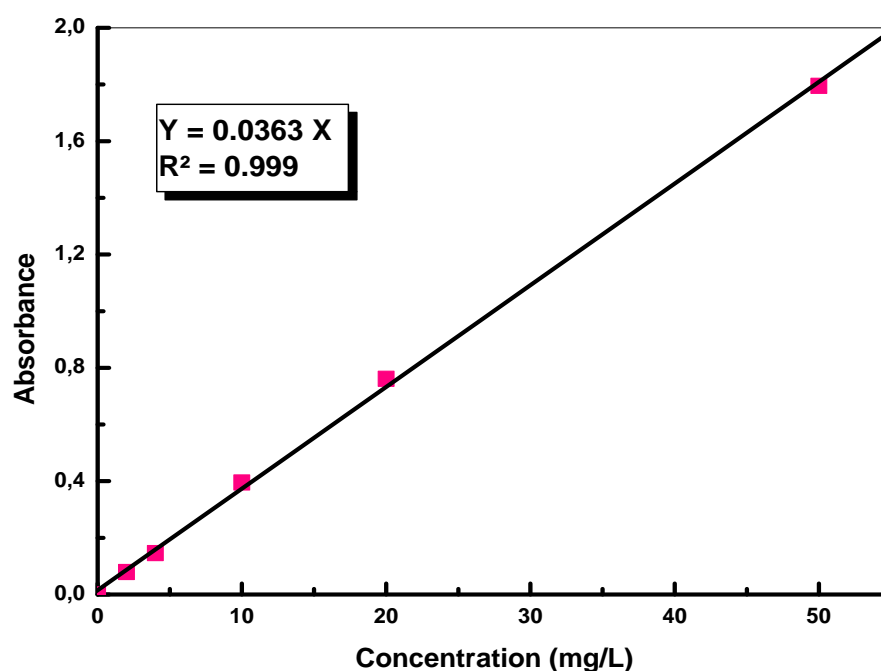


Figure 20 : Courbe d'étalonnage

II.2 Etude cinétique

➤ Effet du temps d'agitation

Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisés pour les différents adsorbants à 20°C à des temps allant de 1 à 180 min. Les résultats obtenus sont représentés sur la [Figure 21](#).

Les courbes de la cinétique d'adsorption du colorant par les différents matériaux argileux, montrent que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation du temps pour se stabilise après un duré d'agitation de 120 min avec les bentonites modifiés et après 60 min avec la bentonite sodique.

L'argile sodique a des faibles rendements d'adsorption par apport aux argiles intercalées. A cause de la charge négative de la surface de la bentonite et le colorant est anionique. Donc, la fixation du colorant sur la surface des bentonites n'est pas possible et la rétention du colorant se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire.

L'argile B-HDTMA 100, présente une grande capacité d'adsorption, dès la première minute un rendement de 71,30 a été observé et se stabilise à partir de 60 min. Après la

stabilisation une légère diminution à un temps de 180 min qui est due probablement au phénomène de la désorption.

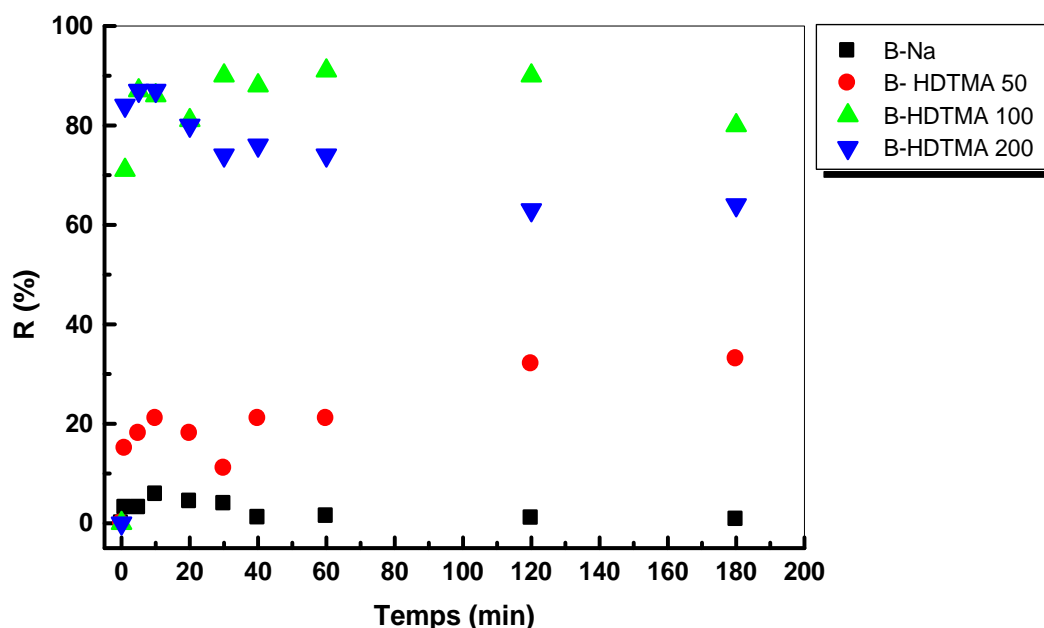


Figure 21: Cinétique d'adsorption du colorant sur les matériaux argileux $m/v = 1g/L$; $pHi=6,7$;
 $C_0 = 50 mg/L$; $T=20 ^\circ C$

La quantité de colorant éliminée à l'équilibre a augmenté dans l'ordre suivant: B-Na < B-HDTMA200 < B-HDTMA50 < B-HDTMA100. On observe que les quantités adsorbées de colorant ne sont pas proportionnelles aux taux de tensioactifs intercalés dans la bentonite. Cela s'explique par le fait que l'interaction entre l'Indigo Carmine et l'adsorbant a été fortement influencée par l'interaction des feuilles de silicalumina dans la montmorillonite malgré les sites hydrophobes créés par l'HDTMA intercalé. Dans le cas de B-HDTMA100, lorsque la quantité d'agent tensioactif intercalé égale à 100% de la valeur de la CEC, il y a eu une augmentation intense de l'interaction entre la surface de la bentonite et le cation ammonium, ce qui a permis de fixer une forte quantité de l'Indigo Carmine. D'autre part, lorsque HDTMA a été ajouté en excès, le rôle des chaînes alkyle sur la surface de l'argile est dominant et les interactions entre les chaînes hydrocarbonées du tensioactif étaient relativement fortes. Par conséquent, l'interaction de l'adsorbant avec la surface adsorbante a été affectée et devient très faible. Cependant, lors de l'addition supplémentaire d'agent tensioactif, la contribution des chaînes hydrocarbonées sur la surface n'est pas significative vis-à-vis de la structure poreuse de la montmorillonite [80]. Ceci a été déduit par la capacité d'adsorption de B-HDTMA200 qui était inférieure par rapport à B-HDTMA50 et B-HDTMA100. Ce résultat

est similaire à celui trouvé par d'autres auteurs, a porté sur le comportement de la bentonite modifiée au bromure d'hexadécyltriméthylammonium vers les espèces d'uranium [81] et dans l'adsorption d'aniline sur des bisorganismes organiques de bentonite modifiés par bis-pyridinium [82]. Ces auteurs ont indiqué que la diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du chargement de tensioactifs cationiques est due à un encombrement stérique causé par la densité d'emballage des tensioactifs.

La **Figure 22**, nous montre une présentation graphique comparative de l'efficacité d'adsorption entre les différents adsorbants.

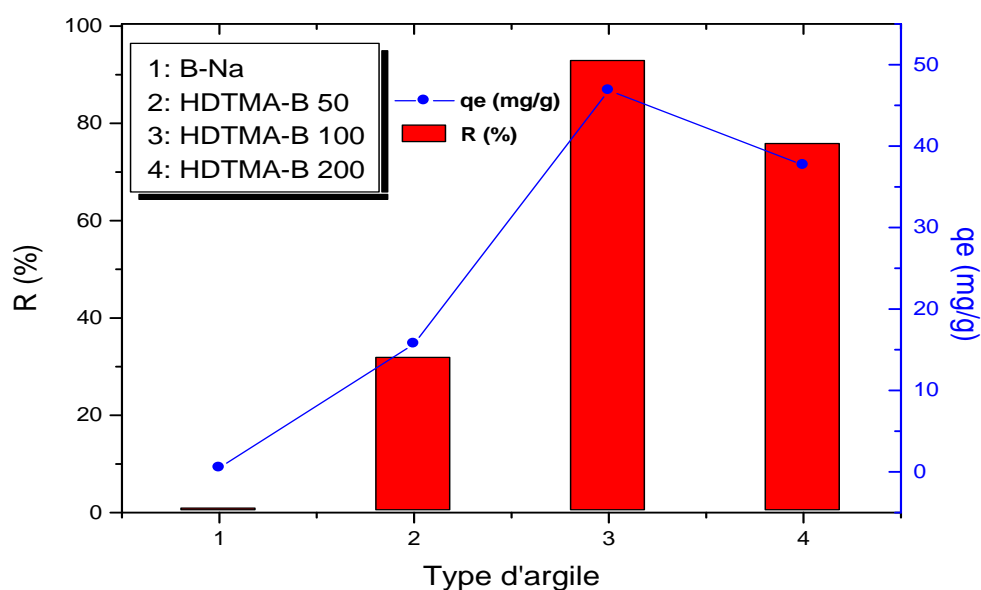


Figure 22: Présentation graphique comparative entre les différents adsorbants

Les résultats de **la Figure 22 et le Tableau 10**, confirment bien que l'utilisation des bentonites modifiées par le sel d'ammonium dans l'adsorption du colorant Indigo Carmine est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique.

Pour les bentonites modifiées, l'efficacité d'adsorption suit l'ordre croissant suivant :

B-HDTMA 100 > B-HDTMA 200 > B-HDTMA 50

Tableau 10 : Résultats des rendements et des capacités d'adsorption au temps d'équilibre pour les différentes argiles

Type d'adsorbant	R (%)	q _e (mg/g)
B-Na	1,36	0,68
B-HDTMA 50	32,22	15,71
B-HDTMA 100	90,75	46,84
B-HDTMA 200	63,30	30,86

➤ Modalisation de la cinétique d'adsorption de l'Indigo Carmine

Pour modaliser la cinétique de sorption du colorant par les différents matériaux, on a utilisé les lois cinétiques du premier et du pseudo seconde ordre (voir Eq 06 & 07).

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption (k_1 et k_2), les valeurs des vitesses initiales (h), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont groupées dans le **Tableau 11**. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant pour les deux modèles sont déterminées graphiquement. Pour chaque adsorbant, nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues (**Figures 23 & 24**).

D'après les résultats obtenus indiqués sur le **Tableau 11**, nous remarquons que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de cinétique d'adsorption du colorant et qui représente un bon coefficient de corrélation (R^2). De même et d'après le **Tableau 12**, on remarque que les valeurs de q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proche à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

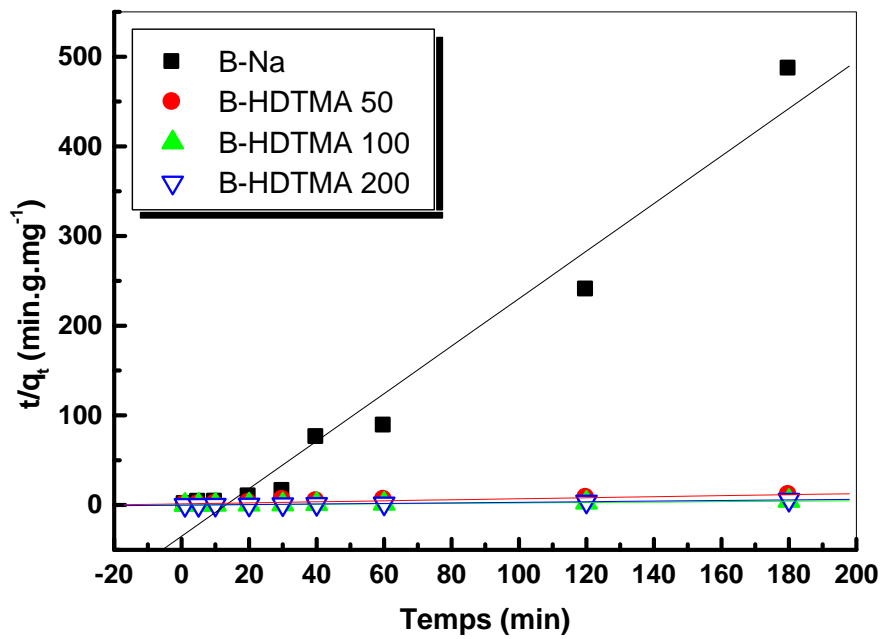


Figure 23: Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'Indigo Carmine par les différents adsorbants.

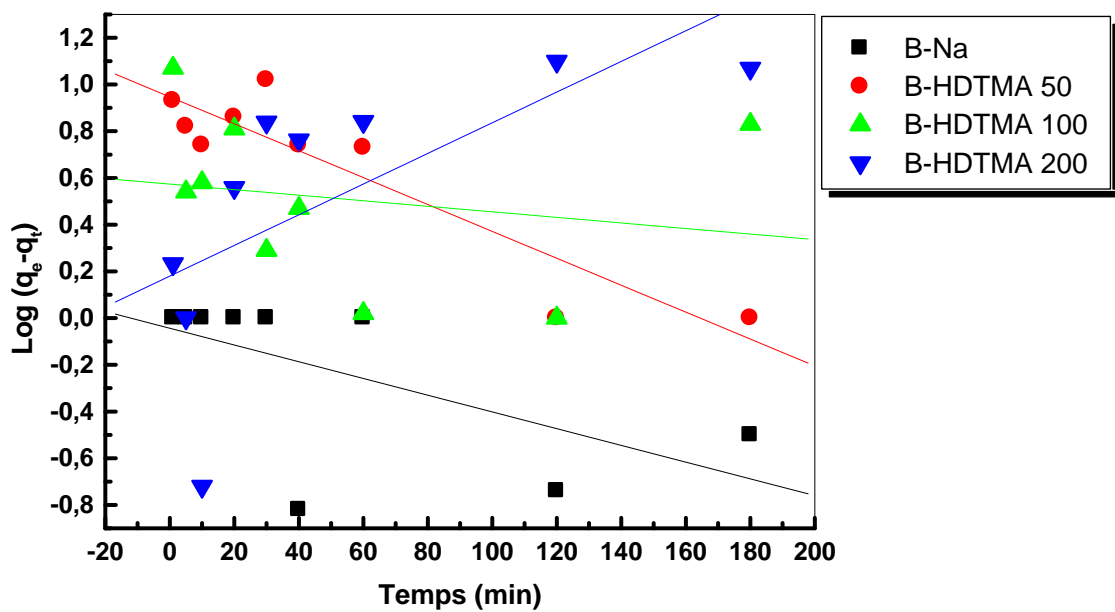


Figure 24: Cinétique du premier ordre de l'adsorption de l'Indigo Carmine par les différents adsorbants.

Tableau 11: Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'Indigo Carmine par les différents adsorbants

Type d'argile	Premier ordre			Pseudo second ordre			
	q_e (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	R ²	k_2 (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R ²	h (g ⁻¹ .mg.min ⁻¹)
B-Na	0,95	8,29	0,37	0,202	0,377	0,98	0,028
B-HDTMA 50	2,57	13,12	0,82	0,002	17,54	0,94	0,615
B-HDTMA 100	1,77	2,30	0,04	0,013	41,66	0,99	22,562
B-HDTMA 200	1,19	15,19	0,44	0,008	31,25	0,99	7,812

Tableau 12 : Comparaison de la quantité adsorbée du colorant à l'équilibre par les adsorbants entre l'expérience et les modèles utilisés.

Type d'argile	q_e (mg/g) expérience	q_e (mg/g) calculée Pseudo second ordre	q_e (mg/g) calculée Premier ordre
B-Na	0,68	0,38	0,95
B-HDTMA 50	15,71	17,54	2,57
B-HDTMA 100	46,84	41,66	1,77
B-HDTMA 200	30,86	31,25	1,19

II.3 Etude cinétique de l'adsorption du colorant par l'échantillon B-HDTMA 100

Dans cette partie nous avons étudiés la cinétique d'adsorption de l'Indigo Carmine par l'échantillon argileux (B-HDTMA 100), en variant différentes paramètres telle que : la température (T), la concentration initiale du colorant (C_0) et le rapport solide/solution (m/v).

L'organo-argile B-HDTMA 100 a été sélectionné a cause de sa grande capacité d'adsorption.

II.3.1 Effet du temps d'agitation et la température

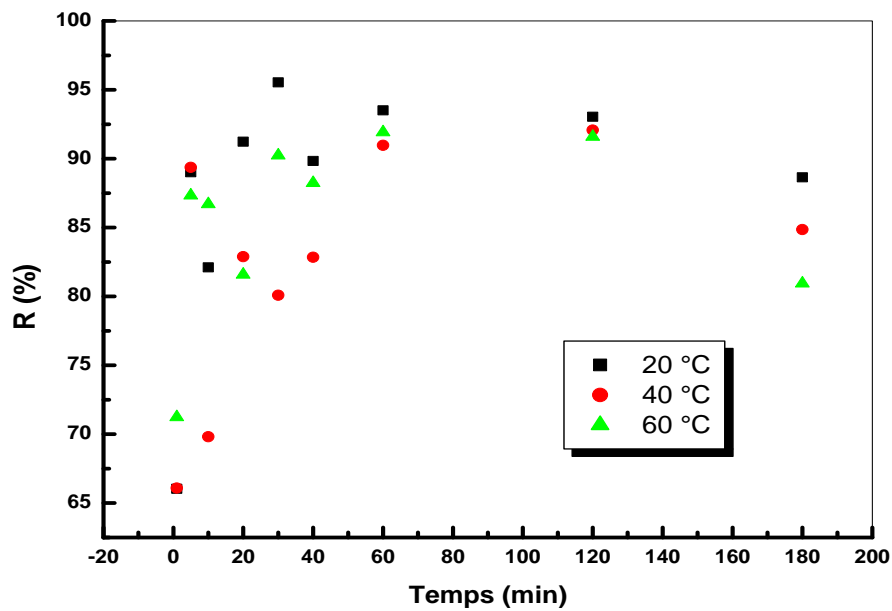


Figure 25 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par B-HDTMA 100 à différentes températures. $m/v = 1\text{g/L}$; $pHi=6,7$; $C_0 = 50\text{ mg/L}$.

La Figure 25 montre que la température n'influe pas sur le temps d'équilibre de la cinétique d'adsorption du colorant par le B-HDTMA 100 ($t_e = 120\text{ min}$), On observe aussi que l'augmentation de la température diminue légèrement le rendement d'élimination du colorant par le B-HDTMA 100.

II.3.2 Effet du temps d'agitation et la concentration initiale du colorant

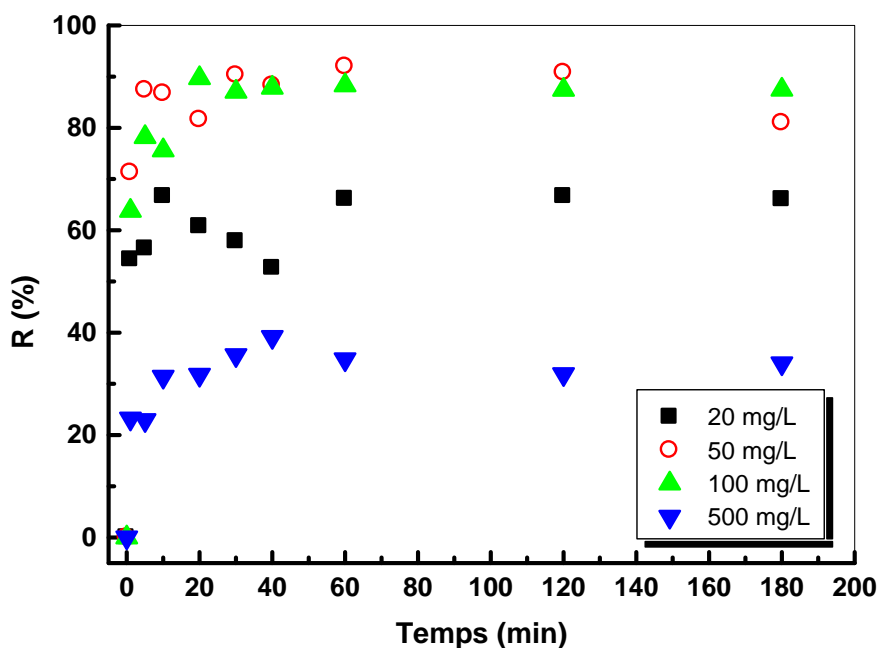


Figure 26: Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par B-HDTMA 100 à différentes concentrations initiales. $m/v = 1\text{g/L}$, $pH_i = 6,7$; $T = 20^\circ\text{C}$

D'après la Figure 26 on remarque que le changement de la concentration initiale du colorant n'influe pas sur l'allure des courbes. Les rendements d'élimination restent sensiblement constants à partir de 60 min d'agitation.

La Figure 27, montre l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité et la capacité d'adsorption à l'équilibre. Le rendement passe de 66,61 à 90,75 % pour des concentrations initiales allant de 20 à 50 mg/L au-delà de cette concentration le rendement diminue à 31,87 % pour une valeur de 500 mg/L.

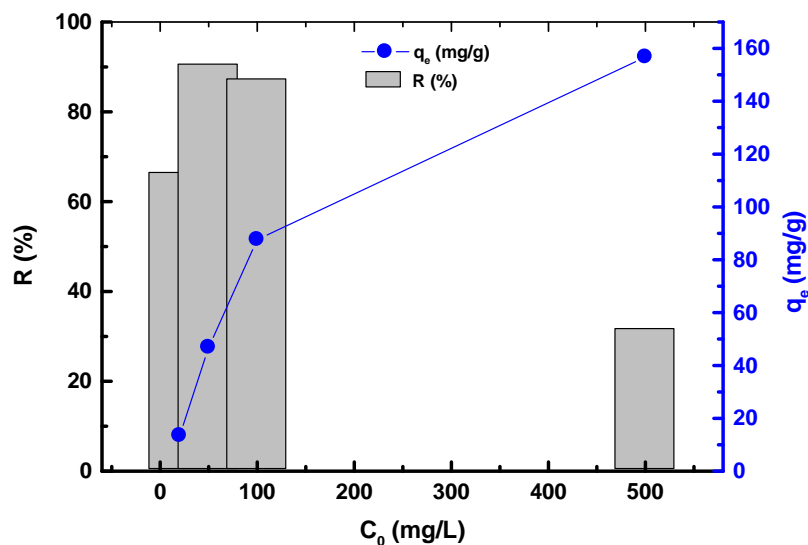


Figure 27: Effet de la concentration initiale sur le rendement et la capacité d'adsorption du colorant par B-HDTMA 100 (au temps d'équilibre). $m/v = 1\text{ g/L}$, $pH_i = 6,7$, $T = 20^\circ\text{C}$.

II.3.3 Effet du temps d'agitation et le rapport solide/solution

Sur la **Figure 28** on remarque que la variation du rapport solide /solution n'influe pas sur les allures des courbes de la cinétique d'adsorption (augmentation de rendement en fonction du temps pour se stabiliser au temps d'équilibre). Si on augmente le rapport m/v , on observe une augmentation de l'efficacité d'adsorption.

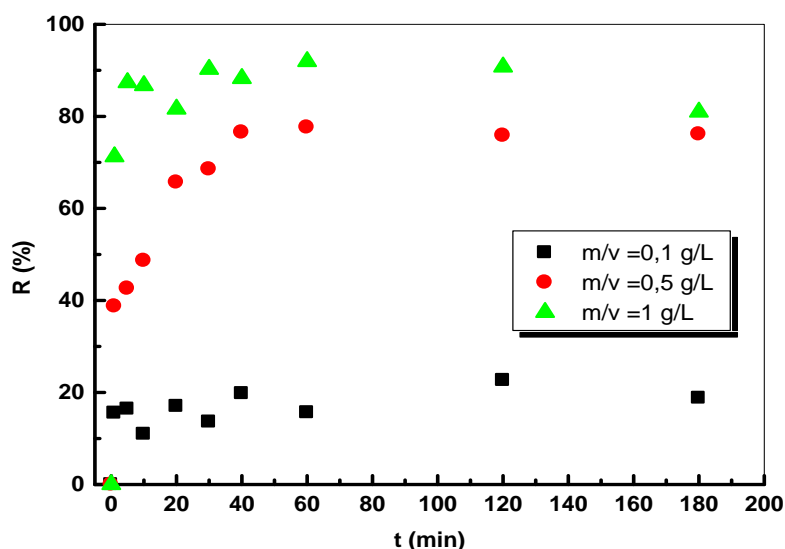


Figure 28 : Effet du temps d'agitation sur le rendement d'élimination du colorant par B-HDTMA 100 à différents rapports solide/solution. $C_0 = 50\text{ mg/L}$, $pH_i = 6,7$; $T = 20^\circ\text{C}$.

L'augmentation du rapport m/v , fait augmenter l'efficacité d'adsorption, le rendement passe de 22,61 à 90,75% (au temps d'équilibre) pour un rapport m/v qui varie entre 0,1 à 1 g/L, respectivement. (Figures 29).

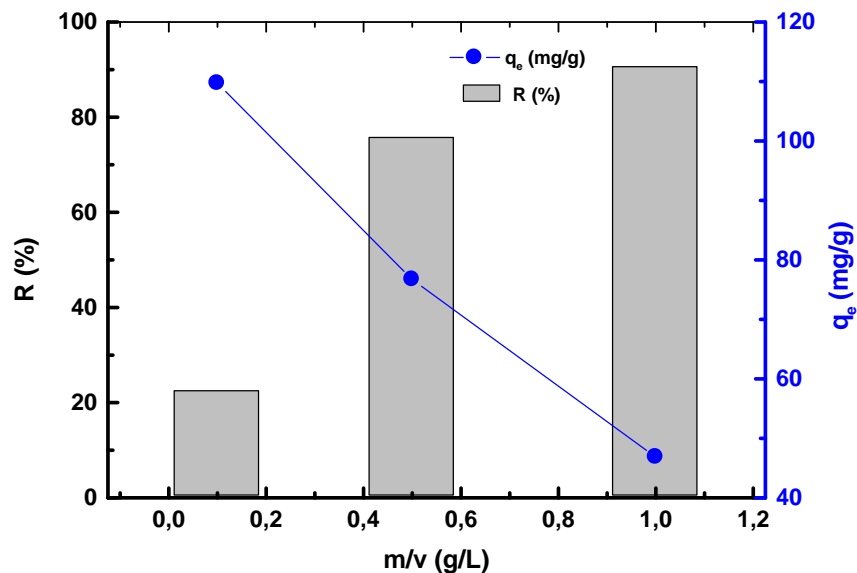


Figure 29: Effet de rapport solide/solution sur le rendement et la capacité d'adsorption du colorant par B-HDTMA100 (au temps d'équilibre). $C_0 = 50$ mg/L, $pH_i = 6,7$; $T = 20^\circ\text{C}$.

➤ Modalisation de la cinétique d'adsorption de l'Indigo Carmine par B-HDTMA100

Les lois du premier et du pseudo second ordre sont utilisées pour modaliser la cinétique de sorption du colorant par B-HDTMA 100.

Avec chaque paramètre étudié on a déterminé graphiquement les constantes de vitesse d'adsorption du colorant pour les deux modèles. Pour notre adsorbant, nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues (Figures 30).

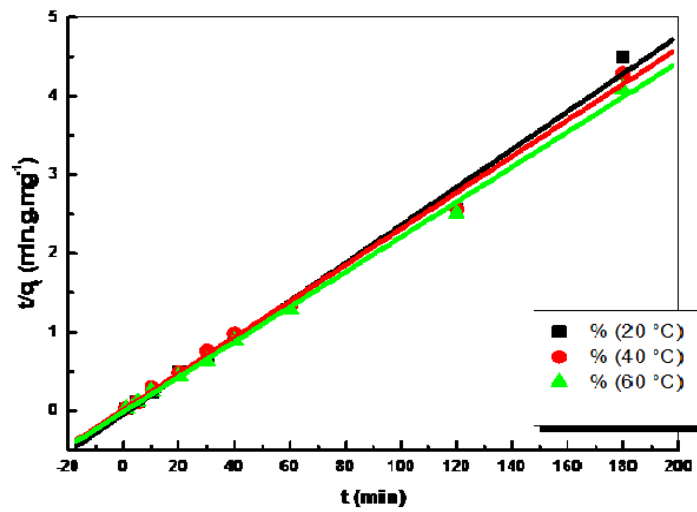


Figure 30 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes température

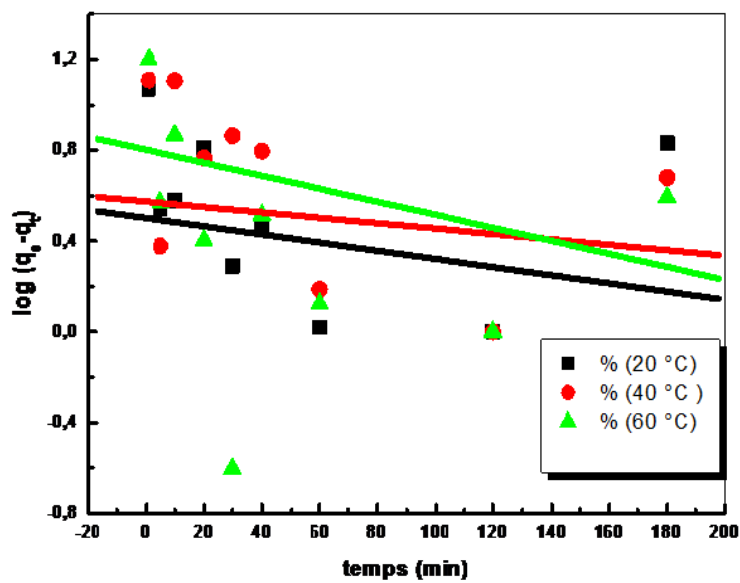


Figure 31 : Cinétique du premier ordre de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes températures

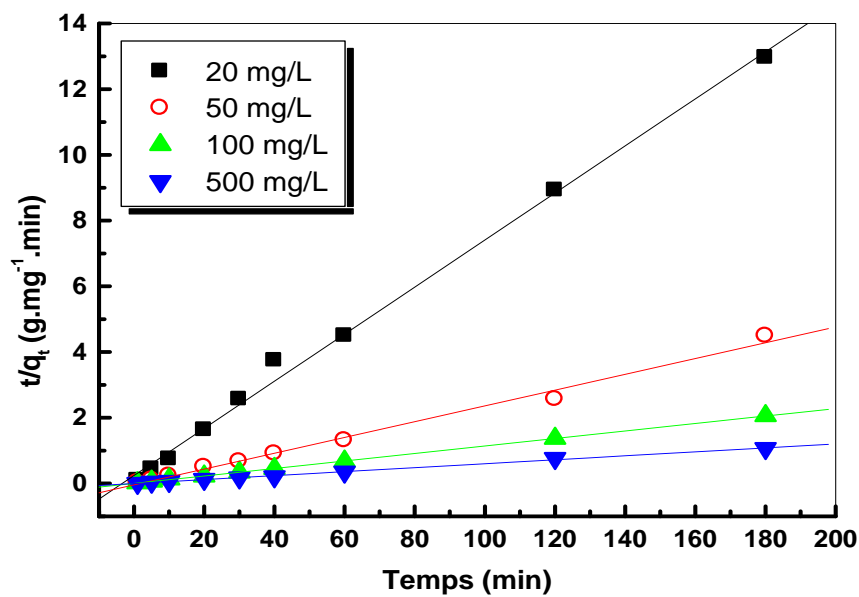


Figure 32 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes concentrations initiales.

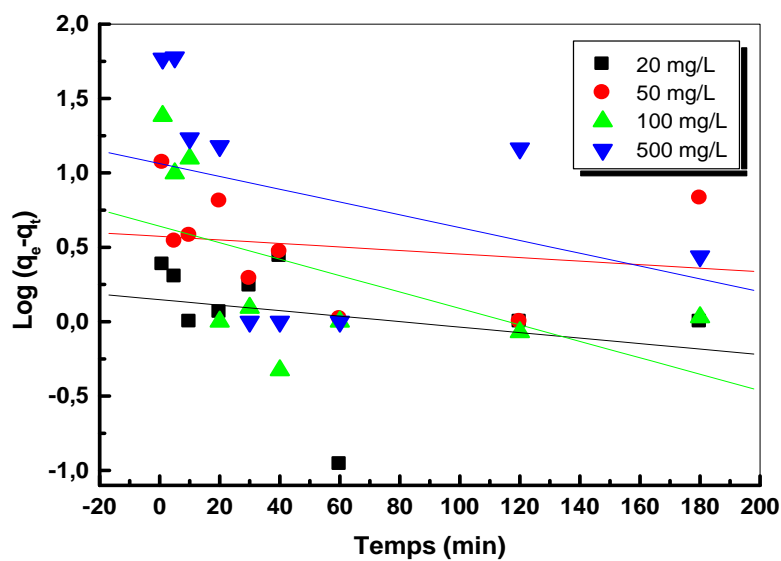


Figure 33: Cinétique du premier ordre l'adsorption de l'IC par B-HDTMA 100 à différentes Concentrations initiales

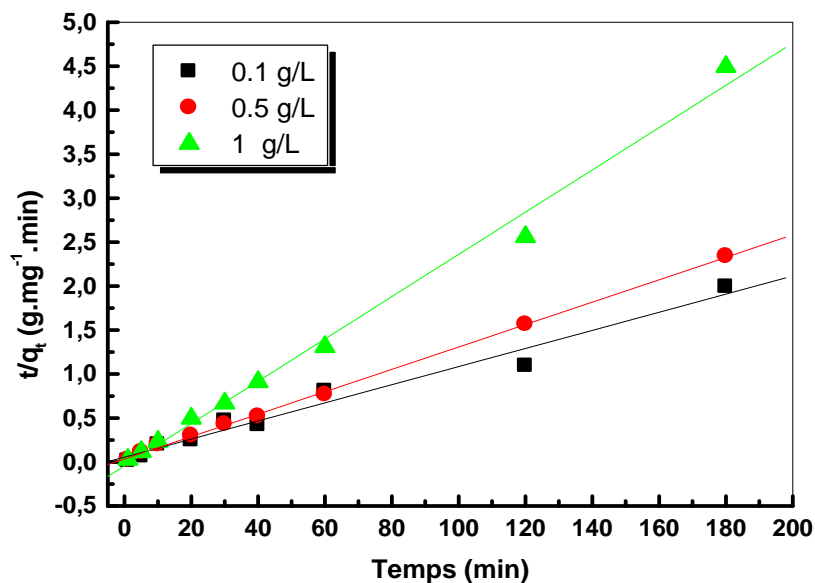


Figure 34 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption de l'IC à différents rapport m/v.

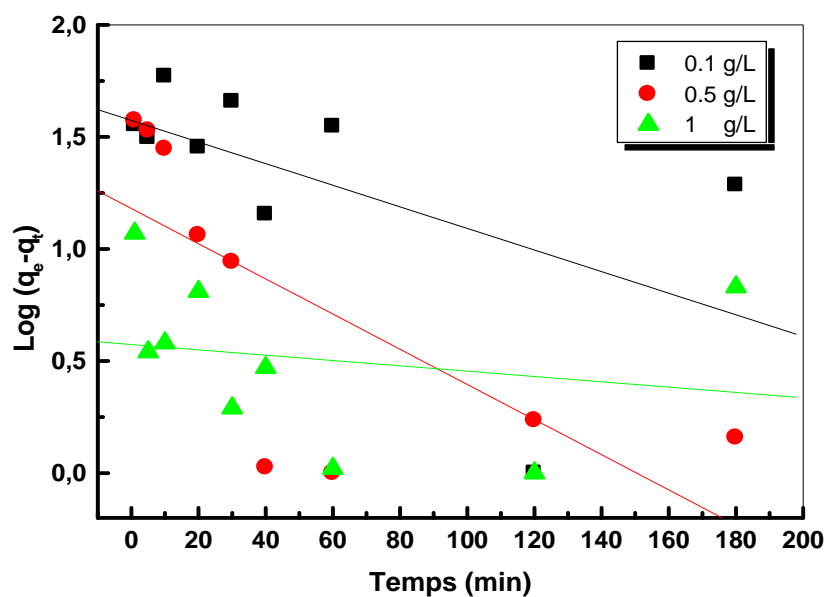


Figure 35: Cinétique du premier ordre de l'adsorption de l'IC à différents rapport m/v.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de l'IC par le B-HDTMA100, confirment que le modèle de pseudo second ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du colorant ($R^2 = 0,99$).

On observe aussi que les constantes de vitesse (k_2) augmentent avec l'augmentation du rapport m/v , ce qui traduit l'augmentation de la vitesse de la réaction d'élimination de l'IC par le B-HDTMA 100. Par contre l'élévation de la température diminue la constante de vitesse k_2 . La grandeur 'h' qui représente la vitesse initiale de la réaction d'adsorption est aussi influencé par la variation des paramètres physico-chimiques.

D'après le **Tableau 14**, on remarque que les valeurs de q_e calculées par le modèle de pseudo second ordre sont très proche à celles déterminées expérimentalement, ce que justifié la validité de ce modèle.

Tableau 13 : Paramètres cinétiques de l'adsorption de l'IC par B-HDTMA100 à différentes paramètres

Paramètre	intervalle	Premier ordre			Pseudo second ordre			
		q_e (mg/g)	$k_1 \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	R^2	$k_2 \cdot 10^2$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg/g)	R^2	h (g ⁻¹ .mg.min ⁻¹)
T (°C)	20	1,77	2,74	0,04	3,99	41,61	0,99	69,08
	40	2,23	6,61	0,19	3,45	43,66	0,99	65,76
	60	1,65	4,15	0,04	1,34	45,04	0,99	27,18
C ₀ (mg/L)	20	1,16	4,15	0,07	2,11	13,96	0,99	4,11
	50	1,77	4,38	0,04	1,34	41,66	0,99	23,25
	100	1,90	1,27	0,29	7,74	87,71	0,99	595,44
	500	2,89	9,90	0,12	8,72	166,66	0,99	2422,02
m/v (g/L)	0,1	4,82	11,05	0,30	0,18	100	0,99	18
	0,5	3,25	17,96	0,50	0,47	78,49	0,99	28,96
	1	1,77	2,76	0,04	1,34	41,66	0,99	23,25

Tableau 14 : Comparaison de la quantité adsorbée du colorant à l'équilibre a différents paramètres étudiés entre l'expérience et les modèles utilisés.

Paramètre	intervalle	q_e (mg/g) expérience	q_e (mg/g) calculée Pseudo second ordre	q_e (mg/g) calculée Premier ordre
T (°C)	20	46,84	41,61	1,77
	40	46,75	43,66	2,23
	60	47,89	45,04	1,65
C₀ (mg/L)	20	13,45	13,96	1,16
	50	46,84	41,66	1,77
	100	88,46	87,71	1,90
	500	171,35	166,66	2,89
m/v (g/L)	0,1	109,7	100	4,82
	0,5	78,42	78,49	3,25
	1	46,84	41,66	1,77

Plusieurs études ont trouvé que les cinétiques d'adsorption des colorants sur les supports argileux obéissent au pseudo second ordre [83, 84].

II.4 Effet du rapport solide/solution

L'effet du rapport solide /solution (m/v) a été aussi examiné pour les deux matériaux (B-Na & B-HDTMA 100) à un intervalle qui varie entre 0,1 à 2 g/L (au temps d'équilibre).

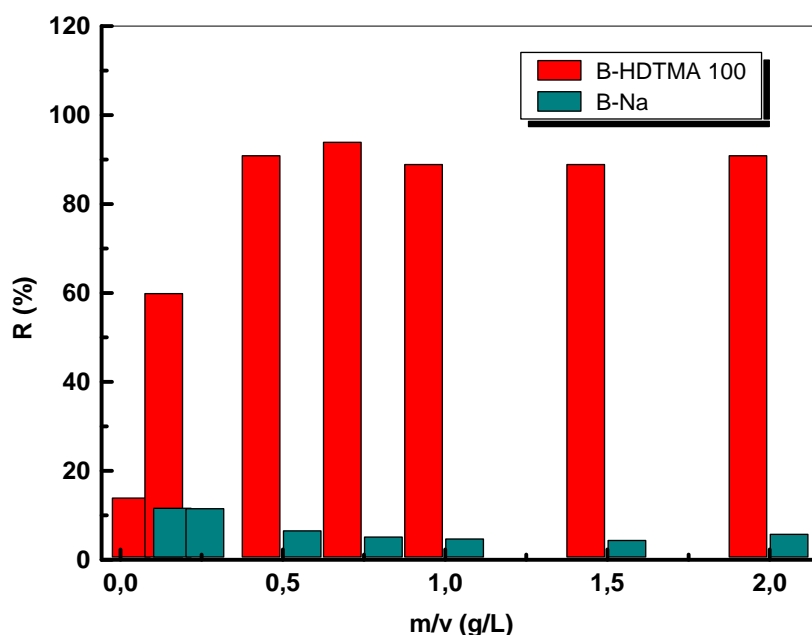


Figure 36 : Effet du rapport solide/solution sur l'efficacité d'élimination du l'IC par les adsorbants B-HDTMA 100 & B-Na. $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $pH_i = 6,7$; $T = 20^\circ\text{C}$.

Selon la **Figure 36**, le rendement d'élimination du colorant par l'argile intercalée augmente respectivement de 14 à 94% lorsque le rapport m/v varie de 0,1 à 0,75 g/L, au delà de cette dose l'efficacité d'adsorption reste inchangée. L'efficacité d'adsorption pour le B-HDTMA 100 est plus favorable par rapport à B-Na.

II.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption a été étudiée dans un intervalle de concentration initiale allant de 20 à 500 mg/L.

La figure suivante (**Figure 37**) représente l'évolution du rendement et de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale.

Les histogrammes nous montrent que l'augmentation de C_0 fait augmenter l'efficacité d'adsorption pour atteindre un maximum à 100 mg/L, au delà de cette concentration le rendement d'élimination diminue progressivement. Aussi en observant que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.

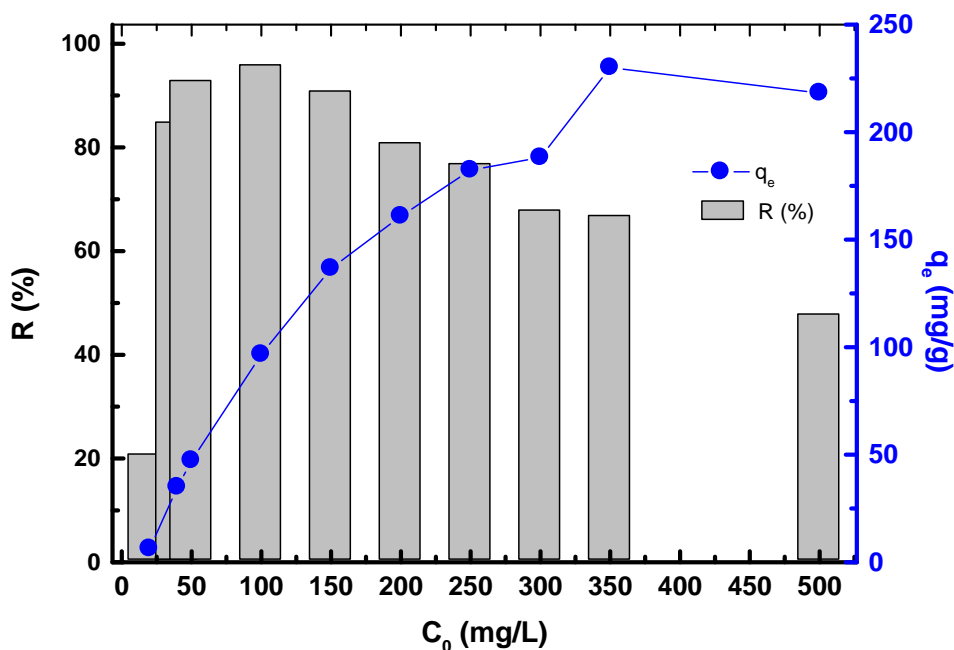


Figure 37 : Effet de la concentration initiale sur le rendement et la capacité d'adsorption du colorant par B-HDTMA 100. $m/v = 1\text{g/L}$, $pHi=6,7$; $T=20^\circ\text{C}$.

L'isotherme d'adsorption est représentée dans la **Figure 38**. Nous observons que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre plus au moins rapidement pour de faibles concentrations, puis s'atténue pour atteindre un plateau correspondant à une saturation.

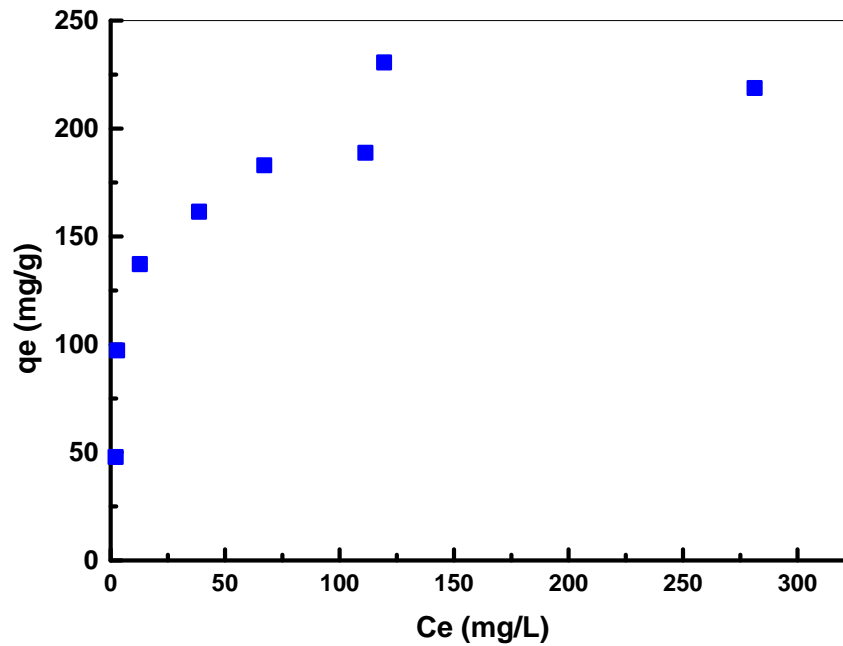


Figure 38: Isotherme d'adsorption de l'Indigo Carmine par B-HDTMA 100

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich (voir Eq 3 & 4), caractérisant la formation d'une monocouche.

Le modèle de Langmuir repose sur l'hypothèse que l'adsorption a lieu aux emplacements homogènes spécifiques dans l'adsorbant. L'équation linéaire de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} \quad (14)$$

Le modèle de Freundlich est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. La forme linéaire de l'équation est :

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (15)$$

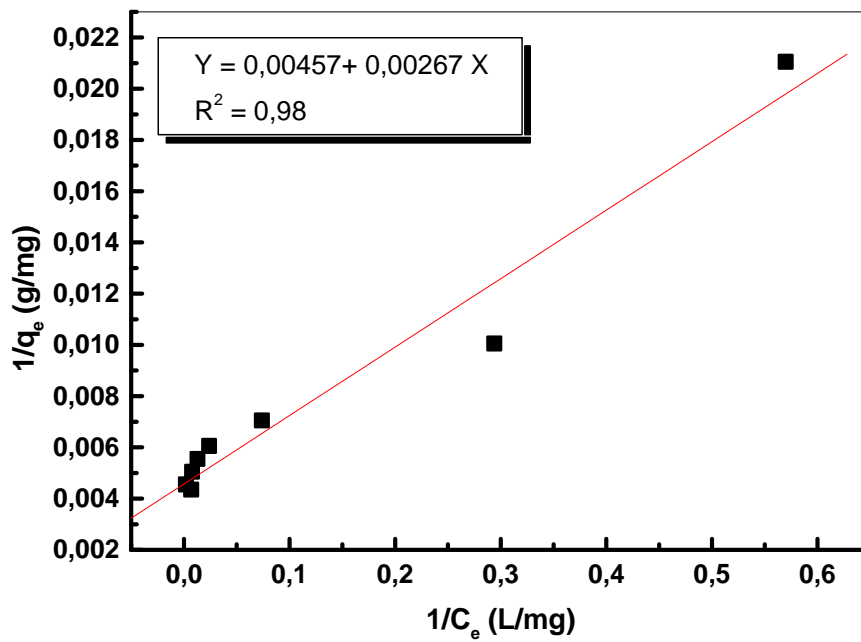


Figure 39 : Ajustement à la loi de Langmuir

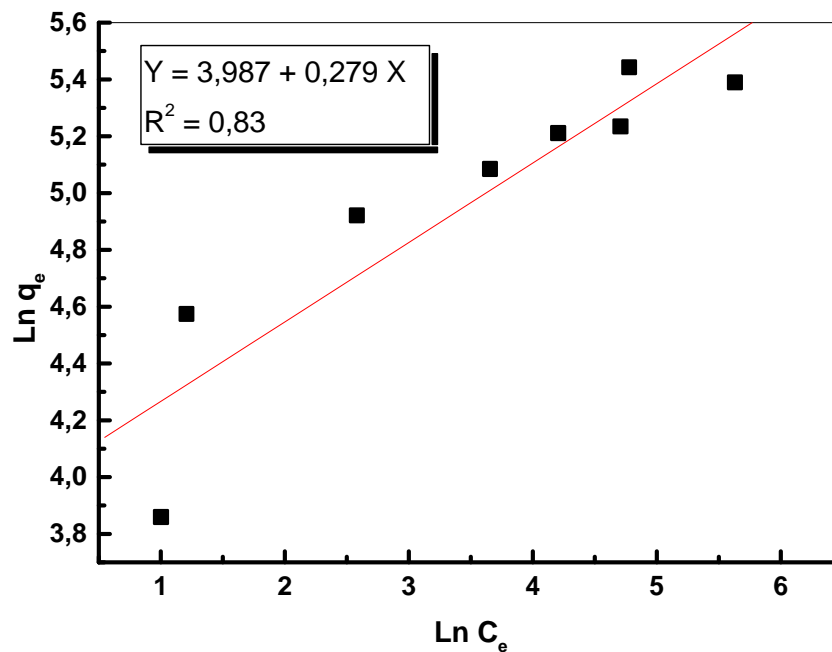


Figure 40 : Ajustement à la loi de Freundlich

Tableau 15 : Constantes du Freundlich & Langmuir

	Freundlich			Langmuir	
n	K (L/g)	R²	q_m (mg/g)	b (L/g)	R²
3,584	53,89	0,83	218,81	0,171	0,98

D'après le tableau ci-dessus nous déduisons que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées. La quantité maximale du colorant adsorbé pour former une mono couche sur l'argile est de 218,81 mg/g.

II.6 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH° , l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du IC par l'échantillon B-HDTMA100 sont déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = - RT \ln K_d \quad (16)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (17)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (18)$$

$$K_d = \frac{c_0 - c_e}{c_e} \quad (19)$$

Où :

K_d: Coefficient de distribution pour l'adsorption

T: Température absolue (K),

C₀: Concentration initiale du colorant,

C_e: Concentration à l'équilibre du colorant,

R: Constante des gaz parfaits (8,314 J/K.mole),

La Figure 25, nous montre que le rendement d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de température au temps d'équilibre (réaction exothermique).

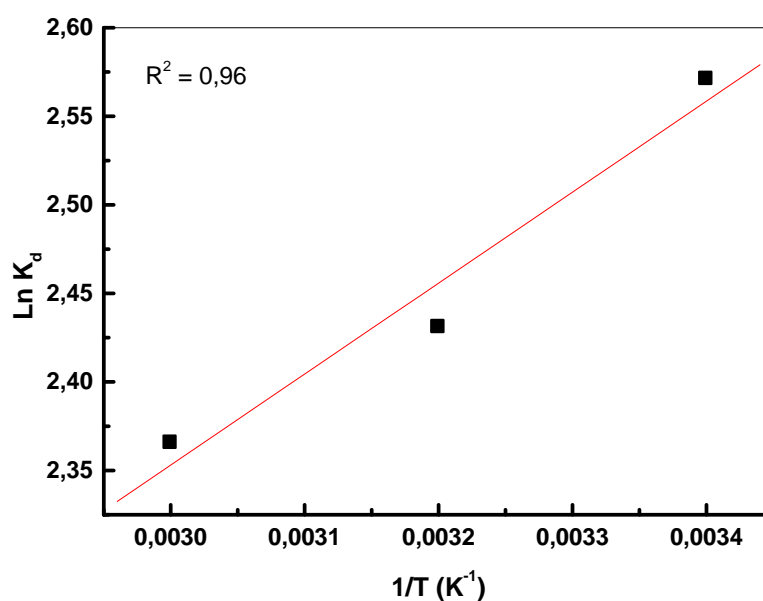
Les paramètres thermodynamiques: chaleurs d'adsorption ΔH° et l'entropie ΔS° sont déterminées graphiquement en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température de milieu.

D'après la Figures 41, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH° , ΔS° et ΔG° sont résumées dans le Tableau 16.

Tableau 16 : Paramètres thermodynamiques

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)		
		293°K	313°K	333°K
-4,271	6,750	-6,262	-6,325	-6,549

D'après le tableau ci-dessus, la valeur négative de ΔH° confirme que la réaction d'élimination de l'Indigo Carmine par la bentonite intercalée suit un processus exothermique. La valeur de ΔS° ($\Delta S^\circ > 0$) indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'adsorption est spontané.

Figure 41: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

II.7 Optimisation des paramètres de l'adsorption de l'Indigo Carmine par l'organobentonite (B-HDTMA 100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

Les expériences précédentes ont montré que l'adsorption de l'Indigo Carmine sur le matériau B-HDTMA100 est influencée par les paramètres étudiés (la température (X_1), le rapport m/v (X_2) et la concentration initiale (X_3)). Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le **Tableau 17**. Les valeurs des autres paramètres sont fixés: $pH_i = 6,7$; $t_e = 120$ min.

Tableau 17 : Niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
T (°C)	X_1	20	40	60
m/v (g/L)	X_2	0.1	0.55	1
C_0 (mg/L)	X_3	50	275	500

L'équation du modèle empirique en variables réduites est représentée comme suit:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (20)$$

Où Y est la réponse prédite, β_0 est une constante, β_i , β_{ii} et β_{ij} sont les coefficients estimés à partir de la régression et ils représentent les produits linéaires, quadratiques et croisés des variables en réponse.

Dans le but d'optimiser ces paramètres, nous avons effectué une série d'expériences dans lesquelles nous avons fait varier les paramètres selon le plan d'expérience de Box-Behnken. Le plan d'expérience va être appliqué sur le couple (l'Indigo Carmine /B-HDTMA100).

Dans notre étude, une série de 15 expériences ont été faites (voir **Tableau 18**). Les résultats d'adsorption ont été exprimés en termes de rendement d'adsorption. L'analyse a été réalisée pour estimer la fonction de réponse, donc le rendement d'extraction peut être prévu par le modèle quadratique comme le montre l'équation précédente (20).

Tableau 18 : Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du l'IC

N°	Facteurs			Rendement d'extraction, Y (%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	Valeurs actuelles	Valeurs prévues
1	-1	0	-1	90,35	97,61
2	-1	-1	0	10,12	8,79
3	-1	1	0	58,83	62,83
4	-1	0	1	26,79	33,65
5	0	1	-1	92,07	97,61
6	0	1	1	36,65	25,77
7	0	-1	1	3,14	2,40
8	0	-1	-1	12,76	23,63
9	1	0	-1	78,93	72,06
10	1	-1	0	5,23	1,22
11	1	0	1	11,77	21,32
12	1	1	0	48,02	49,34
13*	0	0	0	25,38	25,49
14*	0	0	0	25,90	25,49
15*	0	0	0	25,21	25,49

* Trois points au centre du modèle ; $R^2 = 95,24$; $R^2_a = 86,68$

II.7.1 Conception des expériences

Les calculs du modèle sont faits en utilisant le logiciel Statgraphics. La résolution de la matrice nous donne le modèle polynomial suivant:

$$R = 25,496 - 5,267X_1 + 25,54 X_2 - 24,47 X_3 + 10,429 X_1^2 - 1,48 X_1X_2 - 0,9 X_1X_3 - 5,375 X_2^2 - 11,45 X_2X_3 + 16,034 X_3^2 \quad (21)$$

Tableau 19 : Conception expérimentale du plan factoriel de Box-Behnken.

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	β_0	25,496	Rendement au centre
X_1	β_1	-5,267	(-) Effet important de X_1 (défavorable)
X_2	β_2	25,54	(+++) Effet Très important de X_2 (favorable)
X_3	β_3	- 24,47	(- - -) Effet important de X_3 (défavorable)
X_1X_2	β_{12}	- 1,48	(-) Interaction défavorable entre X_1 et X_2
X_1X_3	β_{13}	- 0,9	(-) Interaction défavorable entre X_1 et X_3
X_2X_3	β_{23}	-11,45	(--) Interaction défavorable entre X_2 et X_3
X_1^2	β_{11}	10,429	Interaction favorable quadratique de X_1
X_2^2	β_{22}	- 5,375	Interaction défavorable quadratique de X_2
X_3^2	β_{33}	16,034	Interaction favorable quadratique de X_3

R^2 prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 prévu et R_a^2 ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,20 [85] pour un modèle adéquat.

Dans notre cas, la différence entre les deux est de 0,08 donc le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'adsorption du l'IC par le matériau B-HDTMA100.

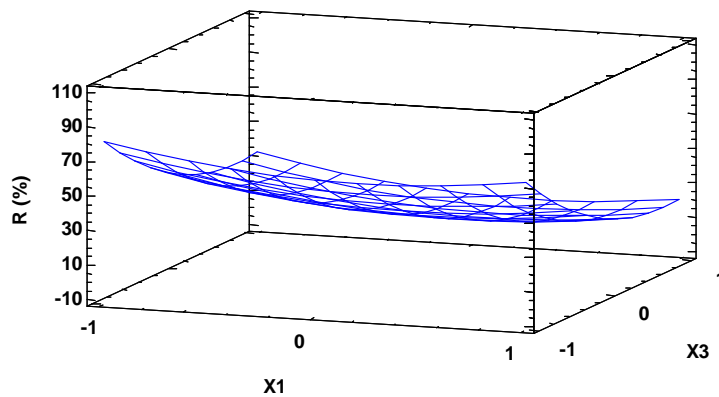
Les effets individuels et combinés des différents paramètres sont discutés sur la base de la valeur absolue et du signe de chaque coefficient (Tableau 19). Ces valeurs des différents coefficients définissent la force de l'effet correspondant et la façon dont ils agissent sur le rendement d'élimination du colorant.

On constate que l'effet du rapport m/v sur le rendement d'élimination du colorant est le plus élevé suivi de la concentration initiale et en fin de la température. Les signes négatifs des coefficients, signifient que le rendement diminue avec l'augmentation du facteur ou avec le produit des paramètres. Les coefficients des facteurs X_1 et X_3 sont négative, donc on peut

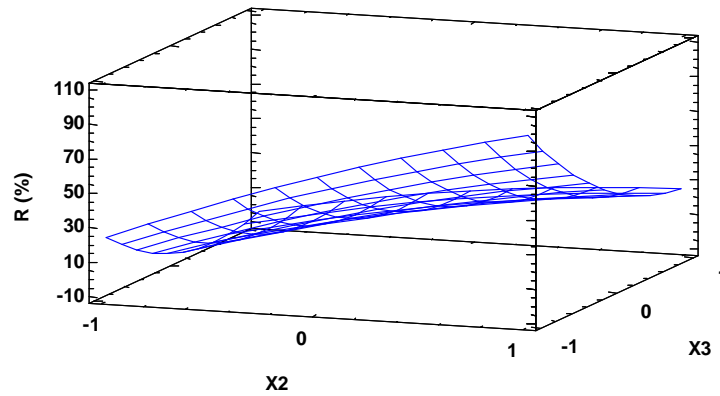
dire que le rendement d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la température ainsi que la concentration initiale (C_0). Par contre le coefficient X_2 est positif, ce qui confirme que ce paramètre (rapport solide /solution (m/v)) influe positivement sur le rendement d'adsorption. L'interaction couplée entre les paramètres étudiés est aussi significatif, selon le signe des coefficients (β_{12} , β_{13} et β_{23}), l'effet combiné influe d'une manière négative sur le rendement d'élimination du colorant.

Des tracés des surfaces de réponse ont été faits afin de visualiser les effets individuels et interactifs des variables indépendantes. Cela conduira à la détermination des valeurs de facteur pour l'élimination maximal du colorant.

- (a)



- (b)



- (c)

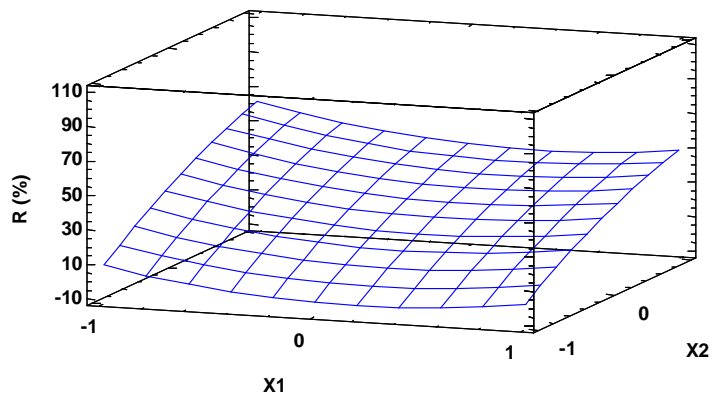


Figure 42: Surfaces des réponses

(a) $X_2 = 0$, (b) $X_1 = 0$, (c) $X_3 = 0$

II.7.2 Optimisation des variables

L'optimisation statistique de l'ensemble des trois paramètres a été réalisée par le logiciel Statgraphics. Les valeurs codées de la température, du rapport m/v et la concentration initiale du colorant sont respectivement -1, 0,99 et - 0,99.

Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination quantitative ($R = 100\%$) du colorant sont respectivement: $20\text{ }^\circ\text{C}$; $0,99\text{ g/L}$ et $52,25\text{ mg/L}$.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Cette étude avait pour objectif de préparer et appliquer des échantillons argileux dans l'adsorption d'un colorant anionique (Indigo Carmine).

Les résultats obtenus ont montré que:

La modification organique de la bentonite sodique (B-Na) par l'hexadecyltriméthylammonium à différentes pourcentage en CEC est bien confirmée par spectrophotométrie IR.

La stabilité thermique des bentonites modifiées (B-HDTMA50, B-HDTMA100 et B-HDTMA200) est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique (ATG) même pour des températures très élevées allant jusqu'à 900 °C.

L'étude cinétique a montré que:

L'étude de la cinétique d'élimination en milieux aqueux du colorant sur les différents matériaux préparés, a montrée que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Pour les matériaux utilisés, l'efficacité d'adsorption suis l'ordre croissant suivant :

$$\text{B-HDTMA100} > \text{B-HDTMA50} > \text{B-HDTMA200} > \text{B-Na}$$

L'organo-argile B-HDTMA 100 a été sélectionné a cause de sa grande capacité d'adsorption.

L'étude cinétique paramétrique de la bentonite modifiée (B-HDTMA100) a montré que la variation des paramètres étudiés (la température, le rapport solide/solution et la concentration initiale du colorant) n'influe pas sur le temps d'équilibre ($t_e = 120$ min) et l'ordre de la réaction (pseudo second ordre).

Dans l'étude comparative entre la bentonite sodique et la bentonite modifiée, les résultats ont montré que l'efficacité d'adsorption du colorant par les adsorbants (B-Na & B-HDTMA100) est influencé par le rapport solide /solution. Le rendement d'élimination du l'IC par B-HDTMA 100 varie respectivement entre 14 à 94% lorsque le rapport m/v varie de 0,1 à 0,75 g/L respectivement, au delà de cette dose l'efficacité d'adsorption reste inchangeable. L'élimination du colorant par B-HDTMA 100 est largement plus favorable par rapport à B-Na.

CONCLUSION GENERALE

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption du colorant par le B-HDTMA 100 dans le domaine des concentrations étudié. La quantité maximale du colorant adsorbé pour former une mono couche sur l'adsorbant est de 218,81 mg/g.

L'étude thermodynamique a montré que la réaction d'élimination du l'Indigo Carmine par la bentonite intercalée suit un processus exothermique, ainsi les valeurs de l'enthalpie libre montre que le processus d'adsorption est spontané.

L'optimisation des paramètres étudiés dans le procédé d'adsorption du colorant IC par la bentonite intercalée par la méthodologie des plans d'expérience a été réalisée selon une matrice de Box-Behnken. L'analyse statistique de l'ensemble des trois paramètres (réelle, codé) étudiés à savoir : la température (T, X_1), le rapport solide/solution (m/v, X_2) et la concentration initiale du colorant (C_0 , X_3) a été réalisée par le logiciel Statgraphics.

La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination ($R^2 = 0,95$). Les paramètres étudiés exercent également les interactions binaires négatives qui diminuent les résultats d'adsorption. Il a été observé que l'efficacité d'élimination est plus défavorisé par l'interaction entre le rapport m/v et la concentration initiale du colorant.

A l'aide de cette méthodologie, on a optimisé le procédé d'adsorption par le modèle mathématique suivant:

$$R = 25,496 - 5,267X_1 + 25,54 X_2 - 24,47 X_3 + 10,429 X_1^2 - 1,48 X_1X_2 - 0,9 X_1X_3 - 5,375 X_2^2 - 11,45 X_2X_3 + 16,034 X_3^2$$

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] S. Caillere, S. Henin. Minéralogie des argiles, MassonetCie1963.
- [2] G. Millot. Géologie des argiles, Tome1, Masson1954.
- [3] G. M. Hernandez, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17(2002).
- [4] Isotherme d'adsorption-désorption de la bentonite Brute.
- [5] Caillère S., Hénin S. and M. Rautureau (1982), 2^{ème} édition, Masson.
- [6] Cuisinier, 2002, Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés.
- [7] C. Bardon « Recommandations pour la détermination Expérimentale de la capacité d'échange des cations de milieux argileux ».
- [8] Nouzha B., Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, (2007).
- [9] Abdelouahab C., Ait Amar H., Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l'Eau, 1987, vol 3, 33-40.
- [10] MASTER en Chimie de Melle Mouaziz Soumia Préparation et Caractérisation des bentonites modifiées par des sels de Bis-imidazolium Application à l'adsorption du bleu Telon.
- [11] Jordan, 1949.
- [12] De Paiva, 2008 ; Zhu et Su, 2002.
- [13] Le Baron, S Lardon, P Bommel et F Bousquet 1999.
- [14] Wu et Lerner, 1993.
- [15] Y. X, Z. Ding, H. He, R. Frost, Structure of organoclays-an X-ray diffraction and Thermogravimetric analysis study, J. Coll and Interface Sci 277 (2004) 116-120.
- [16] M. Wiboon Lertwimolnun, Realisation de nanocomposites de polypropylene/argile par extrusion bivis, these doctorat, ecole des mines de Paris, (2006).
- [17] Boucard.Sylvain, Développement de formulation polyolefines/silicates lamellaires : Contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimiques et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, these doctorat, université de Lyon, (2004).
- [18] F. Cadena, Journal of Enronmental and Engineering (1990).
- [19] J. Smith, P. Jaffe, Water, Air, Soil Pollut., 72 (1994) 205-211.
- [20] M.M. Mortland, S. Shaobai, S. Boyd, Clays and Clay Minerals, 34 (1986) 581-585.

- [21] J.P. Divincenzo, S.K. Dentel, *J. Environ. Qual.* 25 (1996) 1193-1202.
- [22] S.M. Koh, J.B. Dixon, *Applied Clay Science*, 18 (2001) 111-122.
- [23] G. Lagaly, *Appl. Clay. Sci.* 18 (2001) 205-209.
- [24] K. Srinivasan, S. Fogler, *Clays and Clay Miner*, 38 (1990) 287-293.
- [25] S.E.Chitoure: *Chimie des surfaces introduction 0 la catalyse ,2emeadition*, (1981), p 27.
- [26] R.Huchon: *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoréacteur pilote*. Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon,(2006),p 27.
- [27] El Azzouzi , 1999 ; Mechrafi , 2002.
- [28] C.Tomlin:*The pesticide manual*, 11ème edition, (1997), p28.
- [29] C.Beckman:*La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules*, (1999),p 28.
- [30] M.A.Slasli: *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*. Thèse de doctorat Université de Neuchâtel, (2002), p 28.
- [31] E.Slejko, M.Dekker :*Adsorption Technology: a step by step approach to processevaluation and application*, (1985), 135p.
- [32] N.Jozjaet al : *Impacts « multi-échelle » d'un échange (Mg,Ca)–Pb et ses conséquences sur l'augmentation de la perméabilité d'une bentonite*. *Comptes Rendus Géoscience*, (2003), pp 729–736.
- [33] E.L. Slejko, M.Dekker _*Adsorption Technology: a step by step approach to process evaluation and application*, Ed M.Dekker, New York 1985,135p. 7]D.Ruthven ; *Principalofadsorption and adsorption process*,(1984),135p.
- [34] Gilles C.H., Smith D., Huitson A, *A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm I Theoretical*, *Colloid Interface Science*, 47, (1974), 755–765.
- [35] G. Limousin, J. P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, *Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry*, 22, (2007), 249-275.
- [36] Julien Reungoat, *Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluents aqueux industriels*, thèse doctorat de l'université Toulouse, 2007.
- [37] C .Hinz, *Description of sorption data with isotherm equations*, *Geoderma*, 99, (2001), 225- 243.
- [38] M.A. Slasli, *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale*. Thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL, 2002.

- [39] Belmouden M, These de Doctorat, Faculte des Sciences d'Agadir, 2000.
- [40] Stoeckli F., A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary; Microporous and Mesoporous Materials 51, 197,(2002).
- [41] Y.S. Ho, G. McKay, Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash, J. Environ. Sci. Health A 34 (5) (1999) 1179–1204
- [42] Y. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, Water Res. 34 (3) (2000) 735–742.
- [43] Marjorie C., Chimie organique moderne. Editions Inter, Paris, (1977).
- [44] Karl W., Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [45] Yao-Tung et al, 2008, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques
- [46] INRS., (2004). Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre.
- [47] Dobert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V., (2000). Appl. Surf. Sci, Vol 167, p51-58.
- [48] Guillard C. Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui M., Herrmann J.M., (2003). Photochem. Photobiol. A: Chem, Vol 158, p27-36.
- [49] Tragneg U.K., Suiclan M.T., Water Res. 23, 267-273 (1989).
- [50] M. Hedyatullah. Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [51] N. Rosenberg, X. Rousselin. Rhinite et Asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail, vol 34, pp111-114. 1988.
- [52] [www. Wikipédia.com](http://www.Wikipédia.com)
- [53] S.E.MANHAN Environnement chemistry, 6e Ed, U.S.A : Lewis publisher, 1994.
- [54] NJ.WILLMOTT, JT.GUTHRIE, G.NELSON <<The biotechnology approach to colour removal from textile effluent >> JSDC, 1998, 114, 38-41.
- [55] Memento technique de l'eau. (1989). Neuvième édition. Tome 1. Degrémont.
- [56] Edelin F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux. Edition Cebedoc, Liège.
- [57] El Kebir L., Ouali M.S et El Maleh S. (1998). Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile. L'eau, l'industrie, les nuisances, 214, 54-60.
- [58] Souabi S. (1996). Traitement des rejets de l'industrie textile par charbon actif. Techniques sciences méthodes, 3, 181-185.
- [59] Houas A., Bakir I., Ksibi M et Elaloui E. (1999). Etude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40, Journal Chimie. Physique, 96, 479-486.

- [60] Pannuzo S et Rovel J.M. (2000). Traiter l'eau et les effluents industriels par les techniques membranaires. L'eau, l'industrie, les nuisances, 235, 123-128.
- [61] Bessia A., Mendoza-Roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A and Alcaina-Miranda M.I. (2003). Comparaison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its reuse in the industry. *Desalination*, 157, 81-86.
- [62] Evans W. (1994). *The colloidal domain*. Edition John Wiley, New York.
- [63] Bonnevie C. (1998) Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs glucidiques. Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université de Savoie. thèse de doctorat.
- [64] Larpent C. (1993) Tensioactifs. In *Techniques de l'ingénieur*. Vol. K 342, pp 1-15.
- [65] Yang L., Jiang L., Yuangao Chen Z.Z and Wang X. (2002).The sedimentation capabilities of hexadecyltrimethylammonium-modified montmorillonites. *Chemosphere*, 48, 461–466.
- [66] Yilmaz N and Yapar S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites.*Applied Clay Science*, 27, 223– 228. (2004).
- [67] M. Goto, T. Kakoi, N. Yoshii, K. Kondo, F. Nakashio, Effect of synthesized surfactants in the separation of rare earth metals by liquid surfactant membranes, *J. Ind. Eng. Chem Research* 32 (1993) 1681–1685.
- [68] E.S. Bojonov, I. Voutchkov, *Méthodes statistiques pour la modélisation*, technica, Sofia, 1978.
- [69] G.Sado, M.-C. Sado, *Les plans d'expériences. De l'expérimentation à l'assurance qualité*, AFNOR technique, 1991.
- [70] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56(1988) 99-115.
- [71] J. Goupy, *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*, Dunod Paris 1999.
- [72] A.S. Souza, W. N.L. dos Santosa, S. L.C. Ferreira. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 737–742.
- [73] B. Govaerts, L. Simar, *Planification expérimentale*, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).
- [74] M.Feinberg, *Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse –Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire*, Masson, Paris, France (1996).

- [75] D.Benoist, Y.Tourbier, S.Germain - Tourbier, Plans d'expériences: construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Ed. Paris, 1994.
- [76] Box George.E. P. HUNTER William G. HUNTER J. Stuart «Statistics for Experimenters» deuxième édition.John Wiley and Sons.New-York.633 pages. (2005).
- [77] Bekkour K, M. Lounis, Rhéologie 6, 38–44 (2004).
- [78] Mémoire 2016 Khadîdja SEKKOUM &Zoulikha RAHALI.
- [79] GOUPY Jacques «Introduction aux Plans d'expériences». Dunod. Paris. 303 pages (2001).
- [80] Is Fatimah, Thorikul Huda, Preparation of cetyltrimethylammonium intercalated Indonesian montmorillonite for adsorption of toluene, Applied Clay Science 74 (2013) 115–120.
- [81] F. Houhoune, D. Nibou, S. Chegrouche, S. Menacer, Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide bentonite toward uranium species, Journal of Environmental Chemical Engineering 4 (2016) 3459–3467.
- [82] Zheng Gu, Manglai Gao, Zhongxin Luo, Laifu Lu, Yage Ye, Yuening Liu, Bis-pyridinium dibromides modified organo-bentonite for the removal of aniline from wastewater: A positive role of π - π polar interaction, Applied Surface Science 290 (2014) 107–115
- [83] Stul M.S,et L. Vanleemput, particules size distribution, cation exchange capacity and charge density of defratted montmorillonite. Clay miner, 17, 209-215, (1982).
- [84] Koshal R. S. «Application of the method of maximum likelihood to the improvement of curves fitted by the method of moments» Journal of Royal Statistic Soc A96 303-313. (1933).
- [85] Thèse doctorat en chimie de M^{me} afaf amara extractions du samarium (iii), cadmium (ii) et Mercure (ii). Aspects cinétiques et Thermodynamiques. Optimisation des procédés.

Résumé

Dans ce travail, une série des organo-bentonites (B-HDTMA) ont été synthétisés à partir de la bentonite sodée (B-Na). Le matériau de départ a été modifié en utilisant l'ion hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) à des quantités différentes correspondant à 50, 100 et 200 % de la valeur de CEC. Les échantillons B-HDTMA50, B-HDTMA100 et B-HDTMA200 ont été caractérisés par FTIR et ATG. Une étude cinétique a été réalisée dans le but de déterminer le temps d'équilibre et de comparer l'efficacité d'adsorption du colorant anionique (l'Indigo Carmine) par les matériaux préparés.

Les résultats ont montré que un temps 120 min est nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. L'efficacité d'adsorption est selon l'ordre croissant suivant: B-HDTMA100 > B-HDTMA50 > B-HDTMA 200 > B-Na. Les modèles cinétiques de premier ordre et de pseudo second ordre ont été développés avec l'échantillon argileux (B-HDTMA100), pour prédire la constante de vitesse et la capacité de sorption à l'équilibre avec l'effet de la température, le rapport solide/solution et la concentration initiale du colorant. Le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. La modélisation des lois de Freundlich et Langmuir a prouvé que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir. L'optimisation du procédé d'adsorption par la méthodologie des plans d'expériences selon la matrice de Box Behnken a été aussi examinée.

Mots-Clés: Organo-bentonite, Adsorption, Colorant anionique, Cinétique. Plan d'expérience

Abstract

In this work, a series of organo-bentonites (B-HDTMA) were synthesized from sodium bentonite (B-Na). The starting material was modified using hexadecyltrimethylammonium (HDTMA) ion at different amounts corresponding to 50, 100 and 200% of the CEC value. The samples B-HDTMA50, B-HDTMA100 and B-HDTMA200 were characterized by FTIR and ATG. A kinetic study was carried out in order to determine the equilibrium time and to compare the adsorption efficiency of the anionic dye (Indigo Carmine) by the prepared materials.

The results showed that a 120 min time is needed to achieve thermodynamic equilibrium. The adsorption efficiency is in the following increasing order: B-HDTMA100 > B-HDTMA50 > B-HDTMA200 > B-Na. First order and pseudo-second order kinetic models were developed with the clay sample (B-HDTMA100), to predict the rate constant and the sorption capacity at equilibrium with the effect of temperature, the ratio Solid / solution and the initial dye concentration. The adsorption process is controlled by the pseudo-second order kinetic model. The modeling of the laws of Freundlich and Langmuir has proved that the most suitable model is that of Langmuir. The Adsorption process optimization by the experimental designs methodology, according to the Box Behnken matrix was also examined.

Keywords: Organo-bentonite, Adsorption, Anionic dye, Kinetics, experimental designs.

ملخص

في هذا العمل، تم تركيب سلسلة من البنتونيت العضوي (B-HDTMA) انطلاقاً من البنتونيت الصودي (B-Na) المادة الأولية تم تعديلها باستعمال ايون سداسي ديسيل ثلاثي ميثيل امونيوم (HDTMA) بكميات مختلفة تناسب 50, 100 و 200 % من قيمة CEC. العينات B-HDTMA50, B-HDTMA100 و B-HDTMA200 تم معاينتها بواسطة FTIR و ATG. اجريت دراسة حركية من اجل تحديد وقت التوازن و مقارنة كفاءة إمتزاز صبغة أنيونية (نيلي كارمين) بالمواد المعدة. كفاءة الامتزاز هي في الترتيب التصاعدي التالي

$$B-Na < B-HDTMA 200 < B-HDTMA50 < B-HDTMA100$$

تم دراسة النموذجين الحركيين من الدرجة الأولى و الدرجة الثانية الزائفة للعينات (B-HDTMA100), و ذلك للتنبؤ لثابت السرعة و قدرة الامتزاز في حالة التوازن. مع تأثير درجة الحرارة, نسبة الصلب/المحلول و التركيز الابتدائي للصبغة, يتم التحكم في عملية الإمتزاز من طرف نموذج الحركية للدرجة الثانية الزائفة. أظهرت قوانين النمذجة فروندليش و لونجمير أن النموذج الأنسب هو لونجمير. تحقيق الامتلية في عملية الإمتزاز عن طريق منهجية تصميم التجارب وفقاً لمصفوفة Box Behnken. الكلمات المفتاحية: بنتونيت عضوي, امتزاز, صبغة أنيونية, حركية, تصميم التجارب.