

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE SAÏDA - Dr MOULAY TAHAR-



MEMOIRE

Présenté par :

M^{elle} Arfa Sarra

M^{elle} Bentaleb Soumia

En Vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique

THEME

*Etude expérimentale d'adsorption d'un colorant cationique « Rhodamine B » sur argile naturelle.
Modélisation par application d'un plan factoriel*

Soutenu le 18/06/2018 devant le jury composé de :

- | | | |
|----------------------------------|--------------|---|
| ➤ Mr M. Adjdir | Président | Maitre de conférences -A- à l'université de Saida |
| ➤ M ^{me} A. Ramdani | Examinatrice | Maitre de conférences -A- à l'université de Saida |
| ➤ M ^{elle} Z. Ould kada | Examinatrice | Maitre de conférences -B- à l'université de Saida |
| ➤ Mr B. Medjahed | Encadreur | Maitre de conférences-B- à l'université de Saida |

Année Universitaire 2017 /2018

R e m e r c i e m e n t s

*Au terme de ce travail, nous exprimons nos vifs
remerciements :*

*A notre encadreur, Monsieur B.MEDJAHED , Maitre de
conférences à l'Université de Saida, pour sa compréhension
et ses conseils durant toute la période de préparation de ce
modeste travail.*

*A Monsieur le président et aux membres du jury qui nous
ont fait l'honneur de bien vouloir accepter à examiner ce
travail*

*A tous ceux qui nous ont aidé et soutenus de près ou de
loin pour la réalisation de ce travail.*

Dédicace

À nos très chers parents

À nos sœurs et frères

À tous nos amis et collègues

À tous ceux qui nous sont chers

Bentaleb Soumia et Arfa Sarra

Sommaire

Introduction Générale	01
<i>Chapitre I : Généralités sur les argiles</i>	
I.1 Introduction	2
I.2 Définition	2
I.3 Structure des minéraux argileux	2
I.4 Classification des argiles	4
I.5 La bentonite	5
I.5.1 Origine de la bentonite	5
I.5.2 Types de bentonites	5
I.5.3 Propriétés de la bentonite	6
I.5.4 Utilisations de la bentonite	7
Références	10
<i>Chapitre II : Généralités sur les colorants</i>	
II.1 Généralités sur les colorants	12
II.2 Définition	12
II.3 Classification des colorants	13
II.3.1 Classification Chimique des Colorant	13
II.3.2 Classification tinctoriale	16
II 4 Utilisation des colorants	18
II.5 Toxicité des colorants	18
II.6 Aperçu sur la Rhodamine B	19
Références	21
<i>Chapitre III : théories sur l'adsorption</i>	
III.1 Introduction	23
III.2 Définition	23
III.3 Types d'adsorption	23
III.3 .1. Adsorption chimique (ou chimisorption)	23
III.3. 2. Adsorption physique (ou physisorption)	23
III.4 Isothermes d'adsorption	24

III.5.Mécanisme d'adsorption	28
III.6. Paramètre influençant sur l'adsorption	28
III.7. Modèles cinétiques d'adsorption	29
III.8 Domaine d'application de l'adsorption	30
Références bibliographiques	31
<i>Chapitre IV : Plans d'expériences</i>	
IV.1 Généralités	33
IV.2 Démarche méthodologique	33
IV.3 Notion d'espace expérimental	33
IV.4 Espace expérimental	35
IV.5 Domaine d'étude	
IV.6 Notion de surface de réponse	36
IV. 7 Matrice de Box- Behnken	37
IV.8 Notion de modélisation mathématique	39
Références	40
<i>Partie expérimentale</i>	
I. Réactifs et appareils utilisés	41
II. Préparation de la bentonite purifiée	42
II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique	42
II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux	42
II.1.2 Purification de l'argile	43
III. Caractérisations	44
III.1 Analyse chimique	44
III.2 Analyse par diffraction rayons X	44

IV. Etude de l'adsorption du Rhodamine B par les échantillons argileux	44
IV.1 Procédure de dosage	45
IV.2 Réalisation de l'adsorption	45
IV.3 Etude paramétrique d'adsorption	45
IV.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Rhodamine B par bentonite sodique (B-Na) utilisant la méthodologie des plans d'expériences	46
Références	48
<i>Résultats et discussion</i>	
Introduction	
I Caractérisation	48
I.1 Analyse chimique élémentaire	48
I.2 Analyse par DRX	48
II Etude paramétrique d'adsorption de la Rhodamine B par la bentonite	49
II.1 Courbe d'étalonnage	49
II.2 Etude de l'effet du temps d'agitation	50
II.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	51
II.4 Effet du rapport masse d'argile/Volume de la phase aqueuse m/V sur le rendement d'adsorption	53
II.5 Effet de la concentration initiale du colorant	54
II.6 Isothermes d'adsorption	55
II.7 Etude thermodynamique	57
III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	60
III.1 Présentation des résultats	60
III.2 Résolution de la matrice	61
Références (Parties expérimentale et discussion)	64
<i>Conclusion générale</i>	65

LISTE DES FIGURES

N°	Chapitre I: Les Argiles	Page
01	Type tétraédrique de motif cristallin	02
02	Type octaédrique de motif cristallin	03
03	Représentation schématique d'un feuillet de phyllo silicates 2/1	03
04	Domaines d'études des argiles.	09
Chapitre II: Les colorants		
05	Exemple de colorant anthraquinonique	14
06	Structure moléculaire d'un Colorant triphénylméthane	15
07	Structure de l'indigo	15
08	Structure moléculaire d'un colorant xanthène	15
09	Exemple de colorant nitré.	16
10	Colorant direct	17
11	Colorants mordant	18
12	Structure chimique de la Rhodamine B	20
Chapitre III: Adsorption		
13	Représentation des différentes isothermes d'adsorption	26
14	Modèle d'adsorption de multicouches	27
15	Configuration spatiale des différentes interfaces	28
Chapitre IV: Plans d'expériences		
16	Organigramme général de traitement des plans d'expériences	34
17	Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.	35
18	Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points	36
19	Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs	36
20	La surface de réponse	37
21	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	38

	Partie expérimentale	
22	Schéma simplifié représente l'organigramme pour la préparation des différents échantillons argileux	44
	Résultats et discussion	
23	Diffractogramme de rayons X d'argile de Saïda BenS-B	51
24	Courbe d'étalonnage	52
25	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation $C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $m/v = 0.4 \text{ mg/ml}$	53
26	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant par la bentonite sodique BenS-Na	54
27	Cinétique du premier ordre de l'adsorption du colorant par la bentonite sodique	55
28	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/V $C_0 = 2 \text{ mg/l}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $t_{eq} = 30 \text{ minutes}$	56
29	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration du colorant $T = 20^\circ\text{C}$, $m/V = 4 \text{ mg/ml}$, $t_{eq} = 30 \text{ minutes}$	57
30	Ajustement de la loi de Langmuir	58
31	Ajustement à la loi de Freundlich	59
32	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température $C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $m/V = 0.4 \text{ mg/ml}$; $t_{eq} = 30 \text{ minutes}$	60
33	Evolution de $\text{Ln } K_d$ en fonction de $1/T$	61

LISTE DES TABLEAUX		
N°	Chapitre I: <i>les Argiles</i>	Page
01	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèces	04
02	Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.	07
Chapitre II : <i>Les colorants</i>		
03	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	12
04	Classification standard des colorants	18
05	les propriétés de rhodamine B	20
Chapitre III: <i>Adsorption</i>		
06	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.	24
<i>Partie expérimentale</i>		
07	Récapitulatif des réactifs utilisé	42
08	Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation	47
<i>Résultats et discussions</i>		
09	Composition chimique de l'argile de Saïda (BenS-B) par XRF.	48
10	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	49
11	Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps	52
12	Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/V	53
13	Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale du colorant	54
14	Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction des concentrations initiale et à l'équilibre du colorant	56
15	Effet de la température sur le rendement d'adsorption	57
16	Evolution de $\ln K_d$ en fonction de la $1/T$	59
17	Valeurs des fonctions thermodynamiques	59
18	Niveaux et variables du plan factoriel	60
19	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rhodamine B	61

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

ATG : analyse thermogravimétrie

BenS-B: Bentonite brute de Saida

BenS-Na : Bentonite de Saida sodique

CEC : capacité d'échange cationique

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

DL : Dose létale d'un colorant

DRX : Diffraction des rayons X.

I : intensité de faisceau émergeant de la solution

I_0 : intensité de faisceau incident

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 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

K_d : coefficient de distribution pour l'adsorption

l : longueur de parcours optique

m : masse de l'adsorbant

m_A : masse d'argile.

pH_i : pH initial de la phase aqueuse.

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

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

q_e : La quantité de soluté adsorbé par unité de masse

R : Rendement d'adsorption.

R^2 : Coefficient de corrélation

R^2_a : Coefficient de détermination ajusté

V : volume de la solution

Introduction Générale

Diverses activités humaines dans les domaines industrielles, urbaines ou agricoles, provoquent la pollution de l'eau qui est l'origine de la vie sur terre. A titre d'exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile, déversées dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable, constituent une grande menace de l'environnement.

De nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Plusieurs techniques de dépollution sont développées, dont l'adsorption est la plus employée en utilisant des matériaux adsorbants efficaces et plus économiques.

L'objectif de ce travail, est d'étudier la capacité d'adsorption d'un colorant polluant fréquemment présent dans les effluents industriels, la Rhodamine B, sur une argile brute disponible dans la région locale de Saida (Algérie).

Ce présent travail est subdivisé en trois parties :

La première partie concerne une étude bibliographique renfermant des généralités sur les argiles et leurs propriétés ainsi que sur les colorants en matière de caractéristiques et toxicité et enfin des notions théoriques sur l'adsorption.

La seconde partie de ce travail concerne l'expérimental où les différents réactifs, instruments, méthodes de caractérisations et de dosage, sont présentés. Les différents protocoles et étapes expérimentales ainsi que les valeurs des paramètres opératoires utilisés pour chaque expérience, sont mentionnés. Dans cette partie, on a présenté aussi les domaines d'études des variables opératoires influant sur l'efficacité d'adsorption par l'utilisation de la méthodologie des plans d'expériences.

La dernière partie du travail concerne la présentation des résultats trouvés ainsi que leurs interprétations essentiellement les résultats trouvés à partir de l'étude paramétrique ainsi que celle de la méthodologie des plans d'expériences.

Enfin, une conclusion générale qui récapitule l'essentiel du travail réalisé.

Chapitre I

Les argiles

I.1 Introduction

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. En raison de leurs propriétés remarquables, tel que le gonflement et la capacité d'échange cationique, les argiles occupent un vaste champ d'application, comme terre décolorante dans l'industrie de la matière grasse, dans l'industrie des papiers, des peintures, dans la fonderie, la catalyse, l'adsorption de matières organiques et pigments [1].

I.2 Définition

L'argile est une matière première d'origine volcanique utilisée depuis la plus haute antiquité, elle est composée essentiellement de la montmorillonite (plus de 70% en masse), définie comme une substance minérale formée de silicates d'alumines hydratés, présentant une structure feuilletée, le feuillet de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

En Algérie, les gisements d'argile les plus importants se trouvent au nord-ouest du pays dont les réserves sont estimées à un million de tonnes.

I.3 Structure des minéraux argileux

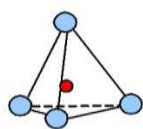
Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement de feuillets séparés par des intervalles qu'on appelle espace interfoliaire. L'association du feuillet et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale du minéral phylliteux.

I.3.1 La maille cristalline :

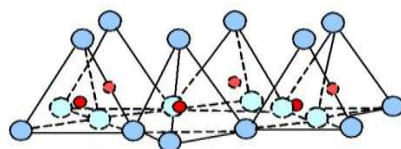
C'est la structure élémentaire du cristal. Le feuillet est constitué de deux types de motifs cristallins : type tétraédrique et type octaédrique.

a- Type tétraédrique :

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont occupés par quatre ions d'oxygène.



a) tétraèdre



b) couche tétraédrique

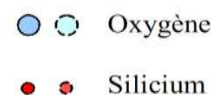


Figure 1: Type tétraédrique de motif cristallin

b- Type octaédrique :

Ce type de motif cristallin correspond au cas où un atome d'aluminium ou de magnésium est au centre d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par les ions O^{2-} ou OH^- [1]. La figure suivante représente la structure d'un octaèdre alumineux.

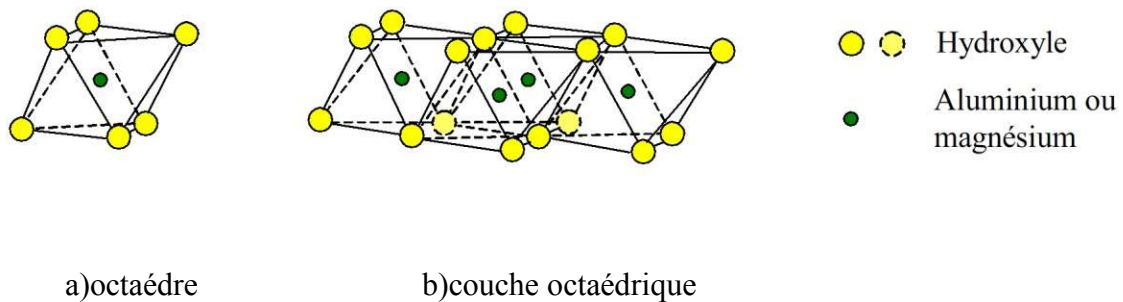


Figure 2 : Type octaédrique de motif cristallin

1.3.2 Feuille :

Le feuillet est une superposition de couche tétraédrique et octaédrique. Cet assemblage est très stable et très énergétique. Il y a deux types de feuillet : type 1/1 (T/O) tel que Kaolinite et type 2/1 (T/O/T) comme la montmorillonite [2] (voir Figure 3).

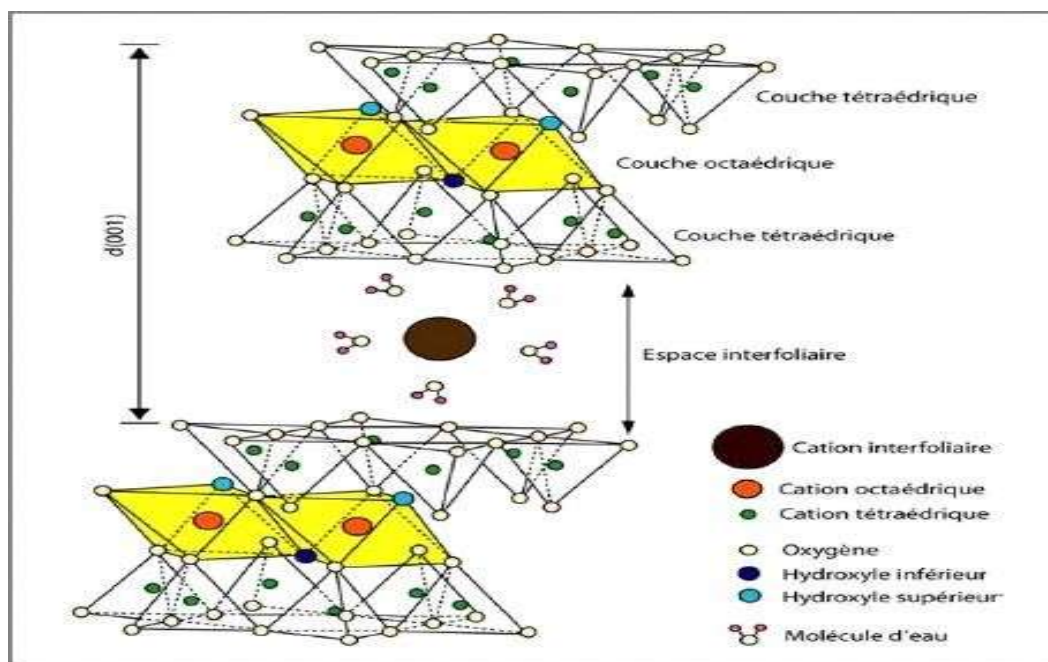


Figure 3 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2/1 [3].

1.3.3 Espace interfoliaire :

Les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires. Ces espaces sont de l'ordre de quelques angströms. On trouve dans cet espace divers cation tel que : Ca^{2+} , Na^+ et K^+ ,...etc. Il est augmenté par un procédé physique (thermique) ou chimique (acide) qu'on appelle activation [4].

I.4 Classification des argiles

Les argiles peuvent être classées selon les catégories ou familles suivantes :

a) Famille à 7 Å^o :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

Exemple : kaolinite, antigorite

b) Famille à 10 Å^o :

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å. Cette famille contient deux groupes : le groupe de smectite (la montmorillonite) et le groupe des micas (l'illite).

c) Famille à 14 Å^o :

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Son épaisseur est d'environ 14 Å (Exemple : chlorite).

Les principaux groupes de minéraux argileux sont classés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leur espèces.

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T (couches de tétraèdre) O (couche d'octaèdre)
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O ; T-O
Smectite	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T-O-T ; T-O-T H ₂ O, cations
Chlorite	Chlorite	Minéraux à 3 couches T-O-T-O T-O-T-O

I.5 La bentonite

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [5].

I.5.1 Origine de la bentonite

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) [6].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement l'ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) [7].

I.5.2 Types de bentonites

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

- ❖ Bentonites sodiques naturelles où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption.
- ❖ Bentonites calciques naturelles où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques.
- ❖ Bentonites actives: 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. [8].

I.5.3 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 [9] :

➤ **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 négative 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.

➤ **Capacité d'échange cationique**

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cations non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i.e., charge de surface et structurale). La CEC est fonction du pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre.

Plusieurs méthodes pour déterminer la CEC ont été engendrées. Au début, la détermination du CEC des argiles a été effectuée en saturant l'argile par un cation puis en éliminant l'excès du sel utilisé pour le traitement. Ce cation est échangé par plusieurs cycles d'échange/lavage par un autre cation [10]. Les solutions recueillies sont employées pour la détermination de la quantité du cation remplacé.

D'autres méthodes ont été proposées par l'utilisation de surfactants cationiques [11], des ions cobalthéxamine [12], silverthiourea [13], cuivré bis-éthylène diamine [14] ou cuivré triéthylène tétramine [15].

Les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau 2 [16].

➤ **Colloïdalité**

La Colloïdalité de l'argile vient du fait des charges négatives présentes à la surface des particules sollicitent des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à se réunir en agrégats assurant la stabilité de la suspension. Dans le cas de la Mt, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion O^{2-} et OH^- fortement liés, autour du quel gravité un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système (H^+ et cations échangeables) [17].

Les propriétés colloïdales sont d'une grande importance pour les procédés de purification des argiles, car elles nous permettent d'éliminer des impuretés non argileuses de densité relativement élevées par sédimentation.

Tableau 2. Surface spécifique et CEC de quelques minéraux argileux.

Minerai	Surface interne (m ² /g)	Surface externe (m ² /g)	Surface totale (m ² /g)	C.E.C (Miliéquiv/100g)
Kaolinite	0	10 - 30	10-30	5 -12
Illite	20 - 55	80 -120	100 -175	10 - 40
Smectites	600- 700	80	700 -800	80 -150
Vermiculite	700	40 -70	760	100 -150
Montmorillonite	750 -800	80	880	50 -150
Chlorite	-	100 175	100 -175	10 -40

I.5.4 Utilisations de la bentonite

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup domaines d'industries [18] :

a- Forage

Une autre utilisation conventionnelle de bentonite est comme constituant de boue pour le forage de puits d'eau de pétrole. Ses rôles sont principalement de sceller les murs de forage.

b- Fonderie :

La bentonite est employée comme matériel de liaison dans la préparation du sable de bâti pour la production du bâti de fer, en acier et non ferreux.

c- Pelletisation :

La bentonite est employée comme lieur dans la production des granules de minerai de fer. Par ce processus, des fines de minerai de fer sont converties en granules sphériques, appropriés comme matériel d'alimentation dans des fourneaux pour la production de fonte.

d- Construction et génie civil :

La bentonite dans des applications de génie civil est employée traditionnellement comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant dans des murs, dans le perçage d'un tunnel.

e- Marchés environnementaux :

Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui naturellement devraient contenir la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants. La bentonite est la couche protectrice active de recouvrements.

f- Décoloration des Huiles/marchés de nourriture :

La bentonite est utilisée dans le déplacement des impuretés en huiles où ses propriétés adsorptions sont cruciales dans le traitement d'huiles de table et de graisses, la bentonite est employée comme agent de clarification.

g- Agriculture :

La bentonite est employée comme un supplément d'alimentation des animaux, en tant qu'aide de pelletisation dans la production des granules d'alimentation des animaux, comme une aide de fluidité. Elle est employée comme échangeur ionique pour l'amélioration et le traitement du sol.

h- -Pharmaceutiques, produits de beauté et marchés médicaux :

La bentonite est employée comme remplisseur en pharmaceutiques, et en raison de son absorption/adsorption fonctionne, il permet la formation de pâte. De telles applications incluent protecteur industriel écrème, peroxyde de zinc, mouille des compresses, et des antiracistes pour l'eczéma; Dans la médecine, la bentonite est employée comme antidote dans l'empoisonnement de métal lourd. Les produits personnels de soin tels que les paquets de boue, la peinture de coup de soleil, et le visage écrément peuvent tout contenir la bentonite.

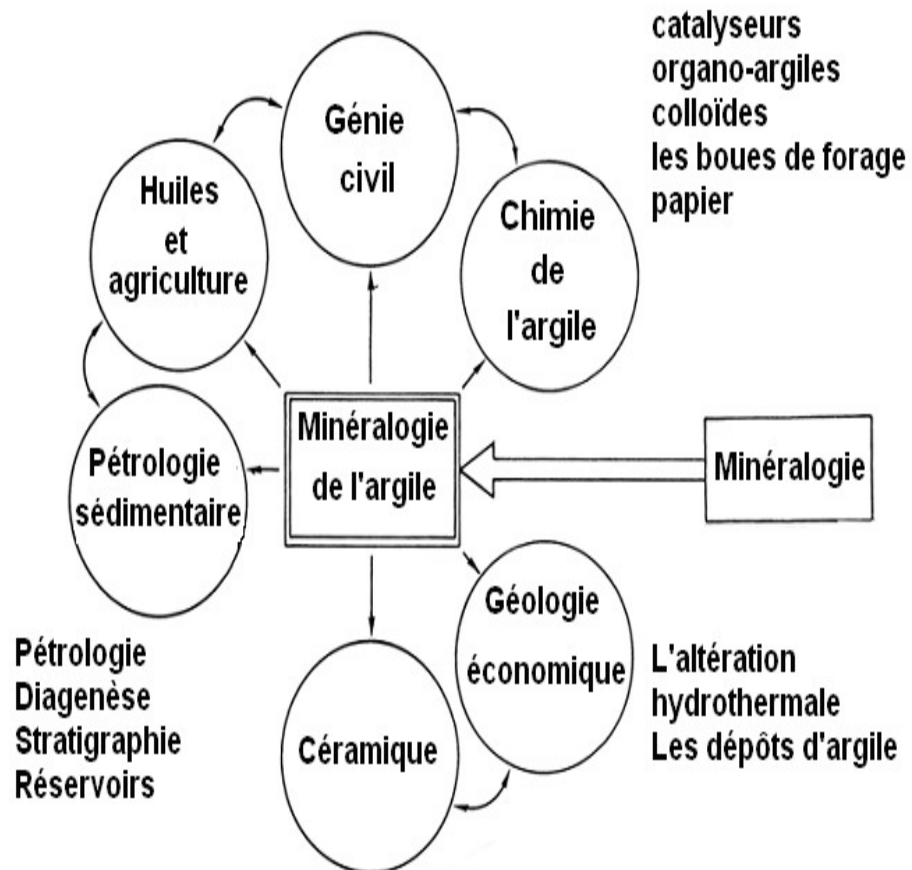


Figure 4: Domaines d'études des argiles. [19].

Références argiles

- [1] S. Caillère S. Henin et M. Rautureau , « minéralogie des argiles : Classification et Nomenclature (Tome 1) », Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [2] AIPEA (association internationale pour l'étude des Argiles),newsletter n°32,february1996.
- [3] D.M. Moore, R.C. Reynolds, « X-ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals », 2nd edition, Oxford University Press, 1997.
- [4] Boucher, A. meunier, P. er sardinier , « Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayon X ,BULLETIN Elf Exploration production, memoires23 , p.136.pau.2000.
- [5] A.Colin ,Chimie organique. Tome 2 éditions Paris (1970).
- [6] C. Bardon « Recommandations pour la détermination Expérimentale de la capacité d'échange des cations de milieux argileux ».
- [7] R. Perrin, S.J. pierre. "Chimie industrielle» 2eme édition,). (1999).
- [8] H. Sadki, K. Zait ,M. Saidi, Adsorption d'un colorant cationique d'un milieu aqueux sur une argile locale activée, Rapport bibliographique, Université Abdelmalek Essaâdi -Maroc, 2014.
- [9] B. Nouzha, Elimination du 2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, (2007).
- [10] M. Janek, G.Lagaly, « Interaction of a cationic surfactant with bentonite: a colloid chemistry study ». Colloid Polym Sci 281, 293-301, 2003.
- [11] J. Pleysier, A. Cremers, « Stability of silver-thiourea complexes in montmorillonite clay ». Farad. Trans, 71, 256-264, 1975.
- [12] L. Orsini, J.C. Remy, « Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols.Science du sol », 4, 269-275, 1976.
- [13] F. Bergaya., M. Vayer, « CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex ». Applied clay science, 12, 275-280, 1997.
- [14] L.P. Meier, G. Kahr, « Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine ». Clays and Clay Minerals, 47, 386-388, 1999.
- [15] R. Morel, « Les sols cultivés », Ed. Lavoisier, Paris, 1996. S. Touati, mémoire magister, université d'Oran, 2005.

- [16] M. Yardakoc, M. Akcay, Y. Tonbul, F. Ok, K. Yardakoc, « Microporous and Mesoporous Materials » 111,211, 2008.
- [17] Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh , S.J.I. Allen, M.N. Ahmad, G.M. Walker« Competitive adsorption of reactive dyes from solution: Equilibrium isotherm studies in single and multisolute systems ». Chemical Engineering Journal 128 , 163-167,2007.
- [18] R. Issaadi, F. Garin, C Chitour , G Maire :Catalytic behaviour of combined palladium acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons; Applied Catalysis A: General 207 , 323–332,2001.
- [19] F. Derroueche, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, Diplôme de Magister, Université M'Hamed bougara- Boumerdes-Algérie, 2006/2007.

Chapitre II

Généralités sur les colorants

1. Généralités sur les colorants

L'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau dans le processus de fabrication. La présence de matières colorantes dans les rejets textiles cause des dégâts à l'environnement puisqu'ils sont toxiques même à des faibles concentrations.

Actuellement, les rejets de l'industrie du textile sont lourdement chargés en colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorant dont la faible biodégradabilité rend les différents traitements difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

Avant de citer les méthodes de traitement des effluents textiles on va tout d'abord rappeler les grandes familles chimiques des colorants qui constituent la plus part du marché des colorants textiles.

II.2 Définition

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 3 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante[1].

Tableau 3 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette Propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est Particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [1].

II.3 Classification des colorants :

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

II.3.1 Classification Chimique des Colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [2].

a- Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. 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 [4,5]. 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. Il est estimé que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [5]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [3].

b- Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes

hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

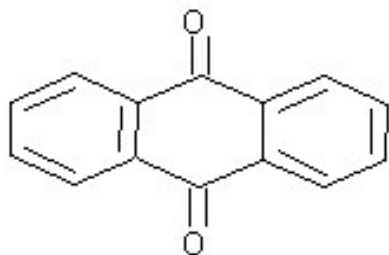


Figure 5: Exemple de colorant anthraquinonique

c- Les Colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

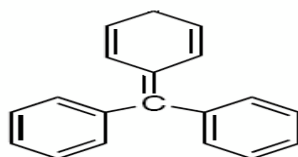


Figure 6: Structure moléculaire d'un Colorant triphénylméthanés

d- Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [5].

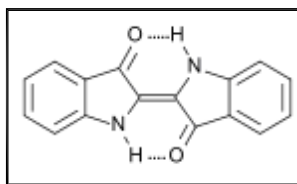


Figure 7: Structure de l'indigo

e- Les colorant xanthènes

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [4]

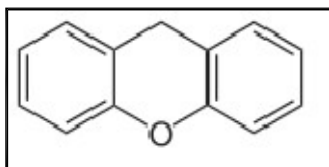


Figure 8: Structure moléculaire d'un colorant xanthène

f- Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). [6].

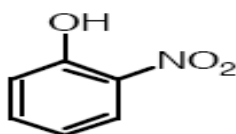


Figure 9 : Exemple d'un colorant nitré.

g- Les colorants de cuve:

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium (Na₂S₂O₈), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau. Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la

soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes, leurs qualités de résistance notamment en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière [9]

II. 3.2 Classification tinctoriale :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Selon la liaison colorant/substrat qui est de type : ionique, hydrogène, Van der Waals ou covalent. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

a. 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 [7].

La fonction acide joue le rôle d'élément solubilisant, car elle facilite l'ionisation de la molécule de colorant au sein du solvant.

b. 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 disparaitre 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 [7].

c - Les colorants directs:

Les colorants directs contiennent des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule. [8].

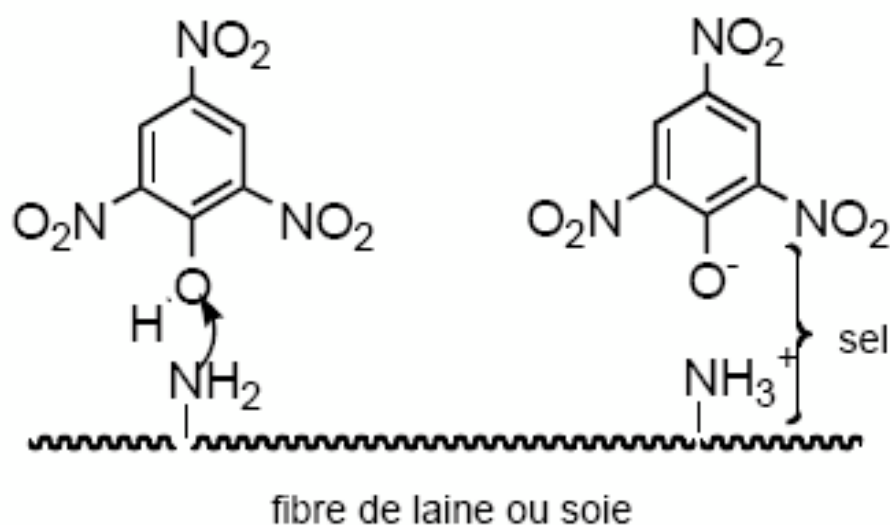


Figure 10: Colorant direct.

d. 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. La figure 11 donne un exemple de colorant mordant [10].

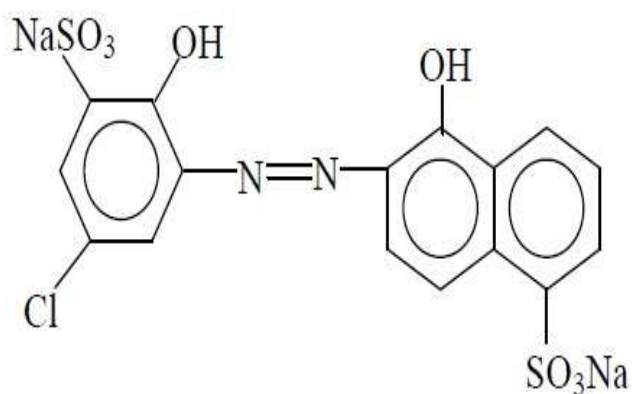


Figure 11 : Colorant .mordant .

Tableau 4: Classification standard des colorants [11].

<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique</p> <ul style="list-style-type: none"> - colorants acides - colorants directs - colorants à mordants 	<p>Colorants acquérant une réaction chimique</p> <ul style="list-style-type: none"> - Colorants de cuve - colorants au soufre - colorants azoïque
<p>Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique</p> <ul style="list-style-type: none"> -colorants basiques 	<p>Classe spéciale des colorants</p> <ul style="list-style-type: none"> - colorants disperses - colorants soluble - pigments - colorants naturels

II 4 Utilisation des colorants

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- ✓ Pigments (industrie des matières plastiques).
- ✓ Encre, papier (imprimerie).
- ✓ Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).
- ✓ Pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment).
- ✓ Colorants capillaires (industrie des cosmétiques).
- ✓ Colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique).
- ✓ Carburants et huiles (industrie automobile etc.,...).
- ✓ Colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical etc.

II.5 Toxicité des colorants

II.5.1 Toxicité et impact environnemental

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

II.5.2 Toxicité sur la santé humaine

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés. En effet, des chercheurs [12, 13], ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets

similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane [12].

Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chélite de rouge).

Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérogènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie [13]. En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands [14]. D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'oedème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite [15].

II.6 Aperçu sur le Rhodamine B

La rhodamine B est un composé organique colorant (teinture). Comme les autres rhodamines, elle est souvent utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoromètres. Les colorants rhodamine sont utilisés abondamment dans des applications de biotechnologie telles que la microscopie à fluorescence, la cytométrie en flux, la spectroscopie de corrélation de fluorescence.

La rhodamine B est utilisée en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, quelques fois en association avec l'auramine O. Le complexe auramine-rhodamine peut colorer les bacilles acido-alcool-résistants (BAAR), notamment Mycobactérie.

La rhodamine B émet vers 610 nm quand elle est utilisée dans un laser à colorants. Son rendement quantique de luminescence est de 0,65 dans l'éthanol basique, 0,49 dans l'éthanol, 1,0 ou 0,68 dans l'éthanol à 94 %. Le rendement de fluorescence est dépendant de la température [16]

La solubilité de la rhodamine B dans l'eau est de $\sim 50 \text{ g.L}^{-1}$. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$. Une eau du robinet chlorée décompose la rhodamine B. Les plastiques absorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre [17].

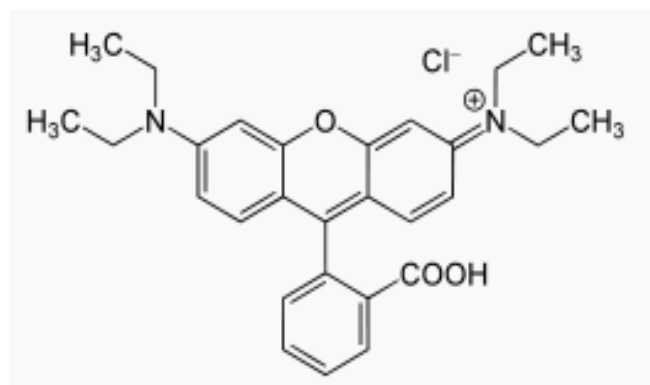


Figure 12 : Structure chimique de la Rhodamine B

II.6.1 Propriétés physico-chimiques de rhodamine B

Le tableau suivant représente quelques propriétés physico-chimiques de rhodamine B.

Tableau 5: Les propriétés de rhodamine B

Propriétés chimiques	
Formule brute	C ₂₈ H ₃₁ ClN ₂ O ₃
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
Propriétés physiques	
T° fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g.L ⁻¹ à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³

Références:

- [1] E. Z. Guivarch., Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée,2004
- [2] M.Capon., V. Courilleu., C.Valette., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999, A.R. Bally, C. Ballif, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Lévy, V.I. Parvulescu, Appl. Catal. B : Environ., 2000, 25, 83.
- [3] D. Chebli , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université Farhat Abbas-Sétif-Algérie,2012.
- [5] V.K .Gupta., Mittal A., Krishnan L, Gajbe V, Adsorption kinetics and column operations for the removal and recovery of malachite green from wastewater using bottom ash. Sep. Purif. Technol. 40, 87–96 (2004).
- [6] A. Mittal., L .Kurup .Krishnan., V.K .Gupta., Use of waste materials-bottom ash and de-oiled soya, as potential adsorbents for the removal of amaranth from aqueous solutions. J. Hazard. Mater. 117, 171–178 (2005).
- [7] C.Marjorie. Chimie organique moderne. Editions Inter,Paris(1977).
- [8]W. Lemikchi, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation, thèse de doctorat », université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.
- [9] « Etude Structurale des argiles modifiées Appliquées à l'adsorption des polluants Thèse de Doctorat, », Université MUSTAPHA STAMBOULI DE Mascara 2017
- [10] E.G. Degremont Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique
- [11] Inrs, « Dermatoses professionnelles aux colorants », document pour le médecin de travail N°100, France, 4ème trimestre, 2004.
- [12] H.Desoille, J.Scherrer, R.Truhauter, « Précis de médecine du travail », 5ème Edition Masson, 1987.
- [13] C. Bliefert, R. Perraud, « Chimie de l'environnement : air, eau, sols, déchets ». Editions de boeck, Bruxelles, 2004.
- [14] R. Han, D. Ding, Y. Xu, W. Zou, Y. Wang, Y. Li, L. Zou, « Use of rice husk for adsorption of congo red from aqueous solution in column mode », Bioresour. Technol, 99,29382946,2008.

[15] S. Chatterjee, B P .Chatterjee, A K. Guha, « Adsorptive removal of congo red, a carcinogenic textile dye by chitosan hydrobeads: binding mechanism, equilibrium and kinetics », *Colloids Surf, A: Physicochem. Eng*, 2007.

[16] R.GILBIN Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires : spéciation, biodisponibilité et toxicité (2001).

Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). L'Université de Genève.

[17] R.A Goyer and M.A Lehlmen. Toxicology of trace elements. Edition John Willey and Sons(1977).

Chapitre III

Notions théoriques sur l'adsorption

III.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface qui correspond à la fixation de molécules (adsorbats) sur la surface d'un solide (adsorbant ou substrat). C'est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Elle est essentiellement utilisée pour le traitement de l'eau et de l'air. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible [1]. La nature de la surface adsorbante joue un rôle essentiel dans ce phénomène [2].

III.2 Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence de forces non compensées à la surface de l'adsorbant [3]. Il se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz /solide ou liquide/solide) [4].

III.3 Types 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 [5].

III.3.1. Adsorption chimique

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [6]. Les molécules chimisorbées ne peuvent pas, dans ce cas, bouger librement à la surface. Elle génère de fortes énergies d'adsorption et est favorisée par les températures élevées [7].

III.3.2. Adsorption physique

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase liquide, ces forces attractives sont de nature physique, telles que les forces de Van DerWaals.

Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules et opèrent à des énergies faibles de l'ordre de 2 à 6 kcal/mol. Il n'y a pas de formation de nouvelles liaisons, mais elle résulte de la présence des forces intermoléculaires qui agissent entre deux particules [8]. La comparaison des deux types d'adsorption pourrait être appréciée à partir du tableau suivant:

Tableau 6 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [9].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Énergie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Élevé
Nature de liaison	Physique	Chimique
Énergie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide	Lente
État de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

III.4 Isothermes 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 [10].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [11].

III .4.1 Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 13 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses :

- 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. [12]

III .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. [13].

III .4.1.2 Isotherme d'adsorption de type S

Pour l' isotherme de type **S**, la courbe est sigmoïdale et présente un point d'inflexion, ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins de deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique, ils ont une faible affinité pour les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement [14].

III .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 [15].

III.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. [13].

Le tracé des isothermes de type C donne une droite passant par l'origine. L'allure du graphe (droite) indique que le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est le même pour n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution « K_d ». Elles concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer moins dans les pores pour déplacer le solvant [14]

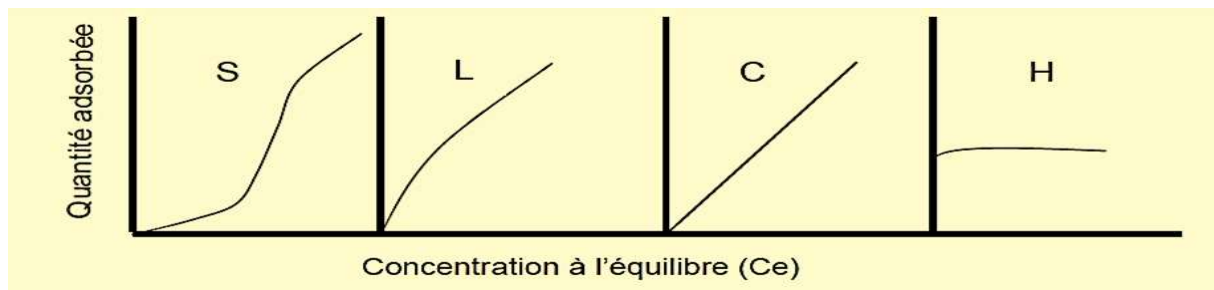


Figure 13: Représentation des différentes isothermes d'adsorption [16].

III.4.2 Modélisations de l'adsorption

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Les équations de Langmuir, Freundlich et BET ont l'avantage d'être simples et souvent appropriées à la modélisation de cinétiques d'adsorption en milieu aqueux, que nous citons ci-dessous [17].

III.4.2.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies:

- ✓ l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- ✓ Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ✓ l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [18,19].

L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

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

III.4.2.2 Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface d'un adsorbant [20].

Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles. Elle représente sous la forme:

$$q = K.C^{1/n} \quad (2)$$

C: Concentration des polluants sur le solide (mg/l).

K : Constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbat.

n : Constante relative à l'affinité entre l'adsorbat et la surface.

A partir d'une série de points expérimentaux, les constantes K et n sont déterminées par linéarisation de l'équation [4] suivante :

$$\text{Log } q = \text{Log } K + \left(\frac{1}{n}\right) \text{Log } C_e \quad (3)$$

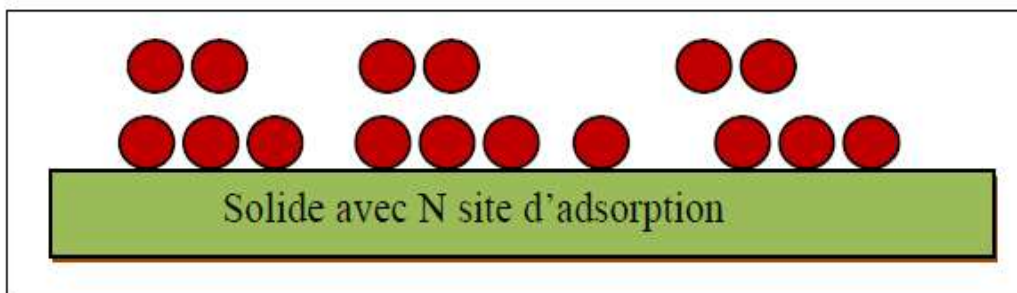


Figure 14: Modèle d'adsorption de multicouches [21].

III.4.2.3 Modèle de BET (Brunaue, Emmett, Teller)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbat, une distribution homogène des sites sur la surface de l'adsorbant et l'existence d'une énergie d'adsorption qui retient la première couche de molécules adsorbées et une deuxième énergie qui retient les couches suivantes .Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la

solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration (Cs) de saturation[22,23].
L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K_B \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (K_B - 1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (4)$$

C : Concentration au temps t (mg /l).

C₀: Concentration initiale (mg/l).

q_t: Capacité adsorbée au temps t en (mg/g).

q_m : Capacité de rétention mono moléculaire en (mg /g).

K_B : Constante de BET.

III.5.Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent. La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [24,25].

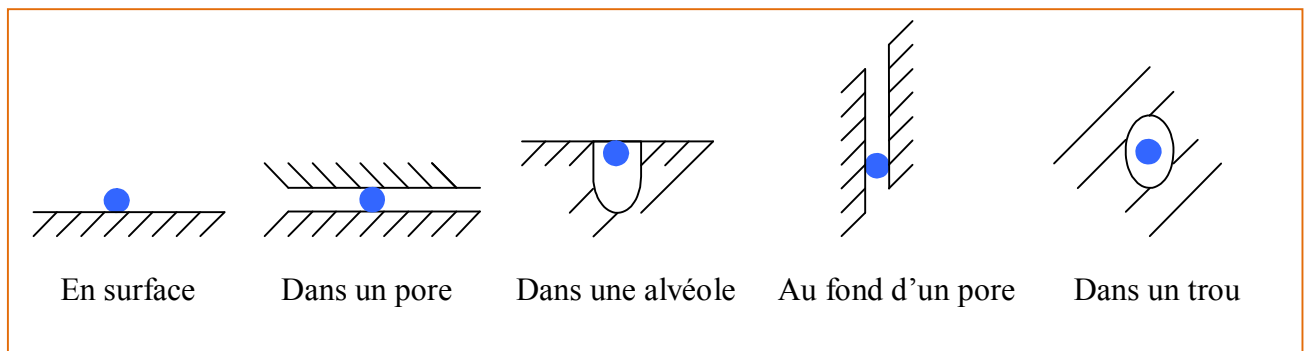


Figure 15 : Configuration spatiale des différentes interfaces.

III.6. Paramètre influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [26].

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Température:** l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [27].
- **Concentration :** l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- **Affinité chimique :** pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. [28,29].
- **Dimensions des pores :** Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. [30].
- **Surface spécifique:** l'adsorption est directement proportionnelle à la surface spécifique [31].
- **Nature de l'adsorbât:** 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. [32].

III.7. 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:

III.7.1 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 [33] :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (5)$$

III.7.2 Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle du pseudo deuxième ordre est représenté par la formule suivante [34]:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (6)$$

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

$$h = k_2 q_e^2 \quad (7)$$

Avec,

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

qt : quantité d'adsorbat 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.8 Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption qui s'avère comme un traitement efficace à l'industrie. En pratique, elle est utilisée dans les domaines suivants:

- ❖ Séchage.
- ❖ Traitement des huiles.
- ❖ Traitement des gaz.
- ❖ Industrie textile.
- ❖ Décoloration et traitement des eaux [35]

Références

- [1] El Azzouzi, M., Mountacer, H., & Mansour, M. Kinetics of photochemical degradation of imazapyr in aqueous solution. *Fresenius Environmental Bulletin*, 8(11), 709-717, (1999).
- [2] S.Colombani-Bosinco, "Elimination du chrome hexavalent par adsorption et réduction sur biomatériaux. Applications au traitement des eaux", Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, 1997.
- [3] L.Naidja, Elimination du colorant orange en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, mémoire de magistère en chimie, université de Mentouri Constantine, p 23, (2010).
- [4] I. Bounour, Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de : phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain, mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, p 3, (2009)
- [5] Mechrafi, E. Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux. Diss. Thèse de doctorat: Université Mohammed V, Faculté des Sciences, Rabat (Maroc), 2002.
- [6] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31 (1980) 385-427.
- [7] E. Benaissa, "Etude de la faisabilité d'élimination de certains colorants textiles par certains matériaux déchets d'origine naturelle", Mémoire de Master, l'Université de Tlemcen, 2012, 15.
- [8] L.M Sun et F. Meunier Adsorption: aspect théoriques. (2007) *Techniques de l'ingénieur*, J 2 730.
- [9] N.Bougdah, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Mémoire Magister, Université de Skikda, P 17 ,18 (2007).
- [10] J. Fripiat, A .Jelli, J .Chaussidon. *Chimie physique des phénomènes de surface*, application aux oxydes et silicates.
- [11] A. Malchare, A. Carr, Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, *J. colloid interfaces sci*, p 149- 379, 1992.
- [12] C.H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755-765.
- [13] M.A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimentale. Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002.
- [14] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56(1988) 99-115.
- [15] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [16] A. Boivin, Disponibilité spatio-temporelle et transfert des pesticides dans le sol, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, p. 36 (2003).
- [17] F.Bouzza, Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées, Diplôme de Magister, Université Abou Bekr Belkaid –Tlemcen-Algérie, 2012
- [18] I. Zkinaly, J.Dekany. *Chem. Soc, Farady Trans* 1-85, 1989.
- [19] J.P. Divincenzo S.K. Dentel, *J. Environ. Qual.* 1193-1202.25 (1996)
- [20] H.Lata , V.K.Garg ,R.K Gupta, "Adsorptive removal of basic dye by chemically activated Parthenium biomass: equilibrium and kinetic modeling", *Desalination*, 219, 250–261 (2008).

- [21] S.Bouacherine, Eliminations des polluants spécifiques par adsorption sur charbon actif et argile traitée et non traitée, Diplôme de Magister, Université Mohamed Chérif Messaadia – Souk-Ahras-Algérie, 2013.
- [22] S.Guesmia, L'adsorption du colorant (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, Diplôme de Master, Université Mohamed Khider –Biskra-Algérie, 2015.
- [23] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.
- [24] K. Furu, K. Sawa, *Anzaic colloid and surfaces* vol 63, p 111, 1992.
- [25] Technique De L'ingénieur, *Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique* J2730-4.
- [26] A. Abouzaid, "Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile", Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [27] P. Lafrance, M. Mazet, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, *Wat. Res.*, vol 20, p 123-129, 1986.
- [28] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, *Revue. Int, Sci de l'Eau*, vol 3, p 33-40, 1987.
- [29] D. Lemarchand et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, *Env. Tech*, 1982.
- [30] D. Lemarchand, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981.
- [31] E. Slejko, M. Dekker : *Adsorption Technology: a step by step approach to processevaluation and application*, (1985), 135p.
- [32] N.Jozja et 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] 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
- [34] Y. Ho, G. McKay, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat, *Water Res.* 34 (3) (2000) 735–742.
- [35] T.Daoud, Biosorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte« La Streptomyces rimosus », Diplôme de Magister, Ecole nationale Polytechnique El-Harrach-Alger, 2007.

Chapitre IV

Les plans d'expériences

IV.1 Généralités

La technique des plans d'expériences consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs (qui sont les variables, discrètes ou continues) à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, c'est-à-dire une grandeur utilisée comme critère et en permettant de modéliser facilement les résultats. Le point délicat dans l'utilisation des plans d'expériences sera donc de minimiser le plus possible le nombre d'expériences à mener sans sacrifier la précision des résultats.

- les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,
- les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

Il existe actuellement un nombre important de plans différents. Chacun, par ses propriétés, permet de résoudre certains problèmes particuliers. Nous pouvons cependant diviser les plans d'expériences en deux grandes catégories :

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum [1].

IV.2 Démarche méthodologique

La **Figure 16** représente les différentes démarches à suivre pour construire un plan d'expérience.

IV.3 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 de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (**Figure 17**). 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.

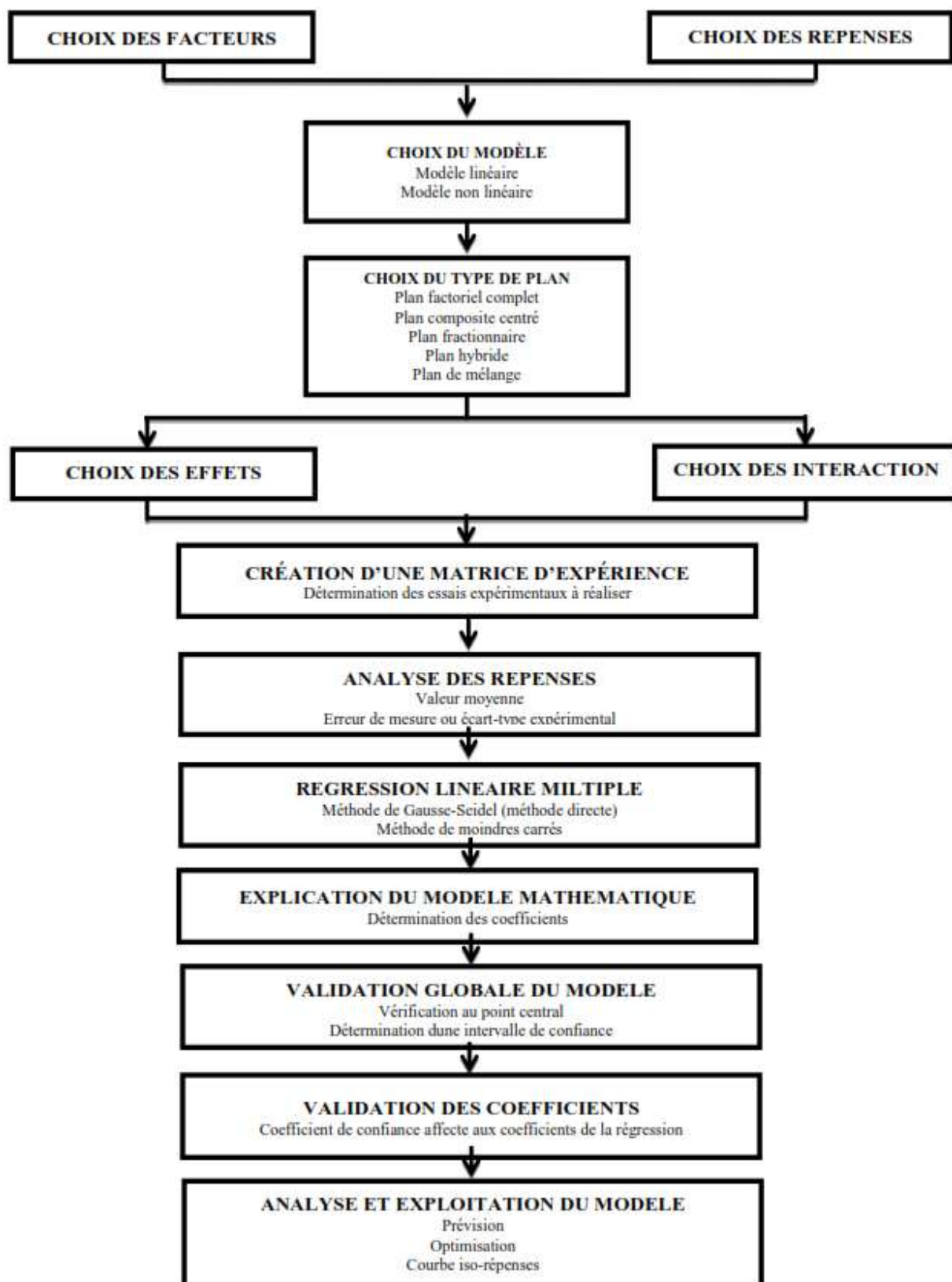


Figure 16: Organigramme général de traitement des plans d'expériences

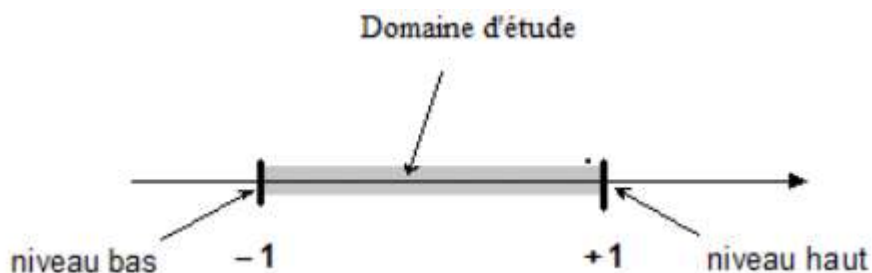


Figure 17: Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par $+1$. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

IV.4 Espace expérimental

Pour présenter l'espace expérimental nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Cet espace est appelé l'espace expérimental qui comprend tous les points du plan « Facteur 1 \times Facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience.

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (**Figure 18**). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

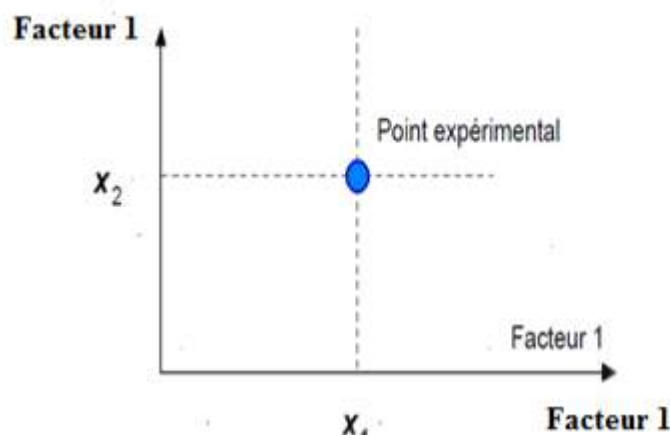


Figure 18: Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux

IV.5 Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude (**Figure 19**).

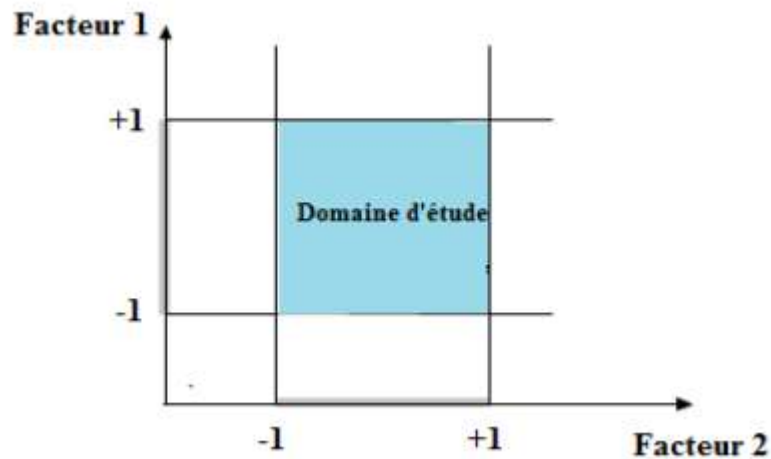


Figure 19: Le domaine d'étude est défini par la réunion des domaines des différents facteurs

IV.6 Notion de surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée *surface de réponse* (**Figure 20**).

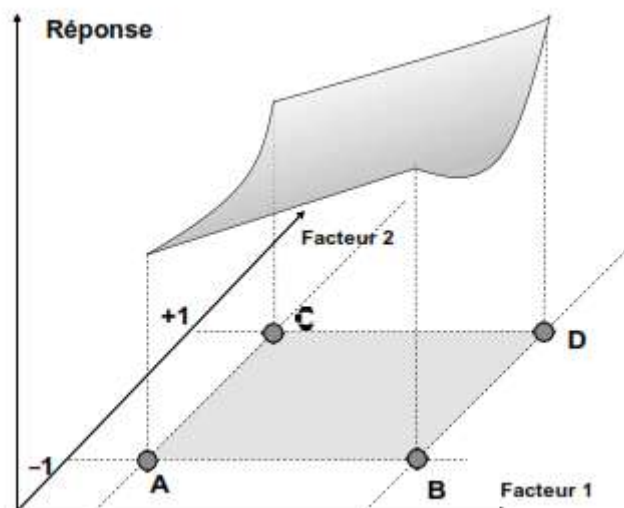


Figure 20: La surface de réponse

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.

IV. 7 Matrice de Box- Behnken

IV.7.1 Introduction

Box et Behnken ont proposé en 1960 [2,3], ces matrices qui permettent d'établir des modèles du second degré. En effet, tous les facteurs ont trois niveaux : -1 ; 0 ; +1. Ces matrices sont faciles à mettre en oeuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

IV.7. 2 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 21**). 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 [4,5].

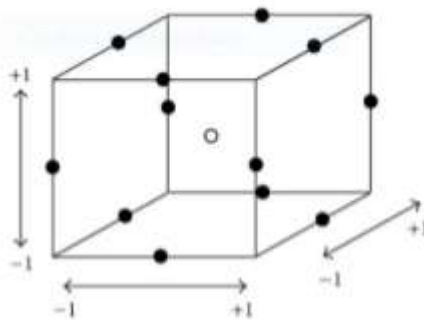


Figure 21: Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

IV.7. 3 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

Avant de réaliser les essais, il est possible de connaître un certain nombre de propriétés du plan d'expérience :

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près ;
- l'erreur sur les réponses prédites

- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

Les propriétés qui vont être établies ne sont valables que pour le modèle mathématique postulé choisi au paragraphe suivant. Si, pour certaines raisons, on est amené à changer le modèle, on doit établir les nouvelles propriétés de ce plan.

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

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (8)$$

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.

$$R_a^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L} (1 - R^2) \quad (9)$$

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

IV.7. 4 Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken (BB) présente donc l'avantage d'être moins coûteux en temps (nombre d'essais réduits) et ressources à investir pour l'expérimentation. Le modèle de BB ne permet pas de tester les traitements pour lesquels tous les facteurs sont placés simultanément à leur niveau élevé ou bas.

La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du

cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus [6,7].

IV.8 Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (10)$$

Où :

Y est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.

X_i représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).

• $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$ Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou modèle a priori [8].

Références :

- [1] Divincenzo J.P. S.K. Dentel, J. Environ. Qual.1193-1202.25 (1996)
- [2] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies. Journal of Hazardous Materials 142, 449–454 (2007).
- [3] Sandrine Karam; Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt;2004
- [4] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, Dunod, Paris, France (2001).
- [5] R.L. Mason, Statistical design and analysis of experiments, Wiley, New Jersey (2003)
- [6] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).
- [7] 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).
- [8] S. Nosrati, N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology, Desalination 266 (2011) 286–290.

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Introduction :

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. La préparation et la caractérisation des échantillons argileux ont été présentées ainsi que les différentes étapes de l'étude expérimentale paramétrique de l'adsorption du colorant « Rhodamine B ».

Enfin, les paramètres examinés dans l'étude d'optimisation, par application des plans d'expériences, sont présentés.

I. Réactifs et appareils utilisés

I.1 Réactifs utilisés

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée de la région dénommée BEN ADOUANE à SAIDA. Cette argile est utilisée pour la fabrication de la tuile et de la brique.

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

Tableau 7 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	fournisseur	Pureté (%)
Rhodamine B	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	Biochem chemopharma	100%
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	100%
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen	35%
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Biochem	30%
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Riedel-de Hean	100%

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 »,
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu à transformé de fourier (FTIR-8036),
- Analyse thermogravimétrique (ATG) type Perkin Elmer TGA-7
- Spectrophotomètre de fluorescence X Type OXFORD MDX 1000,
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetic Stirrer),
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT
- pH-mètre Type OHAUS STARTER 2100
- Centrifugeuse type Hettich Zentrifugen EBA 20.

II. Préparation des échantillons argileux

II.1 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite,...), la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à deux micromètres [1].

a) Préparation des échantillons d'argile

L'échantillon argileux utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs, de couleur blanche grisâtre 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 (BenS- B).

c) Lavage avec HCl

Une masse de 60 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est immergée dans un volume de 250 ml de HCl 0,1 M et mis sous agitation magnétique à température ambiante pendant une durée de 4 heures. L'argile est ensuite filtrée par centrifugation à une vitesse de 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 un volume de 500 ml de H_2O_2 sous agitation magnétique pendant 24 heures (250tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à une température de 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé avec de l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

II.2 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

L'argile récupérée après lavage à l'eau oxygénée 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 (BenS-Na).

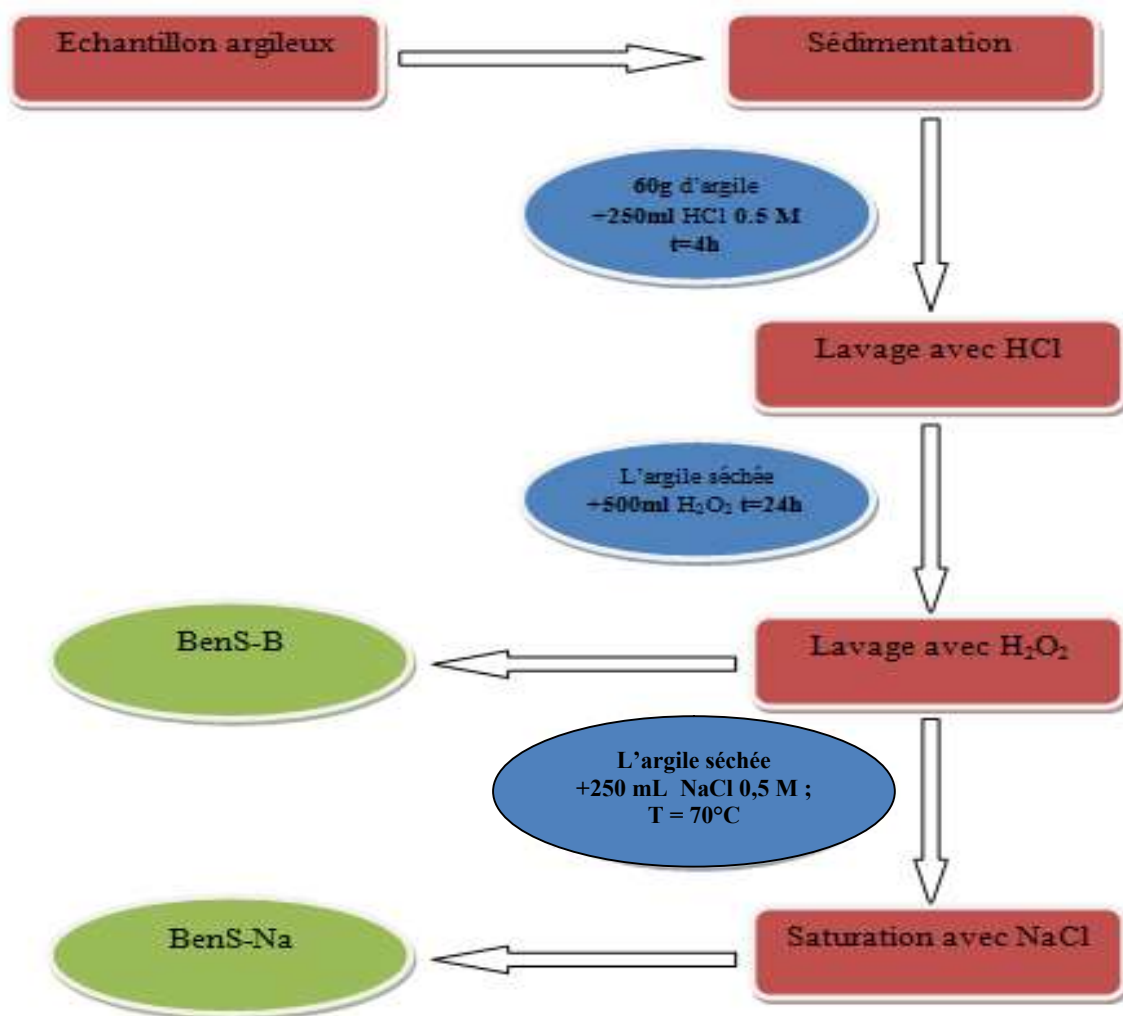


Figure 22 : Organigramme de la préparation des échantillons argileux

III. Caractérisations

III.1 Analyse chimique élémentaire

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.

III.2 Analyse par DRX

La diffraction des rayons X constitue aujourd'hui l'une des techniques les plus répandues, elle est utilisée de façon préférentielle dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux [2] à l'échelle de la maille cristalline avant et après divers traitements physiques et chimiques.

Cette technique d'analyse est fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière, la loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (11)$$

n : nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction ; λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm) ; d : distance (Å) entre deux plans adjacents des plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : angle de diffraction (°).

IV. Etude de l'adsorption du Rhodamine B par les échantillons argileux

IV.1 Procédure de dosage

IV.1.1 Détermination de la longueur d'onde maximale :

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 10 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.

IV.1.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage afin de vérifier la loi de Beer-Lambert et donc déterminer le domaine de concentration correcte. 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.

IV.2 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 est une masse bien déterminée de la phase solide, cela pendant un temps

Partie expérimentale

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 se fait par centrifugation pendant 10 min à une vitesse de 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible

L'efficacité du procédé d'élimination du colorant est déterminée par l'évaluation de le calcul du rendement d'adsorption R.

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} 100 \% \quad (12)$$

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

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m \quad (13)$$

Où

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

C_0 et C_t : sont respectivement des concentrations initiale et instantanée (mg/l)

V : le volume de la solution aqueuse (L)

m : la masse de l'adsorbant (g)

IV.3 Etude paramétrique d'adsorption

Afin de déterminer les conditions optimales d'adsorption du colorant par les échantillons d'argiles, une étude, des effets de plusieurs paramètres sur le rendement d'adsorption, a été menée. Les paramètres opératoires examinés sont les suivants :

Le temps d'agitation, la concentration initiale du colorant, le rapport masse d'adsorbant/Volume Adsorbat et la température.

IV.3.1 Etude cinétique

L'étude de l'effet du temps d'agitation, des phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption du colorant, a été menée pour les deux types d'échantillons argileux brute et sodique. Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 20 \text{ mg/l} ; T = 20^\circ\text{C} \quad \text{et} \quad m/v = 0.4 \text{ mg/ml}$$

Partie expérimentale

Les résultats trouvés ont été utilisés par la suite pour déduire le modèle de la cinétique d'adsorption pseudo- premier ou second ordre.

IV.3.2 Effet du rapport masse d'argile/Volume de la phase aqueuse m/V sur le rendement d'adsorption

L'étude de l'effet de la variation du rapport m/V sur l'efficacité d'adsorption du colorant a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivants :

$C_0 = 2 \text{ mg/l}$, $T = 293 \text{ K}$ et temps d'agitation = 30 min correspondant au temps d'équilibre d'adsorption déduit de la section précédente.

IV.3.3 Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude expérimentale de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption a été menée dans les conditions opératoires suivantes.

$T = 20^\circ\text{C}$, $m/V = 4 \text{ mg/ml}$, $t_{eq} = 30 \text{ minutes}$

IV.3.4 Effet de la température

L'étude de l'effet de la variation de la température de la phase aqueuse sur le rendement d'adsorption a été menée en fixant les autres paramètres constants qui sont les suivants :

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $m/V = 0.4 \text{ mg/ml}$; $t_{eq} = 30 \text{ minutes}$

IV.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Rhodamine B par bentonite sodique (BenS-Na) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

La modélisation de l'adsorption du colorant 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 colorant Rhodamine B est pris comme réponse [3].

Les paramètres étudiés sont: la concentration initiale du colorant C_0 , la température T et le rapport m/v et. Les domaines étudiés sont reportés dans le **Tableau 10**.

Tableau 8: Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation

Facteurs	Valeur minimale (-1)	Valeur moyenne Expérience du milieu (0)	Valeur maximale (+1)
C_0 (mg/L)	2	11	20
T (°C)	20	40	60
m/V	0.4	20.2	40

Partie expérimentale

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.

Partie

Résultats et discussion

Introduction

Dans cette partie, les résultats de la caractérisation des échantillons d'argile ainsi que ceux des expériences d'adsorption du colorant, dans les différentes conditions opératoires, sont présentés et discutés.

I Caractérisation

I.1 Analyse chimique élémentaire

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 9 : Composition chimique de l'argile de Saïda (BenS-B) par XRF.

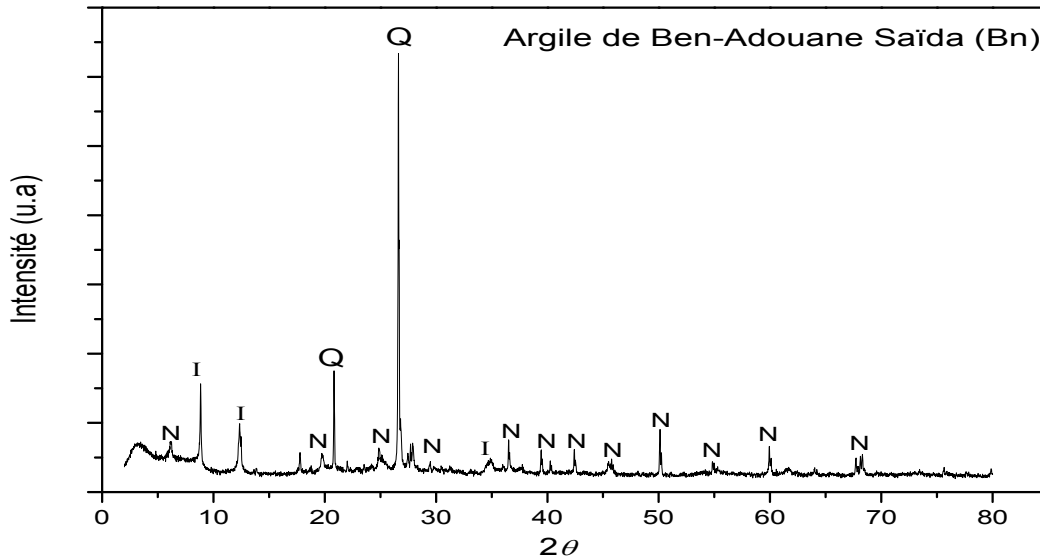
Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	P.A.F	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Fe ₂ O ₃
Wt.% (Bn)	48.25	10.87	12.68	18.24	01.84	0.65	06.87	04.43	03.80

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus montrent une forte teneur en silice SiO₂ dans l'échantillon argileux par rapport aux autres éléments. Des études antérieures ont lié ceci au degré de pureté de la bentonite en son contenu de montmorillonite par le suivi du rapport SiO₂/Al₂O₃ [4].

I.2 Analyse par DRX

La figure (23) représente les spectres de diffraction des rayons X de l'échantillon d'argile de Saïda. Les principales phases minéralogiques qui existent dans les argiles de Saïda sont le quartz, l'illite et l'existence de la phase nontronite à la place de la montmorillonite habituellement existant dans les argiles comme celle de Maghnia. La silice (SiO₂) dans tous ces argiles est prédominante suivie par l'alumine (Al₂O₃) et hématite (Fe₂O₃) en troisième position. Le rapport SiO₂/Al₂O₃ est un paramètre qui peut attribuer l'argile de Saïda à un caractère nontronite [4,5] (Tableau 9).

Ces nontronites qui constituent sont des argiles montmorillonite dioctaédriques dans lesquels il y a une substitution complète du Fer dans la position octaédrique [6]. Une autre étude menée par [7] a montré une faible substitution de Si et Al dans les sites tétraédriques par des ions Fe³⁺.



(N : Nontronite ; Q : Quartz ; I : Illite)

Figure 23 : Diffractogramme de rayons X d'argile de Saïda BenS-B

II Etude paramétrique d'adsorption de la Rhodamine B par la bentonite

II.1 Courbe d'étalonnage

Une concentration de 20 mg/L du colorant Rhodamine B a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant , la valeur de cette dernière correspond à 555 nm.

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant ceci à la même longueur d'onde maximale. La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure ci-dessous, elle nous permettra de vérifier la validité de la méthode de dosage choisie.

C'est une droite qui passe par l'origine et donc la relation entre l'absorbance et la concentration du colorant obéit à la loi de Beer-Lambert dans le domaine de concentration étudié à savoir de 0 à 20 mg/L.

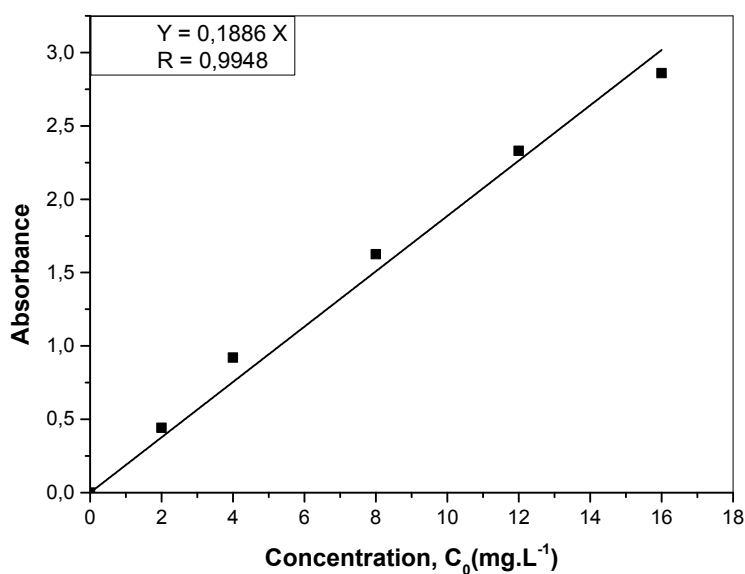


Figure 24: Courbe d'étalonnage

II.2 Etude de l'effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant « Rhodamine B » sur les échantillons argileux, une étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation des deux phases (phase aqueuse et phase solide d'argile) a été menée.

Cette étude a été réalisée dans les deux cas d'adsorbant : argile brute et argile. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 10 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Temps d'agitation (min)	2	5	10	20	30	60	120
Rendement (%) (Argile brute)	20.36	25.01	26.54	29.66	34.87	38.69	38.47
Rendement (%) (Argile sodique)	45.68	53.75	56.32	59.84	60.91	60.87	57.66

La figure ci-dessous représente l'effet de la variation du temps d'agitation des deux phases adsorbant/adsorbat sur le rendement d'adsorption du colorant.

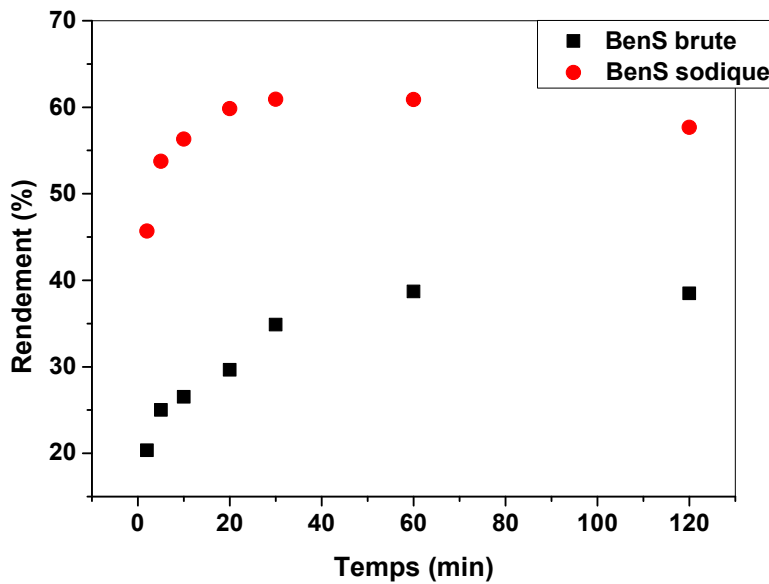


Figure 25: Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation
 $C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $m/v = 0.4 \text{ mg/ml}$

Les résultats expérimentaux ont montré que le rendement d'adsorption du colorant « Rhodamine B » sur l'argile sodique est nettement supérieur à celui de l'argile brute. Ceci s'explique par l'augmentation de la capacité d'échange cationique entre les cations du sodium et le colorant qui est cationique.

Les résultats ont montré aussi que la cinétique d'adsorption du colorant est rapide. Le temps d'équilibre est de 30 minutes.

II.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour pouvoir modéliser la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat dit temps d'équilibre. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen [8]. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (14)$$

Pour le pseudo second ordre, la constante de vitesse K_2 est donnée par la relation suivante:

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (15)$$

Avec :

t: temps de contact (minutes)

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

qt: quantité d'adsorbât 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 (g.min/mg)

Tableau 11: Evolution de la quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant avec le temps

t (min)	2	5	10	20	30	60	120
qt (mg/g)	0.730	0.860	0.901	0.957	0.974	0.973	0.922
t/qt	2.736	5.813	11.097	20.889	30.785	61.607	130.081
Ln (qe - qt)	-0.1969	-0.3681	-0.4293	-0.5198	-0.5490	-0.5480	-0.4628

D'après les résultats obtenus et présentés sur les figures ci-dessous, on remarque 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 qui est de l'ordre de 0,998. En revanche le modèle du pseudo-premier ordre n'est pas vérifié.

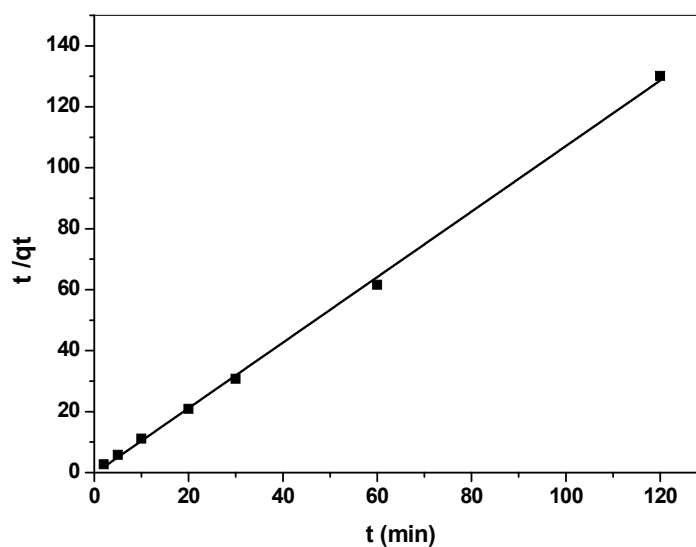


Figure 26 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant par la bentonite sodique BenS-Na

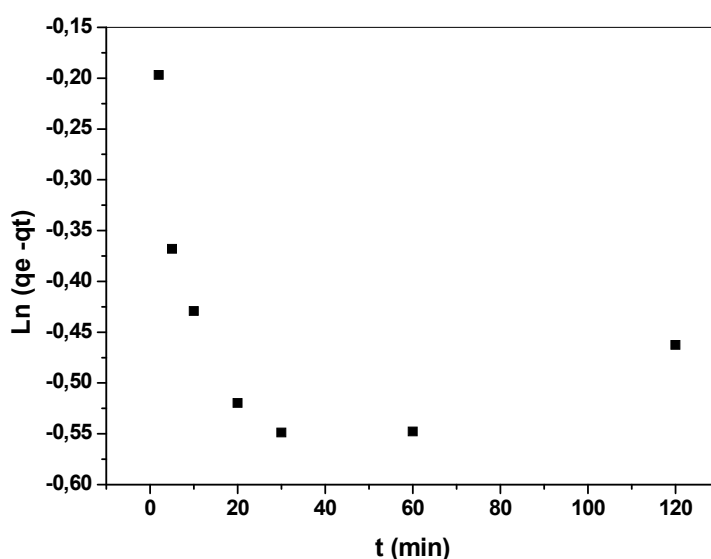


Figure 27 : Cinétique du premier ordre de l'adsorption du colorant par la bentonite sodique

II.4 Effet du rapport masse d'argile/Volume de la phase aqueuse m/V sur le rendement d'adsorption

L'étude de l'effet de la variation du rapport m/V sur l'efficacité d'adsorption du colorant a été menée en maintenant les valeurs des autres paramètres constantes qui sont les suivants :

$C_0 = 2 \text{ mg/l}$, $T = 293 \text{ K}$ et temps d'agitation = 30 min.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 12 : Variation du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/V

m/V (mg/ml)	0.4	0.8	1.5	3	4
Rendement (%)	21,74	23,47	35,84	44,61	45,75

L'évolution du rendement d'adsorption du colorant sur l'argile sodique en fonction du rapport m/V est représentée dans la figure ci-dessous.

Les résultats expérimentaux montrent que l'augmentation du rendement d'adsorption du colorant est plus importante dans le domaine d'un rapport m/V allant de 0.4 à 3. Au de la d'un rapport m/V égal à 3 le rendement demeure pratique constant ceci est liée à un certain équilibre qui dépend des deux phases en matière d'un rapport m/V.

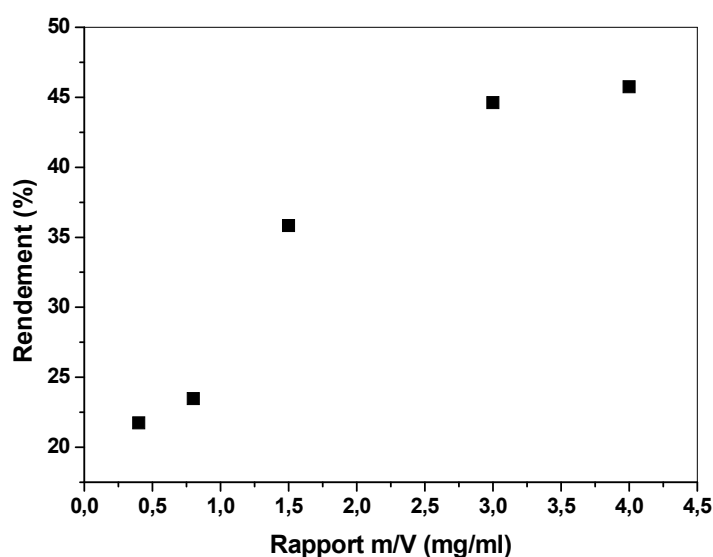


Figure 28 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction du rapport m/V
 $C_0 = 2 \text{ mg/l}$; $T = 20^\circ\text{C}$; $t_{\text{eq}} = 30 \text{ minutes}$

II.5 Effet de la concentration initiale du colorant

L'étude expérimentale de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption a été menée dans les conditions opératoires suivantes.

$$T = 20^\circ\text{C} , \quad m/V = 4 \text{ mg/ml}, \quad t_{\text{eq}} = 30 \text{ minutes}$$

Tableau 13 : Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la concentration initiale du colorant

C_0 (mg/l)	2	5	10	20	30
Rendement (%)	45.75	49.71	52.64	60.80	60.75

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure ci-dessous montrent que le rendement d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant jusqu'à une valeur de 20 mg/L puis il demeure pratiquement constant ceci est expliqué par le fait qu'à cette valeur la bentonite est pratiquement saturée en colorant.

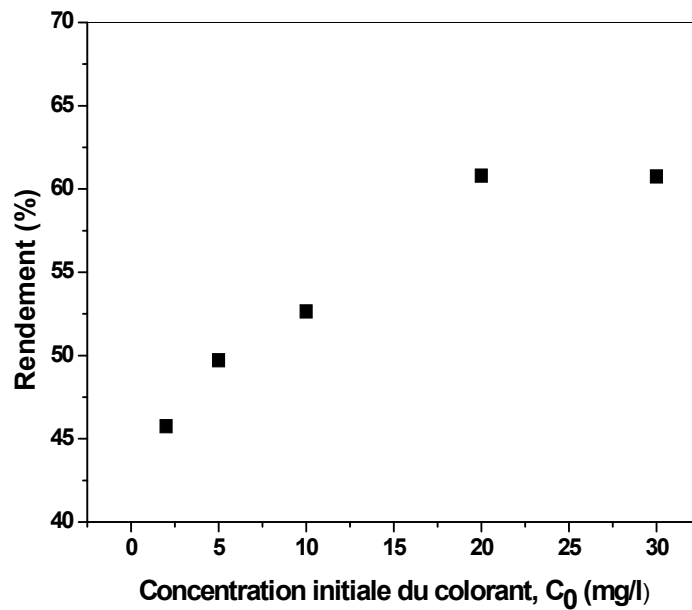


Figure 29 : Evolution du rendement d’adsorption en fonction de la concentration du colorant
 $T = 20^\circ\text{C}$, $m/V = 4 \text{ mg/ml}$, $t_{\text{eq}} = 30 \text{ minutes}$

II.5 Isothermes d’adsorption

Pour la modélisation d’isotherme d’adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, 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 :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} \quad (16)$$

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

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (17)$$

Tableau14 : Evolution de quantité d’adsorbat par gramme d’adsorbant à l’équilibre en fonction des concentrations initiale et à l’équilibre du colorant

C_0 (mg/L)	2	5	10	20	30
R (%)	45.75	49.71	52.64	60.80	60.75
q_e (mg/g)	0.366	0.9942	2.1056	4.864	7.29
$1/q_e$ (g/mg)	2.7322	1.0058	0.4749	0.2055	0.1371
C_e (mg/L)	1.085	2.5145	4.736	7.84	11.775
$1/C_e$ (L/mg)	0.9216	0.3976	0.2111	0.1275	0.0849
$\ln q_e$	-1.005	-5.8168	0.7446	1.5818	1.9865
$\ln C_e$	0.0815	0.9220	1.5551	2.0592	2.4659

Les figures ci-dessous représentent les deux modèles Langmuir et Freundlich, au vu des droites obtenues et de leur facteurs de corrélation R^2 correspondants, on déduit que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir ($R^2 = 0,994$). Pour le modèle de Freundlich la valeur de R^2 est largement loin de l’unité.

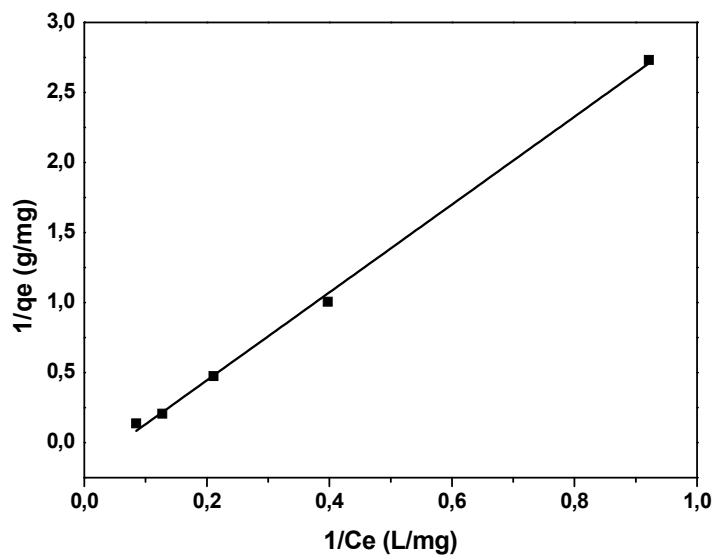


Figure 30 : Ajustement de la loi de Langmuir

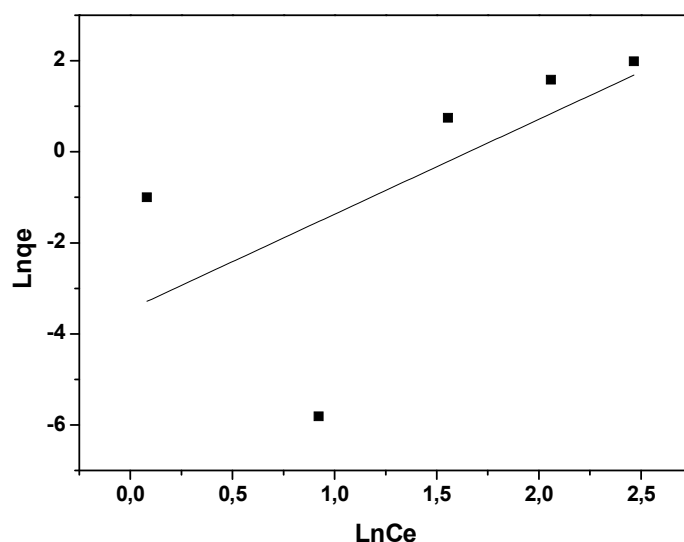


Figure 31 : Ajustement à la loi de Freundlich

II.6 Etude thermodynamique

II.6.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le rendement d'adsorption du colorant « Rhodamine B » sur un échantillon d'argile sodique BenS-Na, a été menée dans le domaine allant de 20°C à 60°C. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes.

Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 15 : Effet de la température sur le rendement d'adsorption

T (°C)	20	30	50	60
Rendement (%)	60.91	56.95	39.83	21.85

Les résultats présentés dans la figure ci-dessous montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse, contenant le colorant, est accompagnée par une diminution du rendement. On déduit que dans notre cas, le processus d'adsorption est exothermique et donc favorisé par une diminution de température.

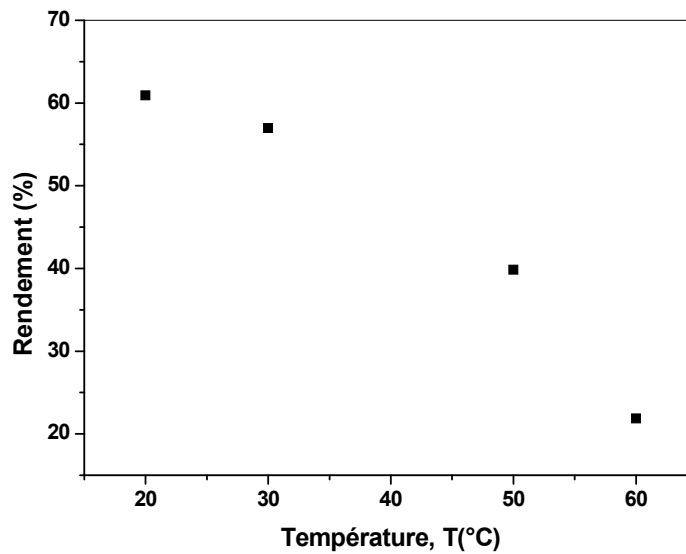


Figure 32: Evolution du rendement d'adsorption en fonction de la température
 $C_0 = 20 \text{ mg/l}$; $m/V = 0.4 \text{ mg/ml}$; $t_{eq} = 30 \text{ minutes}$

II.6.2 Détermination des fonctions thermodynamiques :

Une étude thermodynamique nécessite le calcul des fonctions thermodynamiques standards à savoir l'enthalpie, l'entropie ainsi que l'enthalpie libre. Ceci afin de pouvoir décrire énergétiquement le processus d'adsorption dans notre cas.

Les équations utilisées pour la détermination de ces fonctions sont les suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (18)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (19)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (20)$$

$$K_d = \frac{C_o - C_e}{C_e} \quad (21)$$

Avec :

ΔG° : Enthalpie libre standard ; ΔH° : enthalpie standard ; ΔS° : Entropie standard

K_d : Coefficient de distribution et R : Constante des gaz parfaits

Le tracé de la droite représentante $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, dont les valeurs sont présentées dans le tableau 16, nous permet de déduire la valeur de ΔH° à partir de la pente de la droite et ΔS° à partir de l'ordonnée à l'origine.

Concernant la valeur de ΔG , elle est calculée pour une température donnée en utilisant l'équation (18) et en remplaçant ΔH° et ΔS° par leurs valeurs déduites graphiquement.

Tableau 16 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de la $1/T$

T (°C)	20	30	50	60
T (K)	293	303	323	333
Rendement (%)	60.91	53.59	29.60	21.85
$1/T(K^{-1}) \cdot 10^{-4}$	34.1	33.0	30.9	30.0
K_d	1.558	1.154	0.4206	0.279
$\ln K_d$	0.443	0.144	-0.866	-1.276

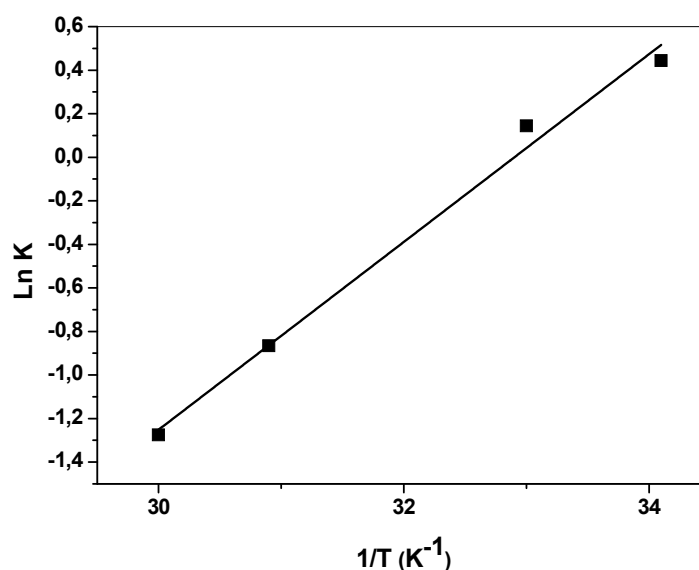


Figure 32: Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

Tableau 17 : Valeurs des fonctions thermodynamiques

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol) à T = 293 K
-35.83	-117.87	- 1.293

La valeur négative de l'enthalpie libre indique que le processus d'adsorption est spontané, la valeur négative de l'enthalpie ΔH montre que le processus est exothermique.

Enfin, le signe et la valeur de la fonction entropie indiquent la stabilité du complexe formé.

L'ordre de grandeur de la valeur de l'enthalpie de la réaction qui est égale à $-35,83$ KJ/mol indique dans ce cas il s'agit d'une adsorption physique [9].

III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences

III.1 Présentation des résultats

Dans notre étude, nous avons utilisé un modèle de plan factoriel 2^n , où 2 représente le nombre de niveaux de variation de chaque paramètre et $n=3$ le nombre des ces paramètres. Les paramètres étudiés, dont leurs variations influent sur le rendement d'adsorption, sont :

- La concentration massique initiale du colorant dans la phase aqueuse C_0 .
- La température : T (°K)
- Le rapport masse d'argile / Volume de la phase aqueuse m/V

La relation qui lie ces trois paramètres ($Y = f(C_0, T, m/V)$), constituera le modèle qui nous permettra de simuler le processus, Y étant dans ce cas le rendement d'élimination du colorant.

X_{\max} et X_{\min} sont les valeurs extrêmes entre les quelles chaque paramètre doit varier entre

(-1 et +1). Dans la présente étude, nous considérons:

$$\begin{array}{ll} C_{0\min} = 2 \text{ mg/L} & C_{0\max} = 20 \text{ mg/L} \\ T_{\min} = 20 \text{ °C} & T_{\max} = 60 \text{ °C} \\ (m/V)_{\min} = 0,4 \text{ mg/mL} & (m/V)_{\max} = 4 \text{ mg/mL} \end{array}$$

Les paramètres expérimentaux suivant le modèle de **BoxBehnken** sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 18 : Niveaux et variables du plan factoriel

Facteurs	Variables réduites	Niveaux		
		Valeur minimale (-1)	Valeur du milieu	Valeur maximale (+1)
C_0 (mg/L)	X1	0.2	10.1	20
T (°K)	X2	20	40	60
m/V (mg/mL)	X3	0.4	2.2	4

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

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (22)$$

Où Y est la réponse prédite représentant le rendement d'adsorption, a_0 est une constante, les autres constantes sont des coefficients estimés de régression.

La détermination des coefficients de l'équation ci-dessus se fait par la résolution de la matrice de Box-Behnken déduite des résultats présentés dans le tableau ci-dessous en utilisant le logiciel **Statgraphics**.

Tableau 19 : Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant Rhodamine B

N°	C_0 (mg/mL)	T (°C)	m/V(mg/mL)	X_1	X_2	X_3	R_{eq}
1	0.2	20	0.4	-1	-1	-1	21.74
2	0.2	20	4	-1	-1	+1	45.75
3	0.2	60	0.4	-1	+1	-1	31.86
4	0.2	60	4	-1	+1	+1	71.23
5	20	20	0.4	+1	-1	-1	60.91
6	20	20	4	+1	-1	+1	60.80
7	20	60	0.4	+1	+1	-1	21.85
8	20	60	4	+1	+1	+1	61.53

L'expérience du milieu correspond aux paramètres suivants :

$$C_0 = 10.1 \text{ mg/L} ; T = 40 \text{ °C} \text{ et } m/V = 2.2 \text{ mg/mL}$$

Cette expérience doit être répétée quatre fois, les valeurs des rendements d'adsorption correspondants sont les suivants :

$$54.83 ; 54.68 ; 54.79 \text{ et } 55.01$$

III.2 Résolution de la matrice

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

$$R = + 4,31375*X_1 - 0,34125*X_2 + 12,8687*X_3 - 9,24125*X_1*X_2 - ,97625*X_1*X_3 + 6,89375*X_2*X_3 + 3,05375*X_1*X_2*X_3 + 49,5817 \quad (23)$$

Vu les valeurs de réponse $R^2 = 98.36$ et R_a^2 (ajusté) trouvées par le logiciel, le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'adsorption du colorant « Rhodamine B » par l'argile sodique BenS-Na.

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

Dans notre cas et vu le modèle trouvé on constate que le paramètre le plus déterminant est qui a un effet positif sur le rendement d'adsorption c'est le rapport m/V et puis il ya la concentration initiale en second lieu en revanche la température a un effet individuel négatif sur le rendement d'adsorption. Pour les effets combinés, ceux entre le rapport m/V et la température ainsi que celui entre les trois paramètres sont positifs.

Le diagramme (figure 32) représente graphiquement l'intensité des effets individuels et combinés correspondant aux variables étudiées.

La figure 33 est une représentation graphique à trois dimensions montrant la variation du rendement R en fonction des variables $X1$ et $X2$ en maintenant $X3$ constant sachant que $X1$, $X2$ et $X3$ représentent respectivement la concentration initiale du colorant C_0 , la température T et le rapport m/V .

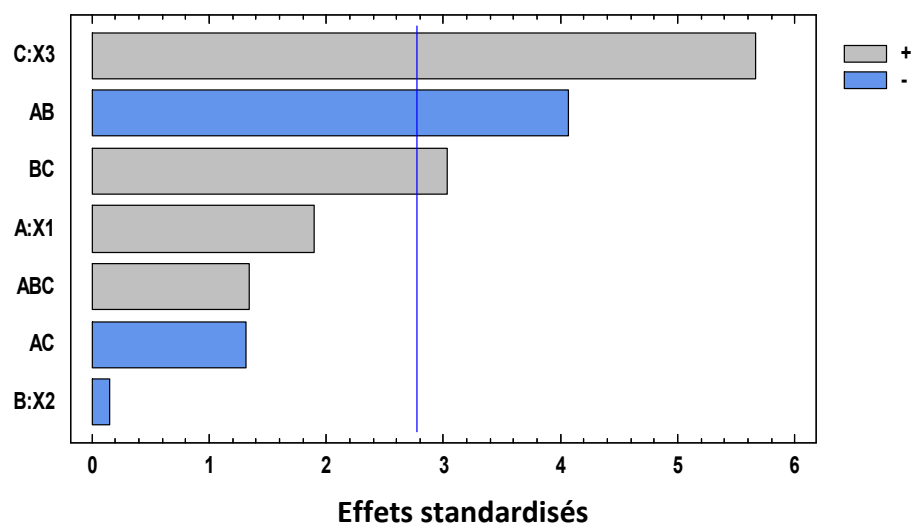


Figure 32 : Diagramme de Pareto

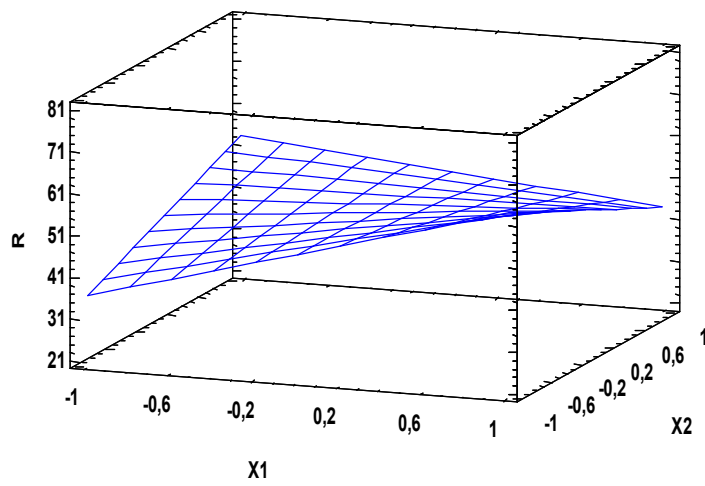


Figure 33 : Représentation graphique à trois dimensions, Réponse de surface

Références : (Partie expérimentale et discussion)

- [01] M. Cobas, M.A. Sanromán, M. Pazos, Box–Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*, *Bioresource Technol.* 160 (2014) 166–174.
- [2] G. Brindley and G.Brown.1980 «Crystal structure of Clay Minerals and Their Identification, Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society,London ».
- [3] E.P. BoxGeorge ,G. Hunter William, J. Stuart « Statistics for Esperimenters » deuxièmeédition .John Wiley and Sons. New-york.633 page (2005).
- [4] I., Jarraya, S. Fourmentin , M.Benzina , J. Soc. Chim. Tun. 12 (2010) 139.
- [5] C.M. Cardile , J.H Johnston Fe Mossbauer spectroscopy of montmorillonites : A new interpretation. *Clays Clay Miner.* 34, 307-313 (1986)
- [6] Sherma, Joseph. "Separation of certain cations from mixtures of various cations on ion-exchange papers—I: Silver and thallium." *Talanta* 9.9 (1962): 775-780.
- [7] Goodman, W. Joseph "Some fundamental properties of speckle." *JOSA* 66.11 (1976): 1145-1150.
- [8] C. N. Statterfield. *Heterogenous catalysis in practice* ; Massassuchet institut of technology, (1978).
- [9] M. Dubinin., A. Isirikyan., G.U. Rakhmatkariev, V.Serpinskii ; Differential adsorption heats of water on powdered synthetic zeolite Na-X. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Serya Khimicheskaya*,n°4, pp.934-936,1973.

Conclusion générale

Conclusion générale

Notre étude expérimentale a eu pour objectif de valoriser une argile de la région locale en matière d'élimination d'un colorant « Rhodamine B » par adsorption.

Des essais préliminaires ont montré que les échantillons argileux sodiques ont permis une adsorption avec un rendement supérieur à celui correspondant aux échantillons bruts.

Une étude expérimentale paramétrique d'adsorption du colorant sur des échantillons argileux sodiques a été menée afin de déduire l'effet de chaque paramètre sur l'efficacité d'élimination du colorant.

L'étude de l'effet de la variation du temps d'agitation des deux phases adsorbant/adsorbat a montré que la cinétique d'adsorption du colorant est rapide et que le temps d'équilibre est de l'ordre de 30 minutes. Les autres paramètres examinés sont la concentration initiale du colorant, le rapport quantité d'argile/Volume de la phase aqueuse et la température. L'application des formes linéaires des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées.

L'étude thermodynamique a été réalisée en valorisant les résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la variation de la température sur le rendement d'adsorption du colorant. Cette étude a montré que le processus est spontané et que dans notre cas il s'agit d'une adsorption physique vu l'ordre de grandeur de la valeur trouvée de l'enthalpie standard d'adsorption.

La dernière partie de ce travail correspond à l'application de la méthodologie des plans d'expériences dans le but de mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres étudiés dans des domaines bien spécifiques.

Le modèle mathématique déduit de cette étude d'optimisation est le suivant :

$$R = 4,313 \cdot X_1 - 0,341 \cdot X_2 + 12,868 \cdot X_3 - 9,241 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,976 \cdot X_1 \cdot X_3 + 6,893 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,053 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 + 49,581$$

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

Résumé

Ce travail porte sur une étude expérimentale d'adsorption d'un colorant cationique « Rhodamine B » sur des échantillons argileux bruts et sodiques. Une étude expérimentale paramétrique a été menée dans le but de trouver les conditions optimales d'adsorption. L'étude de l'effet du temps de contact adsorbant/adsorbat a montré que la cinétique d'adsorption du colorant est rapide. Une étude thermodynamique a été menée et a montré que le processus d'adsorption est spontané et que la chaleur d'adsorption trouvée correspond à une adsorption physique.

Finalement, une étude d'optimisation de l'adsorption a été réalisée en utilisant la méthodologie des plans d'expériences afin de déduire les effets individuels des paramètres étudiés ainsi que leurs effets combinés.

Mots clés : Adsorption, Argile, Colorant cationique, plans factoriels

Abstract

This work concerns an experimental study of adsorption of a cationic dye "Rhodamine B" on raw and sodium clay samples. A parametric experimental study was conducted in order to find the optimal adsorption conditions. The study of the effect of the adsorbent / adsorbate contact time has shown that the adsorption kinetics of the dye is fast. A thermodynamic study was conducted and showed that the adsorption process is spontaneous and that the heat of adsorption found corresponds to a physical adsorption. Finally, an adsorption optimization study was carried out using the experimental design methodology in order to deduce the individual effects of the studied parameters as well as their combined effects.

Key words: Adsorption, Clay, cationic dye, factorial designs

ملخص

يركز هذا البحث على دراسة تجريبية لادمصاص الملون الصناعي الكاتيوني "Rhodamine B" على عينات من الطين الخام والمعالج بالصوديوم. تم إجراء دراسة تجريبية من خلال دراسة مدى تأثير عدة عوامل على مردود عملية الادمصاص. وقد أظهرت دراسة تأثير زمن التلامس بين الاطوار المتفاعلة أن حركية ادمصاص الملون الصناعي سريعة كما أجريت دراسة حرارية وأظهرت النتائج التجريبية أن العملية هي تلقائية وأن كمية الحرارة المرافقة لها تتوافق مع ادمصاص فيزيائي وأخيرًا تم إجراء دراسة باستخدام منهجية التصميم التجريبي من أجل استخلاص التأثيرات الفردية للعوامل و ما بينها.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص ، طين ، ملون صناعي ، التصميم التجريبي