

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} Benomar Meryem

M^{elle} Taïbi Souheyla

En Vue de l'obtention du

Diplôme de Master en Chimie

Spécialité: Chimie Inorganique

THEME

*Contribution à l'étude d'adsorption d'un
colorant anionique « Indigo Carmine » sur
bentonite modifiée*

Soutenu le 04/06/2018 devant le jury composé de :

- Mr M. Adjdir Président Maitre de conférences -A- à l'université de Saida
- Mme F.Zaoui Examinatrice Maitre de conférences -B- à l'université de Saida
- Mr . M.Boudinar Examineur Maitre assistant -A - à l'université de Saida
- Mr B.Medjahed Encadreur Maitre de conférences-B- à l'université de Saida

Année Universitaire 2017 /2018

Dédicace

A mes chères parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leur prières tout au long de mes études.

A mon frère et mes chères sœurs pour leur encouragement permanents, et leur soutien moral.

A mes chersneveux , « Djoumana, Nada et Mahmoud ».

A mon fiancé et à ma belle famille.

A mon encadreur pour sa précieuse aide et ses critiques constructives.

A tous mes amis et mes collègues.

BENOMAR MERYEM

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A ceux qui ne vivaient pas avec moi ces moments, A la mémoire de mon père que Dieu lui apporte la miséricorde

A celle qui m'a transmis la vie, l'amour, le courage, à toi chère maman toutes mes joies.

A mes frères et mes sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

A mon partenaire dans la vie mon époux

A tous mes amis avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie de bonheur.

A mon encadreur pour sa précieuse aide et ses critiques constructives.

A ma grande famille TaibiAtbi et Semghouni.

TAIBI SOUHEYLA

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'université "Dr Moulay Tahar" de Saida au département de chimie de l'université.

Tout d'abord nous remercions Dieu tout Puissant de nous avoir donné la force, la volonté et le privilège d'étudier et de suivre le chemin de la science.

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent à Monsieur le président **Mr M.Adjdir** et les membres de jury **M^{me}F.Zaoui** et **Mr M.Boudinar** d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*

*Nous tenons à remercier notre encadreur **Mr B. Medjahed** pour son suivi et ses conseils judicieux qui nous ont amené à réaliser ce travail.*

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de chimie de l'université du « Dr Moulay Tahar » et plus particulièrement l'équipe de formation spécialité chimie inorganique

Nous voudrions aussi remercier nos familles, pour le soutien et l'aide inconditionnel qu'elles nous ont apporté chaque jour.

Nos remerciements vont également à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Sommaire

Introduction Générale	01
<i>Chapitre I : Généralités sur les colorants</i>	
I.1 Introduction	2
I.2 Définitions	2
I.3 Nature des colorants	3
I.3.1 Groupements chromophores	3
I.3.2 groupements auxochromes	4
I.4 Classification des colorants	5
I.4.1 Classification chimique des colorants	5
I.4.2 Classification tinctoriale des colorants	7
I.5 Présentation de l'indigo carmine	10
I.6 Toxicité des colorants	11
I.7 Procédés de traitement des colorants	11
Références	14
<i>Chapitre II : Aperçu théorique sur l'adsorption</i>	
II.1 Introduction	15
II.2 Types d'adsorption :	15
II.2.1 Adsorption physique	15
II.2.2 Adsorption chimique	15
II.3 Paramètres d'adsorption	16
II.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	16
II.5 Isothermes d'adsorptions	17
II.6 Modélisation des isothermes d'adsorption	18
II.6.1 Modèle de Langmuir	19
II.6.2 Modèle de Freundlich	19
II.7 Modèles cinétiques d'adsorption	19
II.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre	21
II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre	21
II.8 Processus thermique d'adsorption	20
Références	21
<i>Chapitre III : Les argiles</i>	
III.1 Introduction	23
III.2 Définition des argiles	23
III.3 Structure des argiles	25
III.4 Classification des argiles	25
III.5 Principaux types d'argile	26
III.6 La bentonite	28
III.7 Domaines d'utilisation de la bentonite	28

III.8 Propriétés de la bentonite	29
III.9 Modification des argiles	30
Références	31
<i>Chapitre IV : Les tensioactifs</i>	
IV.1 Définition	33
IV.2 Classification des tensioactifs	33
IV.2.1 Les tensioactifs anioniques	33
IV.2.2 Les tensioactifs noms ioniques	33
IV.2.3 Les tensioactifs cationiques	33
IV.2.4 Les tensioactifs amphotères	34
IV.3 Les types des tensioactifs	34
IV.4 Caractéristiques des tensioactifs	34
IV.4.1 La tension superficielle	34
IV.4.2 La concentration micellaire critique CMC	35
IV.5 Présentation de l'hexadécylpyridinium	35
Références	36
<i>Chapitre V : Plans d'expériences</i>	
V.1 Introduction	37
V.2 Choix de la stratégie expérimentale	37
V.3 Choix de la matrice d'expériences	37
V.3.1 Matrice de Box- Behnken	38
V.3.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs	38
V.4 Notion d'espace expérimentale	39
V.5 Notion de la surface de réponse	40
Références	42
<i>Partie Expérimentale</i>	
I. Appareils et réactifs utilisés	43
I.1 Appareils et instruments utilisés	43
I.2 Réactifs utilisés	43
II. Préparation des échantillons de la bentonite	44
II.1 Purification de l'argile	45
II.2 Préparation de la bentonite sodique	46
II.3 Modification de la bentonite par un tensioactif	46
III. Caractérisation	48
III.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)	48
III.2 Analyse chimique	48

III.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge	48
III.4 Analyse par DRX	49
IV Procédure de dosage	49
IV.1 Principe	52
IV.2. Détermination de la longueur d'onde maximale	53
IV.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage	53
V. Etude paramétrique de l'adsorption de L'indigo Carmine par les bentonites préparées	50
V.1 Réalisation expérimentale et évaluation de l'adsorption	51
V.2 Etude cinétique	51
V.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant	51
V.4 Etude de l'effet de la masse d'argile	52
V.5 Etude de l'effet de la température	52
VI. Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences	52
Partie résultats et discussion	
I Caractérisation	54
I.1 Analyse par ATG	54
I.2 Analyse chimique	55
I.3 Analyse par IR	55
I.4 Analyse par DRX	57
II Etude paramétrique d'adsorption de l'Indigo-Carmine par la bentonite	57
II.1 Courbe d'étalonnage	57
II.2 Effet du temps d'agitation	58
II.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption	59
II.4 Effet de la concentration initiale du colorant	61
II.5 Isothermes d'adsorption	62
II.6 Effet de la masse d'argile	64
II.7 Etude thermodynamique	65
II.7.1 Effet de la température	65
II.7.2 Calcul des fonctions thermodynamiques	66
III Optimisation par application de la méthodologie des plans d'expériences	68
III.1 Présentation des résultats	69
III.2 Résolution de la Matrice	70
Références (Partie expérimentale et résultats)	71
Conclusion générale	72

Abréviations

A : absorbance ou densité optique

ATG : analyse thermogravimétrie

Ben-Na :Bentonitesodique

Ben-HDP 100 :Bentoniteintercalée 100%

CEC : capacité d'échange nucléaire

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.

HDP : Hexadécylpyridinium

IC : Indigo Carmine

I : intensité de faisceau émergent de la solution

I_0 : intensité de faisceau incident

IUPAC : Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA, en anglais *International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC*)

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_a^2 : Coefficient de détermination ajusté

RMN : résonance magnétique nucléaire

V : volume de la solution

XRF : Spectrométrie de fluorescence X.

Liste des tableaux

N	Titre	Page
1	Principaux groupements chromophores et auxochromes	4
2	Relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise	4
3	Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmine	10
4	Différences entre l'adsorption physique et chimique	16
5	Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces	28
6	Différents types des tensioactifs	34
7	Propriétés physico-chimiques du tensioactif Hexadecylpyridinium	35
8	Récapitulatif des réactifs utilisés	43
9	Niveaux des variables étudiées	52
10	Composition chimique des échantillons d'argile brute et sodique	55
11	Bandes caractéristiques des bentonites sodique et modifiée	56
12	Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation	58
13	Evolution de la quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant avec le temps	60
14	Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations du colorant	61
15	Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant IC	63
16	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse d'argile	64
17	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	65
18	Evolution de LnK en fonction de la 1/T	67
19	Valeurs des fonctions thermodynamiques	67
20	Niveaux et variables du plan factoriel	69
21	Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant IC	69

Liste des figures

N	Titre	Page
1	Structure du Naphtalène et du Jaune Maritus	3
2	Structure chimique de l'indigo	5
3	Structure chimique d'un colorant xanthène	5
4	Structure moléculaire de colorant phtalocyanine	5
5	Structure de la molécule anthraquinone	6
6	Structure du colorant azoïque	6
7	Structure moléculaire du colorant nitré	7
8	Exemple d'un colorant anionique Colorant C.I. Acidred 27	7
9	Exemple d'un colorant basique colorant Cl Basic green 4	8
10	Modèle des colorants directs	8
11	Structure d'un colorant à mordant C.I.mordant bleue 9	8
12	Modèle sur les colorants réactifs	9
13	Modèle des colorants de cuve	9
14	Structure chimique de l'indigo carmine	10
15	Classifications d'isothermes d'adsorptions	17
16	couche tétraédrique	24
17	couche octaédrique	24
18	Schéma du feuillet 1/1	24
19	Schéma du feuillet 2/1	25
20	Modèle structurale de Kaolinite	25
21	Représentation du chlorite	26
22	Kaolin d'Arvor d'après Fourati (1999)	26
23	Structure de l'Illite	27
24	Structure de la montmorillonite	27
25	Schéma simplifié d'un tensioactif	33
26	Structure chimique de chlorure de l'Hexadecylpyridinium monohydraté	35
27	Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs	38
28	Domaine de variation du facteur	40
29	Représentation graphique de l'espace expérimental	40
30	la surface de réponse	41

31	Argile a l'état brut	44
32	Argile concassée	44
33	Argile poudre	45
34	Organigramme des différentes étapes expérimentales	47
35	mécanisme d'intercalation	48
36	Schéma représentant le principe de la diffraction	49
37	ATG de l'échantillon d'argile sodique Ben-Na	54
38	ATG de l'échantillon d'argile modifiée Ben-HDP100	54
39	Spectres IR des échantillons d'argiles sodique et modifiée	56
40	DRX des échantillons argileux étudiés	57
41	Courbe d'étalonnage	58
42	Etude de l'effet du temps d'agitation	59
43	Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant par la bentonite modifiée	60
44	Cinétique du premier ordre de l'adsorption du colorant IC par la bentonite	61
45	Effet de la concentration initiale du colorant	62
46	Ajustement de la loi de Langmuir	63
47	Ajustement à la loi de Freundlich	64
48	Effet de la masse d'adsorbant	65
49	Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température	66
50	Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$	67

Introduction générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment les effluents industriels et les polluants résultant de l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de colorants, de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutique constituent les causes majeures de pollution de l'environnement.

Les rejets de l'industrie constituent d'énormes nuisances pour l'environnement et la santé humaine. Parmi les polluants, on peut citer les différents colorants utilisés souvent 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 traitements biologiques difficilement applicables, ce qui entraîne une source de dégradation de l'environnement.

Dans ce contexte, cette étude a été menée dans le but de la valorisation d'une argile après l'avoir modifier avec un tensioactif cationique (le chlorure de l'Hexadecylpyridinium monohydrate), ceci pour l'élimination d'un colorant anionique « Indigo Carmine » par adsorption.

Ce travail est structuré en trois parties :

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

La deuxième partie présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que les appareils utilisés dans ce travail.

La troisième partie du travail concerne la présentation des différents résultats obtenus et interprétations. Cette étude est finalisée par une optimisation selon la méthode des plans d'expérience de Box Behnken.

L'étude est finalisée par une conclusion générale où l'on essayera de mettre en évidence les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Généralités sur les colorants

I.1 Introduction :

L'utilisation des colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, ainsi l'industrie des colorants synthétiques est née, par la suite de nombreux colorants ont été élaborés, on en compte aujourd'hui plus de 10000 en production. Afin de reconnaître facilement ces colorants, un mode de classification a été mis en œuvre, celui-ci constitue l'index des couleurs (couleur index noté C.I), ce système contient des colorants commercialement disponibles classé selon leurs Index des couleurs, ainsi que leurs caractéristiques principales comme la formule chimique, la couleur, résistance à la lumière et à la chaleur ainsi leurs divers domaines d'utilisation [1].

I.2 Définitions :

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel elle est appliquée dans certaines conditions.

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

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 800 nm) [2]. Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction de sa concentration à une longueur d'onde bien définie.

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Leur coloration est principalement due à la présence des groupements organiques insaturés appelés chromophores [3].

I.3 Nature des colorants :

La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué que les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « chromophores » présentant des insaturations. La molécule qui les contient devient chromogène [4].

Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte

d'autres groupements dits « auxochrome » dont le rôle est de fixer avec efficacité le colorant souhaité sur le support. Ces radicaux sont issus des groupements NH_2 , OH , COOH , SO_3H [3,4].

L'addition d'un groupe auxochrome à certains composés incolores peut leur apporter de la couleur (Figure 1)

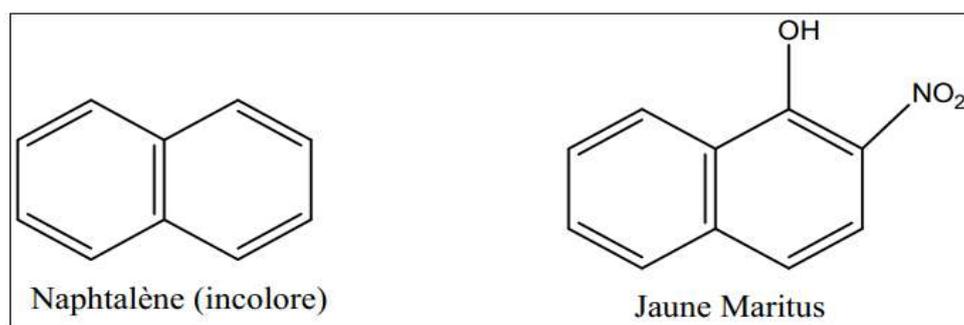


Figure 1 : Structure du Naphthalène et du Jaune Maritus

I.3.1 Groupements chromophores :

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons π et / ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est à dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée [5,6].

Cette accumulation de chromophores conjugués facilitera les transitions et déplacera le maximum d'adsorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes et ainsi fera provoquer un effet bathochrome. Le phénomène inverse est appelé effet hypsochrome.

I.3.2 Groupement auxochromes :

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interfèrent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur [5]. Ces groupes peuvent être :

- Forts : c'est le cas des groupes « amino » ($-\text{NH}_2$) et « hydroxyde » ($-\text{OH}$) qui développent fortement les couleurs.
- Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » ($-\text{SO}_2\text{H}$) et « carboxyle » ($-\text{COOH}$) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise [3,7].

Tableau 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [5]

Groupements chromophores		Groupements auxochromes	
-azo	-N=N-	-amine primaire	-NH ₂
-carbonyle	-C=O-	-amine secondaire	-NHR
-nitro	-NO ₂	-amine tertiaire	-NR
-nitrozo	-N=O	-hydroxyle	-OH

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le tableau suivant :

Tableau 2 : Relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise [8]

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250(bleu nuit)	Jaune
4500(bleu)	Orange
4900(bleu-vert)	Rouge
5100(vert)	Pourpre
5300(jaune-vert)	Violet
5500(jaune)	Bleu nuit
5900(orange)	Bleu
6400(orange)	Bleu-vert

I.4. Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite selon plusieurs manières : commerciale, chimique et tinctoriale. Ces deux dernières sont les plus fréquentes.

I.4.1 Classification chimique des colorants :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature des chromophores[9].

a- Les colorants indigoïdes :

Cette famille de matières colorantes est appelée au nom de son représentant le plus anciennement connu : l'indigo. A part les dérivés sulfonés de l'indigo comme l'indigotine N

(Carmin d'indigo), les colorants indigoïdes sont insolubles dans l'eau et sont employés comme colorants pour les fibres cellulosiques ou protéiniques[10].

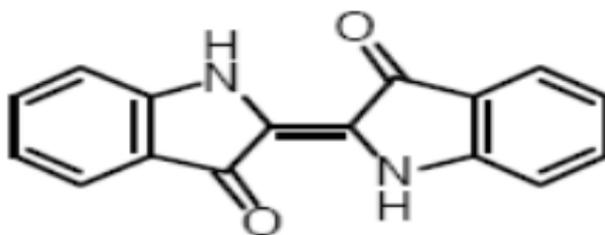


Figure 2 : Structure chimique de l'indigo

b- Les colorants xanthéniques :

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Parmi leur utilisations, leur faculté de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [11,12].

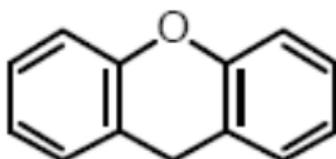


Figure 3 : Structure chimique d'un colorant xanthène

c- Les phtalocyanines :

Le premier terme de cette famille fut le pigment : la phtalocyanine de cuivre lancé en 1931 sous le nom de bleu mon astral solide B. Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre et présentent des analogies avec des pigments naturels tels que la chlorophylle et l'hémine du sang. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif [13].

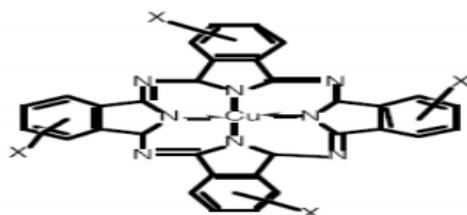


Figure 4 : Structure moléculaire de colorant phtalocyanine

d- les colorants anthraquinoniques :

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. La 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 [14].

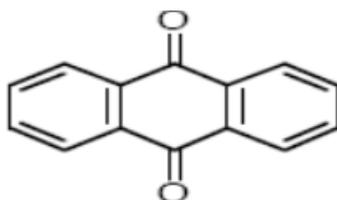


Figure 5 : Structure de la molécule anthraquinone

e- Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïques (-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 [15,16].

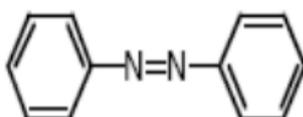


Figure 6 : Structure du colorant azoïque

f- Les colorants nitrés ou nitrosés :

Les colorants nitrosés sont nommés ainsi suite à la présence dans leurs molécule d'un ou plusieurs groupes nitroso (-NO), par contre les colorants nitrés sont caractérisés par la présence d'un ou plusieurs groupes nitro (-NO₂) [17].

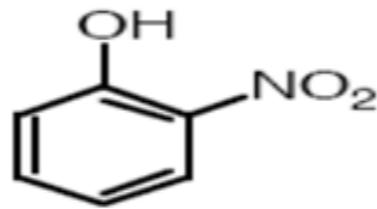


Figure 7 : Structure moléculaire du colorant nitré

I.4.2 Classification tinctoriale des colorants :

C'est une classification faite selon l'usage et la méthode d'application, elle est basée sur la nature du groupe auxochrome du colorant, ce type de classement permet aussi de déterminer le type de liaison colorant-substrat [18].

I.4.2.1 Les colorants solubles dans l'eau :

a- Les colorants anioniques ou acides :

Ils permettent de teindre certaines fibres (polyamides par exemple) en bain acide. Ils sont constitués de chromophores (responsable de l'effet de coloration) et de groupe sulfonates qui permettent leur solubilisation dans l'eau. Cette catégorie de colorants est importante pour les nuances.

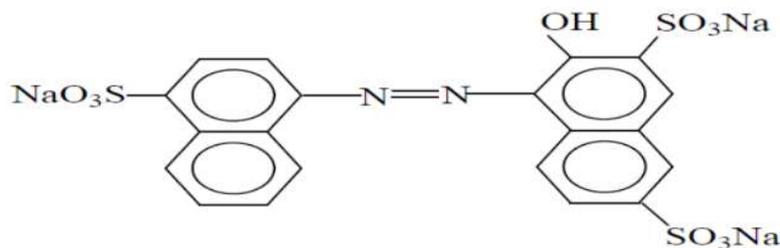


Figure 8 : Exemple d'un colorant anionique

b- Les colorants cationiques ou basiques:

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de 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 [19].

L'exemple suivant représente une structure de colorant basique « Green 4 », l'un des colorants les plus importants de cette classe est le Bleu de Méthylène.

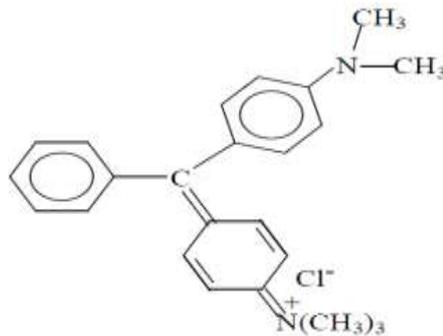


Figure 9: Exemple d'un colorant basique

c- Les colorants directs :

Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour se lier à la structure plane de leurs molécules [20].

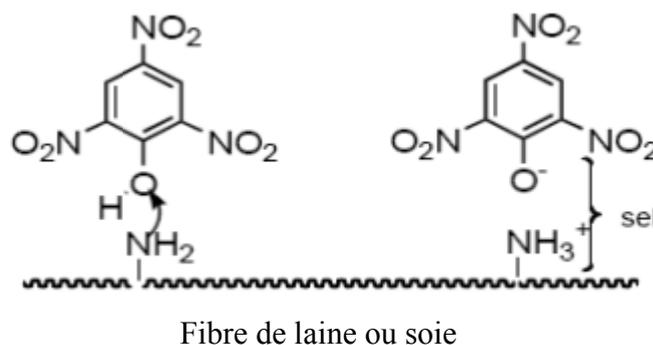


Figure 10: Modèle des colorants directs

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[21].

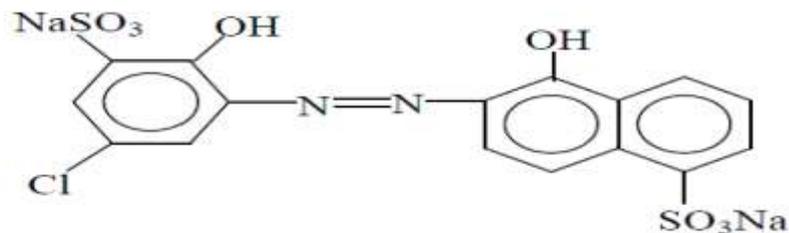


Figure 11 : Structure d'un colorant à mordant

e- Les colorants réactifs :

Ce sont des colorants dont leurs chromophores sont de la famille des azoïques, des anthraquinoniques et des phtalocyanines[18]. Leur nom est lié à la présence des fonctions réactives qui forment des liaisons covalentes très fortes avec les fibres.

Cette classe de colorants est soluble dans l'eau, en plus elle est utilisée dans la teinture du coton et aussi celle de la laine et des polyamides.

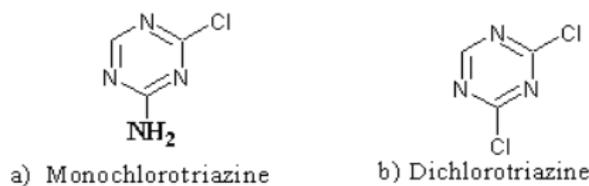


Figure 12 : Modèle sur les colorants réactifs

I.4.2.2 Les colorants insolubles dans l'eau :**a- les colorants de cuve :**

De constitution chimique différente (ils peuvent être dérivés de l'indigo ou de l'anthraquinone)[22,23]. Ils sont solubles en milieu réducteur. Ils se transforment par réduction en milieu alcalin en leuco-dérivés incolores ou blancs et solubles dans l'eau. On les appelle ainsi car, en terme de métier, la solution réductrice est appelée cuve. Le textile à teindre est plongé dans cette solution puis oxydé 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.

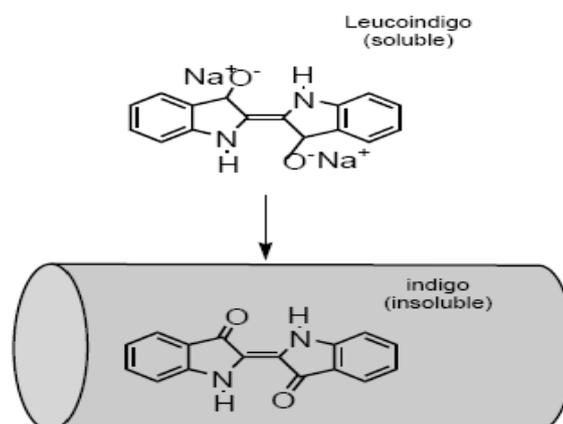


Figure13 : Modèle des colorants de cuve**b- Les colorants dispersés :**

Ces colorants se fixent sur les fibres à haute température. Ce sont des colorants presque insolubles dans l'eau et s'appliquent en fine poudre dans un bain de teinture [18,24].

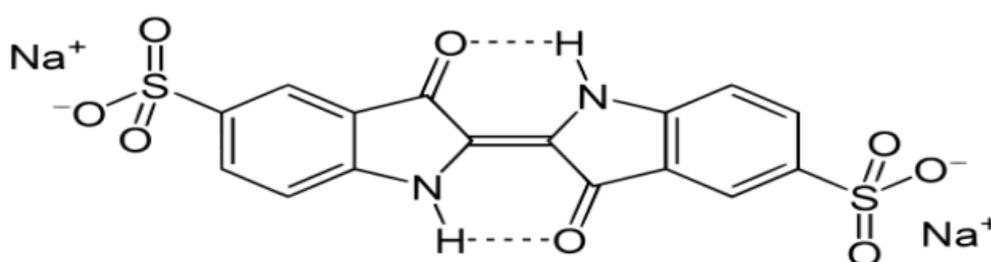
c- Les colorants développés ou azoïques insolubles :

Ils sont formés directement sur la fibre, en passant par deux étapes, la première étape consiste à imprégner la fibre à colorer par une solution de naphthol, tandis que la deuxième consiste à traiter des fibres avec une solution de sel de diazonium [18].

I.5 Présentation de l'indigocarminé :

L'indigo carmine est un colorant bleu naturel extrait de l'indigotier. Il fait partie de la famille des indigoïdes, c'est un indicateur de pH dont la couleur change pour des pH élevés, C'est aussi un indicateur du redox. Il permet de mieux détailler les anomalies du relief muqueux (ulcération, fissure, irrégularité de surface) et de marquer ainsi les marges d'une tumeur lorsque les limites en sont imprécises. Il est utilisé comme une teinture dans la formation de capsules, obstétrique et aidez pour détecter des fuites fluides amniotiques.

Dans le cas d'inhalation, il affecte l'appareil respiratoire comme il peut causer une irritation de la peau et des yeux [25].

**Figure 14** : Structure chimique de l'indigo carmine**Tableau 3** : Propriétés physico-chimiques de l'indigo carmine

Nom de colorant	Indigo carmine
Formule brute	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Appellation chimique	5,5'-indigosulfonate de di sodium
Masse molaire	466,35 g/mol
Solubilité	10 g/l dans l'eau à 25°C ; très soluble dans l'éthanol
Longueur d'onde maximale, λ_{max}	610 nm

I.6 Toxicité des colorants :

Une étude effectuée sur la toxicité des colorants a montré que ceux synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [26]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies[27].

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans l'Aes rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faibles biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister long temps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...)[28].

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une DL50 signifie la mort des 50% d'espèces animales testés en expérimentation [29].

I.7 Procédés de traitement des colorants :

L'élimination des colorants dans les eaux résiduaires, se base sur l'utilisation de la méthode classique du traitement qui comporte deux parties : l'une physico-chimique caractérisée par l'ajout de réactifs chimiques (sulfate d'aluminium, chlorure ferriques,...) et l'autre biologique réalisée à l'aide des boues activées sous une aération suffisante [30,31].

La difficulté rencontrée avec l'utilisation des agents de coagulation-floculation, réside dans le fait qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toute la quantité des colorants dans l'eau en plus de la mauvaise décantation des flocons formées [32].

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

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

L'adsorption sur charbon actif est efficace pour les colorants acides [33,34], mais moins bons pour les autres (colorants dispersifs). Par ailleurs, ce procédé exige un surdosage de charbon actif, produit cher et non régénérable à cause de la perte de la qualité adsorbant. D'autres traitements physico-chimiques sont actuellement utilisés. Ils incluent la chloration, l'ozonation et l'osmose inverse. Toutes ces méthodes sont sensiblement différentes en termes d'élimination de la couleur, du fonctionnement et du cout financier [35,36].

Références

- [1] Hassen Trabelsi, Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, Thèse de Doctorat, Juin 2014.
- [2] Mioque, M., CombertFarnoux, C., Moskowit, H., . Abrégé de chimie organique tome 2, Ed. Masson, Paris, pp. 206-208, (1990).
- [3] Karl W ., Chimie organique. Edition Eyrolles, (1981).
- [4] Flandrin-Bletty, M., Technologie et chimie des textiles, Ed. cépaduès, pp.182-186, 1991
- [5] Guillemonat, A., Traynard, C.J., 1970. Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris, pp. 161-166.
- [6] Perrin, R., Scharff, J.P., 1999. Chimie Industrielle, Ed. dunod, Paris, pp. 661-678.
- [7] Dos Santos, A.B., Cervantes, F. J., Van Lier, J.B., 2007 .Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters : Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology, 98, 2369-2385.
- [8] Juster N. J., California Association of Chemistry Teachers, Journal of Chemical Education, 39 (11), pp. 596-601. Color and Chemical Constitution, (1962).
- [9] F.MEINK , H.KOHSCHUTER, Les eaux résiduaires industrielles, Masson 2^{ème} édition (1977).
- [10] Myebeck, J., 1963. Les colorants, presse universitaire de France, Paris, pp. 56-102,110.
- [11] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris.(1970)
- [12] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I.O Matula, C.E. Grant, D.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res.39. 4412-4417.(1979).
- [13] Crepy, M.N., 2004. Dermatoses professionnelles aux colorants. Doc MédTrav., 100, 565-576
- [14] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999)
- [15] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Appl. Surf. Sci. 167, 51-58.(2000)
- [16] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158 27-36.(2003)
- [17] Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), Matériaux argileux : structure et propriétés et applications, Société française de minéralogie et cristallographie, pp .8-12, paris, 1990
- [18] J. Shore, Colorant and Auxiliaries, Organic Chemistry and Application Properties, Volume 1, Colorant. BTTG-Shirley, Society of Dyers and Colorists, Manchester, angleterre, 1990.
- [19] A. Abouzaid, « Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile ». Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc, 2001.
- [20] Purification et caractérisation de l'attapulgitte algérienne. Application à l'adsorption du bleu de méthylène. Thèse de magister (2012).
- [21] M C. Reddy, « Removal of direct dye from aqueous solution with an adsorbent made from tamarind fruit shell, an agricultural solid waste » , J.Sci. Ind.Res, 65,433-446, 2006.
- [22] Hunguer, K., 2003. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Ed. Wiley-VC, Cambridge, pp. 1-6.
- [23] CAR/PP (Centre d'Activités Régionales pour la Production Propre),. Prévention de la pollution dans l'industrie textile de la région méditerranéenne. RAC/CP Publication, Barcelone, pp.97-102.(2002)
- [24] H. Zollinger, Color Chemistry, Synthesis, Properties and Applications of Organic dyes and Pigments, Helvetica Chimica Acta, (1987).
- [25] www.Wikipédia.com

- [26] F.P.Vandeseer, Anaerobic azo dye reduction, Wageningen university, Pays-Bas (2002)
- [27] R. Perrin., J.P. Scharef. Chimie industrielles. Tome 2. Edition Masson Paris, (1995)
- [28] T.R. Wallace. Biological Treatment of Synthetic Dye Water and an Industrial Textile Wastewater Containing Azo Dye Compounds, Institut Polytechnique de Paris (2001)
- [29] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000)
- [30] Momento technique de l'eau. (1989). Neuvième édition. Tome 1. Degrémont.
- [31] Edelin F. (1998). L'épuration physico-chimique des eaux. Edition Cebedoc, Liège.
- [32] El Kebir L., Ouali M.S et El Maleh S. (1998). Epuration physico-chimique des rejets liquides de l'industrie textile. L'eau, l'industrie, les nuisances, 214, 54-60.
- [33] Suoabi S. (1996). Traitement des rejets de l'industrie textile par charbon actif. Techniques sciences méthodes, 3, 181-185.
- [34] Houas A., Bakir I., ksibi M et Elaloui E. (1999). Etude de l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par le charbon actif commercial CECA 40, journal chimie, physique, 96, 479-486.
- [37] Pannuzo S et Rovel J.M. Traiter l'eau et les effluents industriels par les techniques membranaires. L'eau, l'industrie, les nuisances, 235, 123-128. (2000)
- [36] Bessia A., Mendoza-roca J.A., Roig-Alcover L., Iborra-Clar A and Alcaina-Miranda M.I. (2003). Comparaison between nanofiltration and ozonation of biologically treated textile wastewater for its in the industry. Desalination, 157, 81-86.

***Chapitre II : Aperçu
théorique sur l'adsorption***

II.1 Introduction

L'adsorption est l'une des techniques fréquemment adoptées pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixer sur leurs surfaces certains polluants tels que les colorants.

L'adsorption est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse.

Ce sont soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale et ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité. Les adsorbants les plus utilisés dans les applications de traitements des eaux sont les suivants: charbon actif, gel de silice, alumine, argile traitée et tamis moléculaire [1].

II.2 Types d'adsorption

Il existe deux types d'adsorption [2] :

II.2.1 Adsorption physique (la physisorption)

L'adsorption physique est due à des faibles forces d'interaction, celles entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) qui sont assurées par des forces électrostatiques type liaison hydrogène ou Van Der Waals[3,4]. La physisorption est un processus qui ne requiert que des énergies de l'ordre 10 Kcal par mole, elle est réversible et favorisée par l'abaissement de température [5].

II.2.2 Adsorption chimique (la chimisorption)

L'adsorption chimique est caractérisée par des liaisons adsorbat-adsorbant de forte intensité, se sont des liaisons de types covalent. Les énergies d'adsorptions sont comprises entre 10 et 100 Kcal par mole. Cette adsorption irréversible est favorisée par un accroissement de température [6,7].

Les principales différences entre ces deux types d'adsorptions sont regroupées dans le tableau 5.

Tableau 4 : Différences entre l'adsorption physique et chimique

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

II.3 Paramètres d'adsorption

L'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté c'est-à-dire de l'adsorbant et l'adsorbat.

a- Nature du solide

Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice ...) possédant des surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (pH, cations liés, saturation de la surface par des molécules organiques....)

b- Nature du soluté

La processus d'adsorption dépend fortement de la nature de l'adsorbat. A titre d'exemple dans le cas d'une adsorption physique, les forces de Van der Waals sont responsables aux liaisons adsorbat-adsorbant

II.4 Facteurs influençant le phénomène d adsorption

Les principaux paramètres influents sur l'adsorption sont les suivants :

a- La température

L'effet de la température sur l'adsorption dépend de sa nature. Pour une adsorption physique, elle est favorisée par une diminution de température, par contre pour une adsorption chimique, elle est favorisée par une augmentation de la température.

b- pH de la solution aqueuse contenant l'adsorbat

Ce paramètre détermine la solubilité d'un constituant dans l'eau et par conséquent sa mobilité qui influe sur son adsorption

c- Surface spécifique de l'adsorbant

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption des adsorbants y compris les argiles. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de masse d'adsorbant et donc exprimée en m^2 par gramme d'adsorbant. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel d'adsorption plus élevé [8].

d- Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [9].

II.5 Isothermes d'adsorptions

Les approches d'isotherme d'adsorption ont été développées à l'origine en science du sol et également pour décrire l'interface solides/gaz. Par exemple, en science du sol, ce type d'approche a été utilisé dans un très grand nombre d'études concernant des contaminants adsorbables sur des solides complexes et hétérogènes. Ces modèles permettent de quantifier la concentration d'une espèce adsorbée sur un solide en fonction de sa concentration en solution à l'équilibre.

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure 8 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

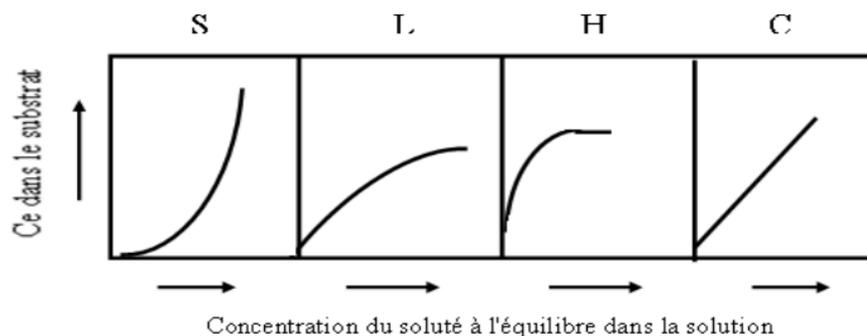


Figure 15 : Classifications d'isothermes d'adsorptions

Cette classification tient compte entre autres d'un certain nombre d'hypothèses [10].

- 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.

Description des différentes classes d'isothermes :

a- Classe L :

L'isotherme de ce type indique l'adsorption à plat de molécules bi-fonctionnelles. Le rapport entre la concentration résiduelle en solution et celle adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, elle donne ainsi une courbe concave. Cette courbe suggère une saturation progressive de l'adsorbant.

b- Classe 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 formés à partir des molécules de soluté [11].

c- Classe S :

Cette classe d'isotherme s'obtient lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement.

d- Classe C :

Les isothermes de cette classe sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant [12].

II.6 Modélisation des isothermes d'adsorption :

L'analyse quantitative des données expérimentales est réalisée en ajustant les données expérimentales par des modèles. C'est à dire des équations mathématiques établies à partir de mécanismes théoriques.

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [13].

II.6.1 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption mono moléculaire d'un soluté à la surfacemonocouche d'un adsorbant [14].

A l'équilibre, on trouve l'équation suivante :

$$q_e = q_m (b C_e) / (1 + b C_e) \quad (1)$$

avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg.L^{-1})

Les paramètres q_m et b représentent respectivement les capacités maximales d'adsorption et le rapport de constantes de vitesse d'adsorption et de désorption.

Ce modèle ne répand ni à l'empilement moléculaire ni à la modification des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédemment citée en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permet de déterminer les valeurs de q_m et b .

II.6.2 Modèle de Freundlich

Ce modèle est exprimé par une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption [15], cette théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$q_e = k C_e^{1/n} \quad (2)$$

Où :

K : Constante liée essentiellement à la capacité maximale

n : Constante liée aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement, avec $n < 1$.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation citée en $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes K et n .

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (3)$$

II.7 Modèles cinétiques d'adsorption

II.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e et la quantité q_t adsorbée à cet instant, et que l'adsorption est réversible [16].

L'expression de pseudo-premier ordre, est la forme [17] :

$$dq_t/dt = k_t(q_e - q_t) \quad (4)$$

Un développement de ce modèle prenant en compte la réaction de désorption est également proposée [18,19] :

L'intégration de l'équation donne :

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

Où :

K_1 : constance de vitesse d'adsorption pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1})

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_t : capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g).

II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre

Selon Ho et McKay, (1998) ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, il permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois de cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible [20]. Il est représenté par la formule suivante :

$$dq_t/dt = k_2 (q_e - q_t)^n \quad (6)$$

L'intégration de l'équation donne :

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

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de pseudo deuxième ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$).

II.8 Processus thermique d'adsorption :

Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique [21]. L'étude thermodynamique est nécessaire pour connaître la nature de l'adsorption physique ou chimique. Ceci peut être déduit en calculant les fonctions thermodynamiques essentiellement la quantité de chaleur qui accompagne le processus d'adsorption autrement dit l'ordre de grandeur de l'enthalpie d'adsorption.

Références

- [1] K. Dae Jung, K. Namgoo, G.S.Wang, H.K Seoung., Isothermal adsorption equilibrium and dynamics of binary mixture gasoline constituents on honeycomb monoliths. *Chemical Eng. Journal* 137, 244-250 (2008).
- [2] M .Suzuki. *Adsorption engineering*. Elsevier. 1990
- [3] S.U.KHAN, *fundamental aspects of pollution control and environmental Science*, Elsevier, New York, (1980).
- [4]N.Senesi, Y .Chen, In : Z. Gerstl, Y.Chen, U.Mingelgril and B. Yaron, Editors, *Springer-Verlag*, Berlin, 37-90(1989).
- [5]C. Tomlin : *The pesticide manual*, 11^{ème} édition, p28, (1997).
- [6]C.Beckman : *La surface spécifique d'une poudre ou d'un solide et Caractérisation des Particules*,p 28, (1999)
- [7]M.A.Slasli : *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale*. Thèse de doctorat Université de Neuchâtel, p 28, (2002).
- [8]E.Slejko, M.Dekker :*Adsorption Technology: a step by step approach to processevaluation and application* , 135p(1985).
- [9]R.Ubago-Perez, F.Carrasco-Marin, D.Fairen.Jimerez, Moreno-Castilla, *Granular C. and monolithic activated carbon from KOH activated of olive stones, Microporous and mesoporous materials*, 64-70(2006).
- [10]C.M.Giles, D.Smith, J.Colloid. *Interf.Science* 755-765(1974).
- [11]M.A. Slasli, *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux, approche théorique et expérimental*. Thèse de doctorat, Université de NEUCHATEL, 2002.
- [12]Brunauer S., et al : *J. Am. Chem. Soc. ; Vol. 62. (1940)*.
- [13]F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary :*Microporous and Mesoporous Materials* 51, 197, (2002).
- [14]R. Desjardins, *Le traitement des eaux, 2eme édition Revue amélioré*. Ing/professeur a l'école polytechnique de montréal.
- [15]J.Huang, Y .Liu, Q.Jin, X.Wang , J. Yng, *Adsorption of a water soluble dye, ReactiveRed MF-3B, usingsonication-surfactant-modified Attapulgate clay* , *Journal of HazardousMaterials*, 541-548 (2007).
- [16] R. Calvet, « *Le sol propriétés et fonction –tome 1 : Constitution, Structure Phénomène aux interfaces'* », Edition France Agricole, 2003.
- [17] S. Lagergren, *K. Sven VetenskapsakadHandl*, 24,1,1898.

- [18] S. Hoy, G. McKay, « A Two-Stage Batch Sorption Optimized Design for Dye Removal to Minimize Contact Time », *Process Safety Environment Protection*, 76, 313, 1998.
- [19] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, D. Malli, B. Prasad, I.M. Mishra, « Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, Kinetics and thermodynamics », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272, 89-104, 2006
- [20] J.R. Sanders, S.P. McGrath and T.M. Adams, « Zinc, copper and nickel concentrations in ryegrass grown on sewage sludge –contaminated soils of different pH », *J Sci. Food Agr.* 37, 961 -968, 1986.
- [21] O.A. Kayode, E.I. Unuabonah., B.I. Olu-Owolabi., Kinetic and thermodynamic aspects of the adsorption of Pb^{+2} and Cd^{+2} ions on tripolyphosphate modified Kaolinite clay. *Chemical Eng. Journal* 136, 99-107 (2008).

***Chapitre III : Généralités sur
les argiles***

III.1 Introduction

L'étymologie du mot "ARGILE" dérive selon les grées du mot **ARGOS** qui signifie matière blanche. Les argiles sont très répandues dans la nature (les roches sédimentaires contiennent 50% de minéraux argileux).

Leur importance économique est considérable puisqu'elles sont employées dans de nombreuses industries : ciments, céramique, briques et tuiles [1]. L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètre ($<2\mu\text{m}$) [2].

Le caractère argileux est lié à trois types de critères [3].

- **Division:** les minéraux argileux doivent être constitués de très fines particules d'un diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$.
- **Fascié:** la structure lamellaire des argiles leur donnent la propriété de piéage de certaines molécules spécialement les molécules d'eau.
- **Dispersion:** la suspension colloïdale constituée de l'argile plus l'eau est stable ce qui produit des propriétés interraciales importantes.

III.2 Définition des argiles

Les argiles sont des produits de décomposition des roches siliceuses par désagrégation physique et mécanique puis par altération chimique.

L'argile est un matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre).

III.3 Structure des argiles

Les principaux constituants de l'argile sont le silicium et l'aluminium, qui forment sa charpente. Les argiles ont une organisation complexe, la description suivante va de la structure de base à la texture des argiles et concerne :

- Les couches d'éléments
- Les feuillets élémentaires
- Particules élémentaires
- Espace interfoliaire

a- Les couches d'éléments:

Les couches d'éléments sont composées de tétraèdres (Figure.16) ou d'octaèdre (figure.17). La couche tétraédrique est composée de tétraèdres Si^{+4} entourés de quatre anions O^{-2} aux sommets (Figure 16).

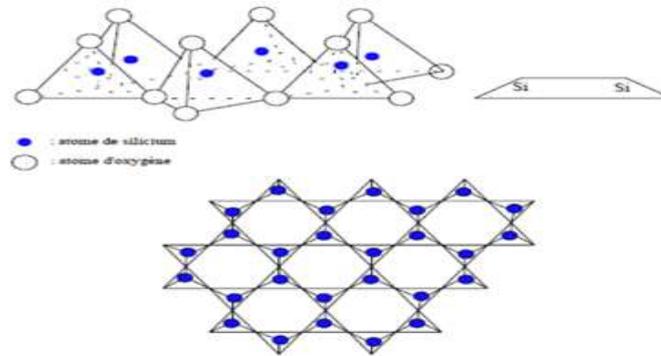


Figure 16: couche tétraédrique

La couche octaédrique est constituée généralement d'ion Al^{3+} entourés de six hydroxydes OH^{-} (Figure 17).

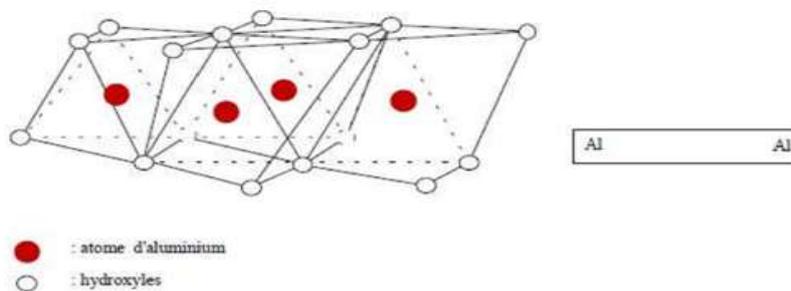


Figure 17: couche octaédrique

b- Les feuillets élémentaires:

On distingue deux types de feuillets (très stable et très énergétique) [4].

Les feuillets 1/1 formés d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (Te/Oc) tels que Kaolinite (Figure 18).



Figure 18 : Schéma du feuillet 1/1

Les feuillets 2/1 formés d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédrique (Te/Oc/Te) comme la montmorillonite (Figure 19).

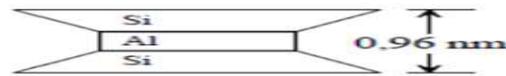


Figure 19: Schéma du feuillet 2/1

Les liaisons entre les couches composantes les feuillets sont très rigides

c- Particules élémentaires

Les particules élémentaires sont constituées par un empilement de feuillets élémentaire

d- Espace interfoliaire

Dans la structure des argiles, la distance qui sépare deux feuillets élémentaires parallèles est interfoliaire. On trouve dans cet espace divers cations tel que: Ca^{+2} , Na^+ et K^+etc[5].

III.4 Classification des argiles

La classification actuellement retenue est celle adaptée par Millot[5] et Caillère[6] est basée sur des notions structurales: le nombre de couche octaédrique et tétraédrique ainsi que la distance inter-réticulaire.

a- Famille à 7 Å :

Les minéraux de ce groupe sont caractérisés par un feuillet constitué d'une couche tétraédrique et couche octaédrique (1/1) et une distance de 7 Å. l'exemple le plus cité est la Kaolinite (Figure 20).

Dans le cas de couche octaédrique, les atomes coordonnés peuvent être Al, Fe ou Mg.

b- Famille à 10 Å :

Ces minéraux ont une structure de type T/O/T ou 2:1 ils se composent d'une couche octaédrique qui se trouve entre deux couches tétraédrique dont l'une est renversée par rapport à l'autre. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

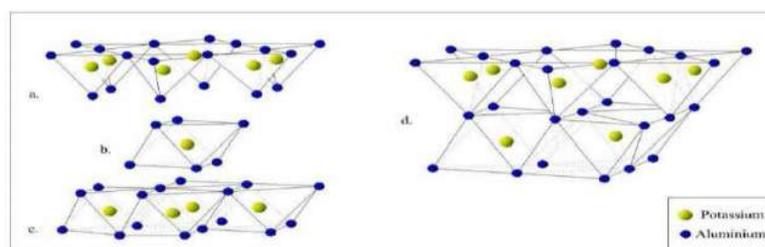


Figure 20: Modèle structural de Kaolinite : a-feuillet tétraédrique, b-octaèdre, c-feuillet octaédrique, d-modèle schématisé de la couche de la Kaolinite [7].

c- Famille a 14 Å°

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets **T: O: T** et de couches octaédriques interfoliaires. Sont épaisseur est d'environ **14 Å°**. Les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

L'espace interfoliaire des chlorites n'est pas occupé par un cation compensateur comme dans les cas précédent, mais par un feuillet d'hydroxydes chargé positivement, l'espace basal caractéristique atteint 14 Å°. Les chlorites sont stables à haute température [8,9].

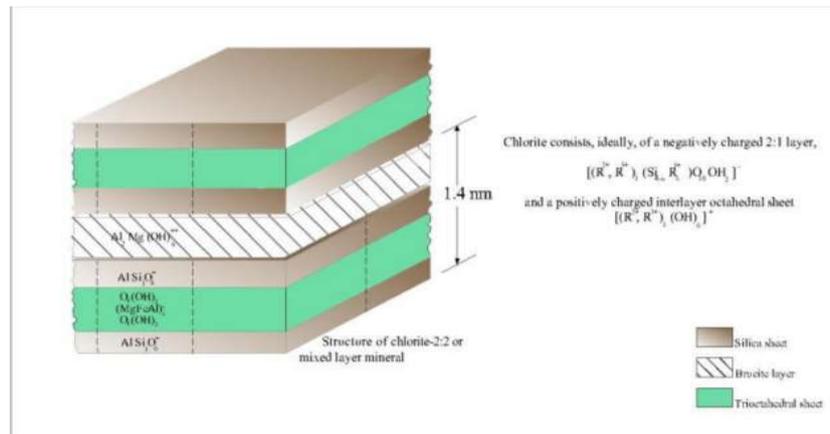


Figure 21 : Représentation du chlorite

III.5 Principaux types d'argile

Parmi plusieurs types d'argiles, on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes :

- La Kaolinite
- L'illite
- La montmorillonite

a- Kaolinite

La Kaolinite ne présente aucune substitution isomorphe, les charges disponibles pour la fixation de cation hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaire.



Figure 22: Kaolin d'Arvor d'après Fourati (1999)

b- Illite

Dans les couches tétraédriques un cation Si^{+4} sur quatre est remplacé par cation Al^{+3} . Le potassium K^{+} situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire (**Figure 23**)

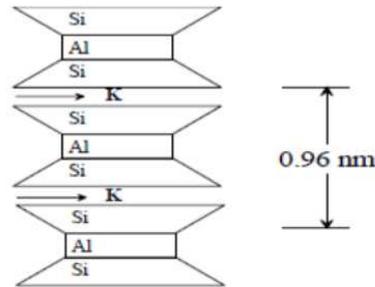


Figure 23: Structure de l'Illite

c- Montmorillonite

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{+3} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (**Figure 24**).

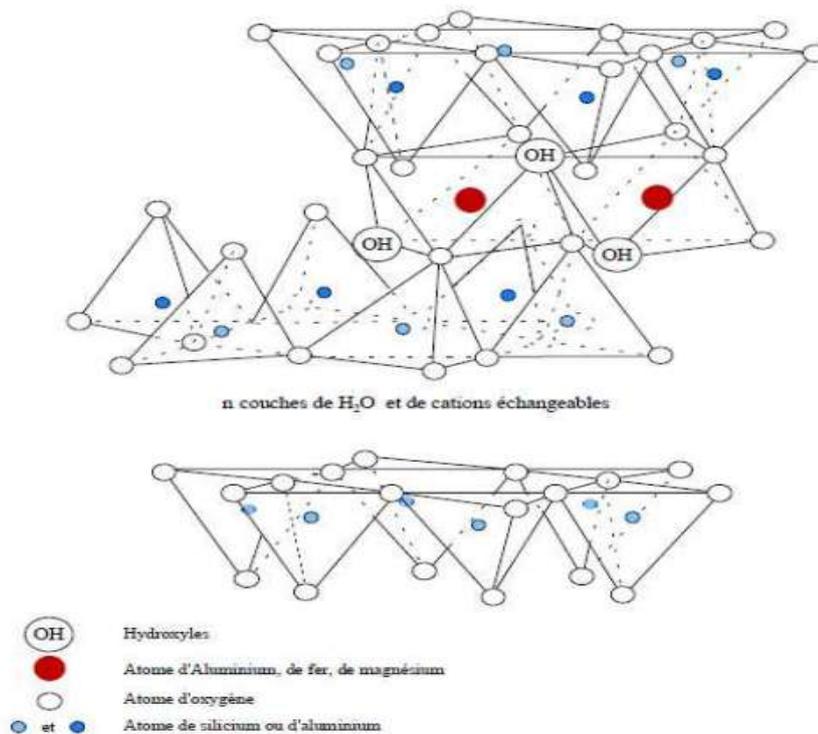


Figure 24: Structure de la montmorillonite

Tableau 5: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et leurs espèces

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = couche tétraèdre O = couche d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T – O T – O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite	Minéraux à 3 couches T – O – T ↓ T – O – T H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 3 couches T – O – T – O T – O – T – O

III.6 La bentonite

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur leurs gisements aux états Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite car le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux Etats Unis [10]. La bentonite est une roche volcanique qui s'est déposée sous forme de cendres volcanique dans ces eaux douces ou salées il y a des millions d'années. Ces cendres se sont chimiquement modifiées en bentonite.

III.7 Domaines d'utilisation de la bentonite

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les bentonites ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leur caractéristique chimique et physique [11].

Les Montmorillonites, quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour purifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Elles sont utilisées comme source de silice et d'alumine et elles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaire, des isolants, notamment les Montmorillonites sodiques servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols [12].

III.8 Propriétés de la bentonite

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille, à la structure en feuillet et à la charge négative des particules [13], donc pour définir ces minéraux argileux de façon très précise, nous présentons ci-dessous les propriétés les plus importantes des argiles.

a- Capacité d'échange cationique

Cette capacité est considérée en manière globale et concerne les cations de l'espace interfoliaire. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 gramme d'argile (meq/100g).

La somme de tous les cations susceptibles d'être échangés est appelée capacité d'échange cationique notée C.E.C [14].

Les ions les plus mobiles selon un ordre décroissant sont :

$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{H}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ba}^{2+} >$ métaux lourds.

b- Gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Cette distance peut atteindre 100 Angströms pour certaines montmorillonites sodiques sous pression atmosphérique.

c- Plasticité

Une argile est dite plastique si avec un peu d'eau, elle forme une pâte normale, adhérente aux doigts et conservant une aptitude au façonnage et au modelage. Ce processus est réversible en déshydratant l'argile.

d- Dispersion

La dispersion est le résultat de l'interaction entre l'eau et le cation échangeable, particulièrement le sodium [15].

III.9 Modification des argiles

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes par échange cationique des ions compensateurs dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, thermiquement stable avec un grand espacement interfoliaire et dotés de propriétés acido-basiques et redox particulières dépendant du type et des conditions de la modification. Cette nouvelle classe de tamis moléculaire bidimensionnels a suscité l'intérêt des chercheurs au cours de ces vingt dernières années. Elle a fait l'objet de plusieurs publications et brevets [16].

Les premiers résultats publiés sur les argiles organophiles sont apparus au début des années 1960. C'est ainsi que Fripiat et Col. (1962) ont utilisé des montmorillonites homoioniques sodiques, calciques et acides pour l'adsorption de certaines amines, ils ont montré que la montmorillonite acide adsorbe davantage ces produits par rapport aux deux autres matrices [17].

Yilmaz et Col. (2004) ont étudié les propriétés d'adsorption d'une bentonite modifiée organiquement par des sels d'ammonium. Ils ont montré que la surface spécifique augmente après modification et que ces bentonites sont très efficaces dans l'adsorption du phénol [18].

Les propriétés du matériau composite argile-tensioactif est étroitement lié à l'environnement moléculaire des cations organiques présent dans l'espace interfoliaire des argiles.

L'adsorption sur la surface de l'argile est importante pour les molécules organiques cationiques, faible pour les molécules neutres et pratiquement inexistantes pour les anions [19].

Les tensioactifs cationiques peuvent être utilisés pour modifier la montmorillonite afin de produire des matériaux adsorbants qui présentent des fortes interactions électrostatiques pour les molécules organiques non ioniques et anioniques [20,21].

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales [22,23].

La méthode la plus facile et la plus utilisée est celle de l'échange cationique. Cette voie consiste à substituer les cations compensateurs de charge des montmorillonites par des cations porteurs des chaînes organiques.

L'échange cationique participe aussi à augmenter la distance interfoliaire qui est fonction de l'organisation adoptée par les ions alkyle dans l'espace interfoliaire [24,25]

Références

- [1] Caillière S., Henins. et Rautureau M., "minéralogie des argiles : classification et nomenclature (atome2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982
- [2] A. Chauvel, G. Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R. Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972 (1967).
- [3] Baize D ; « Guide des analyses en pédologie. INRA » .2000
- [4] Whittker E.J.M ET Muntus R. , Ionic radii for use in geochemistry ,Géochimie cosmochim-Acta 34 ,pp .pau ,2000
- [5] Caillière S., Henin S .et Rautureau M., Minéralogie des argiles : structure et propriétés physico-chimiques (atome1), Ed .Masson, p .184, Paris, 1982
- [6] Decarreau A. (ouvrage collectif sous la direction de), Matériaux argileux : structure et propriétés et applications, Société française de minéralogie et cristallographie, pp .8-21 Paris, 1990
- [7] C .Abdelouahab, H. Ait Amar, T.Z. Obretenow et A. Gaid. « Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria ». Analysis, 16, 292-299, 1988.
- [8] I. Lipatov, Colloid chemistry of polymers, Amsterdam, Elsevier, 450, 1988.
- [9] M. Dumont, « Les argiles. Ressources naturelles Canada. {En ligne} « http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY_f.pdf>>, 2003.
- [10] J. M. Adams, A. Bylina., S. H. Graham, Clay Minerals, 16, 315, 1981
- [11] G. Nagendrappa, « Organic synthesis using clay catalysts clays for green chemistry » Resonance January, 2002.
- [12] E. Assaad, mémoire présentée comme exigence partielle de la matière en chimie, Université Du Québec A Montréal, 2006.
- [13] G. Sposito, D. G. : « Surfactant Science Series, 85, 207-249 », . 1999.
- [14] Baron A., Bernard A., Deloye FX, L'ouvrier J., Millet J. , Sierra R., Struillou R .et Voinovich I., L'analyse minéralogique des sols argileux, Ed. Eyrolles, 50 ,Paris, 1971.
- [15] Maillot G., géologie des argiles : altérations , sédimentologie , géologie , Masson et Cie, p .35. Paris, 1964.
- [16] O. Bouras, « propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles » synthèse et caractérisations. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, 2003.
- [17] F. CHIVRAC, Nano-Biocomposites : Systèmes Structurés à Base d'Amidon Plastifié et d'Argile, Thèse de Doctorat, Strasbourg, (2009).
- [18] Azzouz A., Zvolinsch A., Rotar D., Elisei R., optimisation of whey separation process. Science & technologie, Constantine (ISSN-1111-5041), 19, 88-91 (2003)

-
- [19] F. Cadena, Journal of Environmental and Engineering (1990).
- [20] J. Smith, P. Jaffe, Water, Air, Soil Pollut., 72 (1994) 205-211.
- [21] M.M. Mortland, S. Shaobai, S. Boyd, Clays and Clay Minerals, 34 (1986) 581-585
- [22] Stackmeyer M.R. Appl. Clay Sci., 6, 39-57. (1991).
- [23] Khenifi A., Boubarka Z., Bentaleb K., Hamani H., and Deriche Z. Chem. Eng. J. 146, 345-354 (2009)
- [24] Y. X. Z. Ding, H. He, R. Frost, structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, J. Colloid and Interface Sci 277 (2004) 116-120.
- [25] Boucard Sylvain, Développement de formulation polyoléfine/silicates lamellaires : Contrôle de la nanostructuration par la gestion des interactions physico-chimique et le procédé de mise en œuvre dans le fondu, these doctorat, université de Lyon, (2004).

Chapitre IV :
Les tensioactifs

IV.1 Définition :

Les tensioactifs (que l'on appelle aussi agents de surface, le terme anglais étant surfactants) sont des substances solubles dans l'eau et ayant des propriétés spécifiques : détergente, mouillante, et solubilisant, etc...., grâce à leur structure.

Ces molécules présentent au moins deux parties d'affinité différente, l'une est hydrophile (affinité pour l'eau) et l'autre lipophile (affinité pour les graisses); de telles substances sont dites amphiphiles [1].

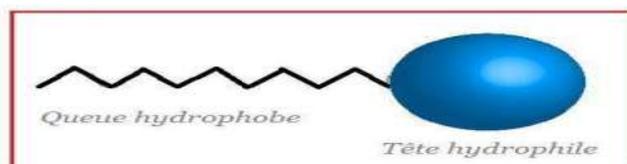


Figure 25 : Schéma simplifié d'un tensioactif

IV.2 Classification des tensioactifs :

Les tensioactifs sont classés selon la nature de leur tête polaire en quatre grandes familles[2] :

IV.2.1 Les tensioactifs anioniques :

Les tensioactifs anioniques dont la tête polaire est chargée négativement, ils possèdent un ou plusieurs groupes fonctionnels. Ces composés sont les plus utilisés à l'échelle industrielle, on les retrouve principalement dans les produits cosmétiques comme le savon, les shampooings et les gels de douche, ils ont un fort pouvoir moussant et émulsionnant, mais leur efficacité diminue en eau dure.

IV.2.2 Les tensioactifs non ioniques :

Ces agents de surface ne donnent aucun ion en solution aqueuse [3] leur caractère hydrophile provient de la présence, dans leur molécule, de groupement polaire de type éther, alcool, carbonyle ou même amine. 90% de ces tensioactifs sont obtenus par polycondensation de molécules d'oxyde d'éthylène sur un composé à hydrogène mobile.

IV.2.3 Les tensioactifs cationiques :

Les tensioactifs cationiques sont caractérisés par une partie hydrophile chargée positivement [4]. Les plus répandus sont les dérivés d'amines quaternaires aliphatiques.

D'un point de vue industriel, leur fabrication se fait à partir d'un acide gras sur lequel on opère des transformations pour obtenir un ammonium en passant par un amide et un nitrile.

De nombreuses réactions chimiques étant nécessaires pour obtenir cette famille de tensioactifs, leur coût de fabrication est nettement plus élevé.

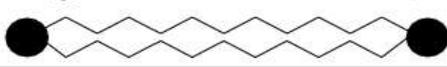
IV.2.4 Les tensioactifs amphotères :

Connus aussi sous le nom de tensioactifs zwitterioniques, ils possèdent sur la partie hydrophile à la fois une charge positive et une charge négative. Ce type de tensioactifs peut alors aisément devenir cationique ou anionique selon le pH de la solution dans laquelle ils sont solubilisés.

IV.3 Les types des tensioactifs :

Le tableau ci-dessous récapitule les principaux types de tensioactifs qui diffèrent selon leurs nombre de parties hydrophile et hydrophobe.

Tableau 6 : Différents types des tensioactifs

Structure du tensioactif	Types de tensioactif
	Monocaténaire
	Bicaténaire
	Bolaforme simple chaîne
	Bolaforme double chaîne
	Géminé

IV.4 Caractéristiques des tensioactifs :

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

IV.4.1 La tension superficielle :

L'état thermodynamique des molécules superficielles d'une surface condensée, est différent de celui des molécules se trouvant à l'intérieur du liquide; de même l'attraction des molécules superficielles vers l'intérieur est souvent plus intense que celle existant dans un liquide, ce qui entraîne leur soumission à des forces non équilibrées. On dit alors que le liquide est soumis à une tension superficielle.

IV.4.2 La concentration micellaire critique CMC :

A faible concentration ($<1\text{mg/L}$), la solution est constituée de molécules tensioactives situées à l'interface eau-air formant une couche mono moléculaire continue. Une fois l'interface saturée, les nouvelles molécules ajoutées se regroupent au sein du liquide soit par leurs parties hydrophiles soit par leurs parties hydrophobes; on assiste alors à la formation de micelles. On distingue différents types de micelles : les sphériques qui existent en solution diluée et les lamellaires qui sont présentes en solution concentrée. La présence de micelles a pour conséquence une augmentation importante de la solubilité [5].

IV.5 Présentation de l'hexadécylpyridinium :

Le surfactant utilisé dans cette étude expérimentale est le chlorure de l'hexadécylpyridinium monohydraté de type cationique.

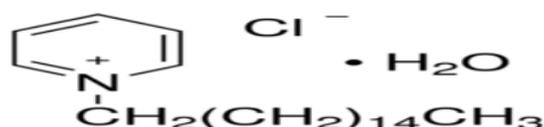


Figure 26 : Structure chimique de chlorure de l'hexadécylpyridinium monohydraté

Les propriétés physico-chimiques du tensioactif utilisé dans la modification de la bentonite sont résumées dans le tableau 8.

Tableau 7 : Propriétés physico-chimiques du tensioactif Hexadécylpyridinium:

Propriétés physico-chimiques	
Formule brute	$\text{C}_{21}\text{H}_{38}\text{ClNH}_2\text{O}$
Formule solide	Forme solide
Solubilité	Très soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme ; très peu soluble dans le benzène ou l'éther.
Odeur	Caractéristique
Couleur	Blanc
Point de fusion	80-84 °C
Point d'ébullition	120-124°C à 0.09hPa
pH	5.0-5.4 à 10 g/L et 20 °C
Température d'auto Inflammabilité	> 404 °C
Température de décomposition	160 °C
CMC	0.25 g/L

Références :

[1] Evans W. The colloidal domain. Edition John Wiley, New York (1994).

[2] Zhao J., Bayly A.E., Chin. J. Chem. Eng. 16, 517-527, 2008

[3] Bonnevie C. Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs glucidiques. Chambéry, Ecole Supérieure d'Ingénieurs de Chambéry, Université de Savoie. Thèse de doctorat (1998).

[4] Nowicki J, Sokolowski A., Reksa D., J. Surfact. Deterg. 14, 179-184, 2010.

[5] M. Goto, T. Kakoi, N. Yoshii, K. Kondo, F. Nakashio, Effect of synthesized surfactants in the separation of rare earth metals by liquid surfactant membranes, J. Ind. Eng. Chem Research 32 (1993) 1681-1685.

Chapitre V :
Les plans d'expériences

V.1 Introduction :

Les plans d'expériences sont des méthodes d'analyses permettant d'interpréter des essais déjà réalisés et de décrire les influences des paramètres mis en jeu, de manière qualitative. La méthodologie des plans d'expériences permet une recherche expérimentale planifiée. L'expérimentation ne peut pas être quelconque: elle doit fournir l'information désirée. Cette démarche expérimentale va aider l'expérimentateur à structurer sa recherche de manière différente, à confronter et à valider ses propres hypothèses,

Les plans d'expériences présentent beaucoup d'avantages parmi lesquels la possibilité d'utiliser un grand nombre de facteurs, évaluer des représentations graphiques des réponses obtenues à la sortie en fonction des paramètres d'entrée et d'utiliser un modèle mathématique répondant aux objectifs à atteindre suivant le besoin [1-2].

V.2 Choix de la stratégie expérimentale :

La méthodologie des plans d'expériences consiste à réaliser un modèle approximatif qui apportera des éléments d'information à l'expérimentateur encore appelé « modèle empirique ».

Pour cela, le choix du plan d'expérience à mettre en œuvre dépend du problème posé. Deux types de plans d'expériences sont très abordés : les plans de criblage et les plans d'optimisation.

- **Les plans de criblage:** permettent de déterminer le poids des facteurs sur les réponses d'un système à partir d'un modèle [3].

- **Les plans d'optimisation ou plans à surfaces de réponses :** Ils permettent à partir d'un modèle mathématique polynomial, de déterminer les valeurs des facteurs influents correspondant à une réponse particulière du système.

V.3 Choix de la matrice d'expériences :

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

V.3.1 Matrice de Box- Behnken :

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

V.3.2 Plans de Box-behnken pour trois facteurs ou variables :

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (Figure 27). 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. Toute fois les trois essais supplémentaires sont l'analyse utilisés pour l'analyse statistique [5,6].

Les points situés au centre d'une arête ont pour coordonnées ; 0 ; +- 1 ; +-1. La construction du plan suit le principe suivant : deux facteurs décrivent un carré (4 essais d'un plan 2^2) et les coordonnées correspondantes du troisième facteur valent zéro.

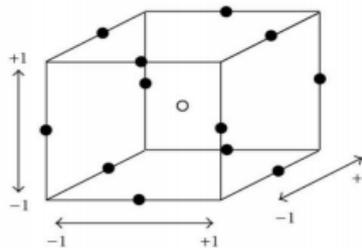


Figure 27 : Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

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

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

Avec

\tilde{y}_i : Réponse calculée

y_i : Réponse mesurée

\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^2_a) a été introduit. Le R^2_a 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 [7].

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

Avec : N : le nombre d'essais

V.4 Notion d'espace expérimentale :

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 28). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. la borne supérieure est le niveau haut.

L'ensemble des toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par +1 [8].

S'il a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 29).



Figure 28 : Domaine de variation du facteur

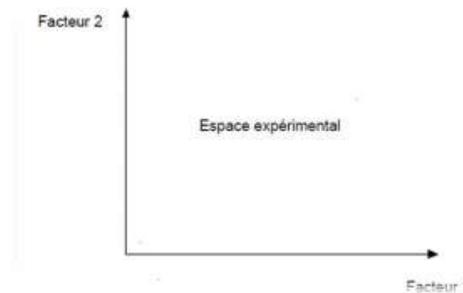


Figure 29 : Représentation graphique de l'espace expérimental

V.5 Notion de la surface de réponse :

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

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. L'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure 30)

Le nombre et l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [8].

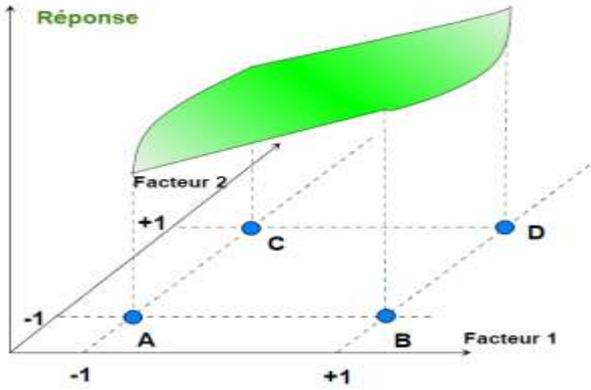


Figure 30 : la surface de réponse.

Références :

- [1] E.S. Bojonov, I. Voutchkov, Méthodes statistiques pour la modélisation, Technica, Sofia, 1978.
- [2] A.C Atkinson, Recent developments in the methods of optimum and related experimental designs, *Inst. Stat. Rev* 56(1988) 99-115.
- [3] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponse, Dunod Paris 1999.
- [4] A.S. Souza, W. N.L. dos Santos, S. L.C. Ferreira. Application of Box-Behnken design in the optimization of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 60 (2005) 737-742.
- [5] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique(1996).
- [6] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse-Une approche chimio métrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris, France (1996).
- [7] D. Benoist, Y. Tourbier, S. Germain – Tourbier, Plans d'expériences: construction et analyse, Technique & documentation-Lavoisier, Ed. Paris, 1994.
- [8] E. P. Box, George. G. Hunter Stuart, "statistics for Experimenters" deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).

Partie expérimentale

Partie expérimentale

Introduction :

Dans cette partie, les différents réactifs et appareils sont présentés ainsi que les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse à savoir la technique d'adsorption du colorant « Indigo Carmine ». Les différents protocoles de préparation des échantillons, essentiellement la modification de la bentonite, sont présentés ainsi que les différentes étapes de l'étude expérimentale paramétrique.

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

I. Appareils et réactifs utilisés

I.1 Appareils et instruments utilisés :

- Spectrophotomètre UV- Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle « Perkin Elmer » a transformé de Fourier (FTIR-8300CE)
- Spectrophotomètre de fluorescence X type OXFORD MDX 1000 ,
- Analyse thermogravimétrique (ATG) type Perkin Elmer TGA-7 thermogravimétrie analyser
- Agitateur magnétique a plateforme agitatrice type ARE (HeatingMagnetiquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- PH-mètre type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20

I.2 Réactifs utilisés :

Nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 8 : Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Bentonite	–	ENOF	–
Indigo Carmine	$C_{16}H_8Na_2O_8S_2$	ANALAR	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Hean	100
Chlorure d'Hexadécylpyridinium monohydraté	$C_{21}H_{38}ClNH_2O$	Biochem	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean	35
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Bqiochem	30
Nitrate d argent	$AgNO_3$	Riedel-de Hean	100

Partie expérimentale

II. Préparation des échantillons de la bentonite

II.1 Purification de l'argile

L'argile utilisée est une montmorillonite naturelle extraite de gisement de Rassoul provenant de la région de Maghnia (Algérie)

- **Argile brute :**



Figure 31: Argile a l'état brut.

- **Argile concassée :**

Sur la figure ci-dessous, on observe des petits morceaux de pierre qui sont les résultats du concassage de la pierre argileuse brute à l'aide d'un marteau.

Ces petits morceaux se présentent sous forme d'agrégats.



Figure 32: Argile concassée

- **Argile broyée**

Le broyage de l'argile se fait d'abord à l'aide d'un mortier et d'un pilon afin de diminuer la taille des morceaux des échantillons concassés. Le but est d'obtenir une poudre fine



Figure 33 : Argile poudre

La purification de l'argile est nécessaire pour éliminer la majorité des impuretés présentes dans les échantillons et elle permet aussi d'avoir des fractions granulométrique bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres [1]

a) Préparation des échantillons d'argile

Cette étape concerne la préparation des échantillons d'argile par broyage afin d'obtenir une poudre fine avec un diamètre des particules de l'ordre de 10 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 environ 250 g, est mise dans un volume de quatre litres d'eau distillée sous agitation magnétique (250 tr/min) pendant 24 heures à température ambiante. Après décantation, la partie surnageante est filtrée par centrifugeuse à 3000 tr/min pendant 10 min puis étuvé à 65°C. Le produit obtenu est broyé au mortier, tamisé et stocké. Ce matériau est désigné par la suite par la bentonite brute (B).

c) Lavage avec HCl

Une quantité de 60 g d'argile séchée (obtenue après sédimentation) est immergée dans 250 ml de HCl 0,5 M et puis mise sous agitation magnétique à température ambiante pendant une durée de 4 heures. L'échantillon est ensuite filtré par centrifugation à 3000 tr/min puis lavée à l'eau distillé jusqu'à disparition des chlorures testés aux nitrates d'argent AgNO_3 . L'argile est ensuite séchée, broyée, tamisé et stockée.

Partie expérimentale

d) Lavage avec H₂O₂

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H₂O₂ sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillée. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

II.2 Préparation de la bentonite sodique : « Saturation avec NaCl »

L'argile récupérée après lavage à H₂O₂ est dispersée dans 250 ml d'une solution de NaCl (0.5N) puis mise sous agitation magnétique (250 tr/min) et portée à 70°C durant 4 heures. Le mélange est séparé 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 toujours par l'utilisation du nitrate d'argent AgNO₃, elle est ensuite séchée, broyée, tamisée et stockée. Cette argile est désignée par la suite par la bentonite sodique (B-Na).

II.3 Modification de la bentonite par un tensioactif

Les échantillons argileux intercalés ou modifiés par le tensioactif, sont obtenus en dispersant des masses de 25 g de la bentonite sodée (B-Na) dans des solutions de 500 ml contenant le surfactant (Chlorure de l'Hexadecylpyridinium mono hydraté) à une masse équivalente à 100 % de la capacité d'échange cationique (CEC).

Des travaux antérieurs ont étudié la valeur optimale du taux du tensioactif ajouté à l'argile et ils ont montré qu'elle correspond à 100% [2].

Les solutions sont agitées pendant 24h à température ambiante (20 °C).

Les échantillons argileux modifiés sont récupérés par centrifugation, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée (test négatif des ions chlorures avec AgNO₃) et séchés à 60°C pendant 48 h.

Les matériaux obtenus sont désignés par la suite par les bentonites intercalés (B- HDP 100).

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

Partie expérimentale

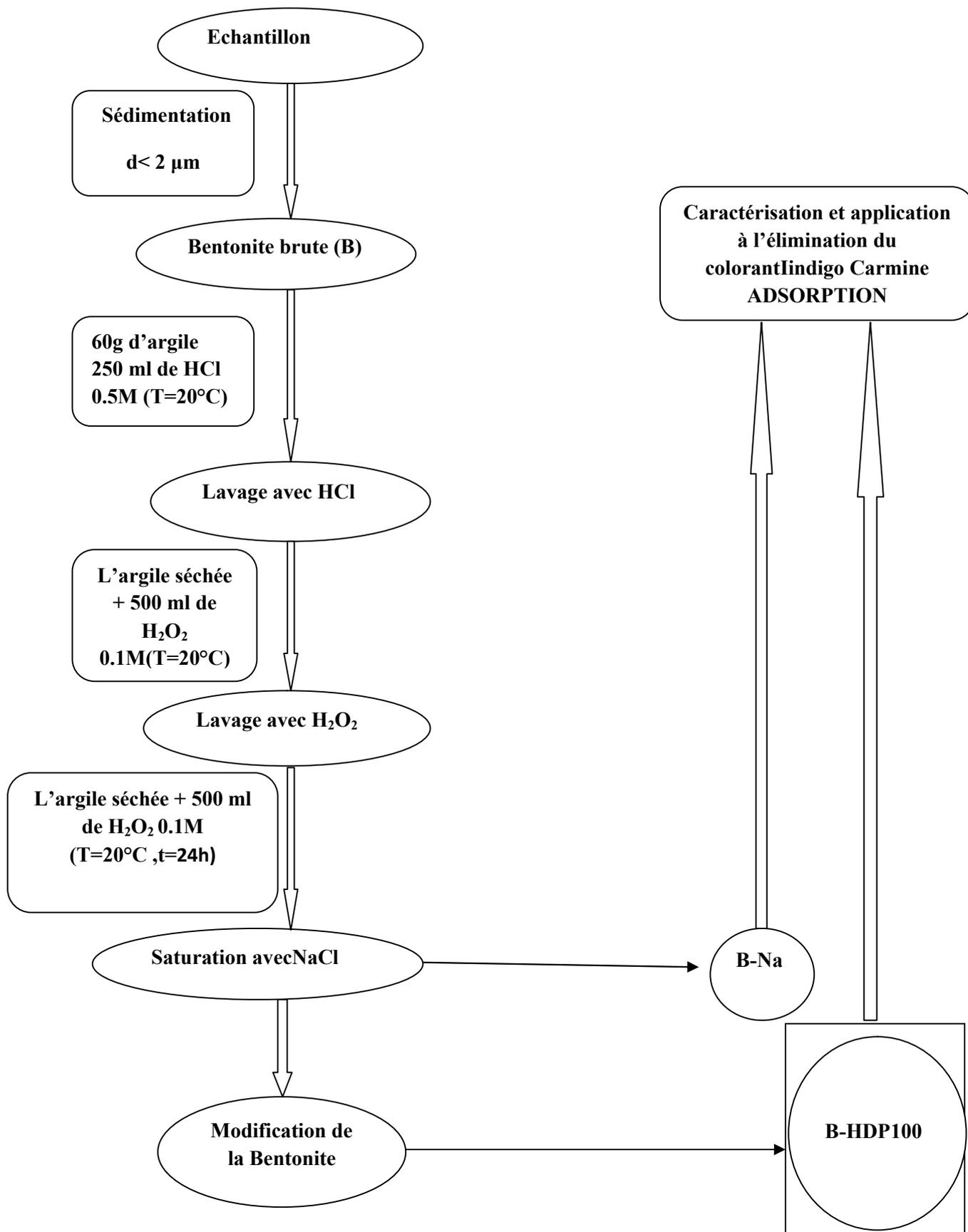


Figure 34 : Organigramme des différentes étapes expérimentales

La figure ci-dessous présente le mécanisme d'intercalation

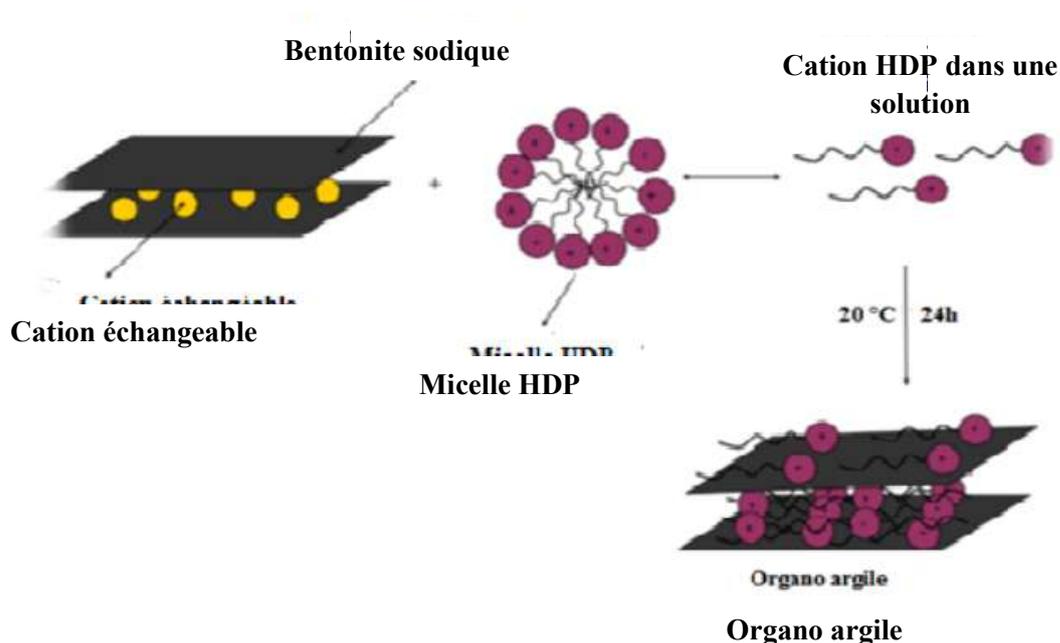


Figure 35 : Mécanisme d'intercalation

III. Caractérisation

Pour caractériser les bentonites préparées, on a utilisé les techniques d'analyse expérimentales suivantes : l'analyse par fluorescence des rayons X, la spectroscopie Infra-Rouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique.

III.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'appareil que nous avons utilisé est un Perkin Elmer TGA-7 thermogravimétrie analyser. Les bentonites que nous avons préparées ont été soumises à une rampe de température de 20°C à 1200°C. La vitesse de rampe de température est de 15 °C/min sous un flux d'azote de 20 ml/min.

III.2 Analyse chimique Structurale

Pour la détermination de la composition chimique et minéralogique, les analyses par fluorescence des rayons X (DRX) ont été effectuées grâce a un diffractomètre de marque PHILIPS PW 3710 du centre de recherche et développement d'Oran.

III.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge nous permet d'identifier les différentes liaisons et fonctions constituant la structure de notre argile.

Partie expérimentale

Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux.

III.4 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 [3,4] 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 :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (10)$$

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 les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller h, k, l

θ : angle de diffraction (°)

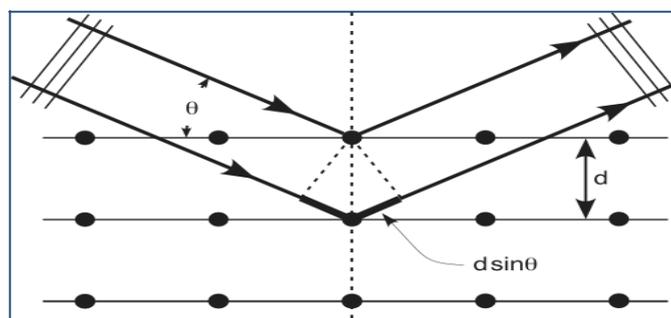


Figure 36 : Schéma représentant le principe de la diffraction

La loi de Bragg permet d'associer chaque pic à un plan atomique. Ces plans sont désignés par des indices de Miller (hkl) qui sont associés aussi aux pics de diffraction .

IV Procédure de dosage :

IV.1 Principe

La concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible qui est une technique d'analyse très utilisée pour le dosage des substances minérales et organiques. Le spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution, contenant le colorant, qui est proportionnelle à sa concentration selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon L C \quad (11)$$

Partie expérimentale

Avec :

ϵ : Coefficient d'extinction

L : trajet optique

C : Concentration de la solution

Appareillage

Le spectrophotomètre d'absorption est en général constitué de :

- ✓ Une source lumineuse
- ✓ Un système de sélection de la longueur optique
- ✓ Une cuve
- ✓ Un trajet optique
- ✓ Un détecteur de lumière
- ✓ Un système d'amplification et d'affichage de mesure
- ✓ Un système de l'appareil

IV.2. Détermination de la longueur d'onde maximale

Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution à partir des solutions mères de colorants à 100 mg/L

Les mesures de l'absorbance en fonction des longueurs d'ondes de (400 à 800nm) nous a permis de déduire λ_{\max} du colorant.

IV.3 Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons procédé à l'établissement de la courbe d'étalonnage pour le colorant

utilisé afin de déterminer le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer-Lambert est valable, c'est-à-dire que l'équation de la droite obtenue après avoir tracer l'absorbance en fonction de la concentration, doit être de la forme $Y = a \cdot X$ avec un facteur de corrélation satisfaisant. Les mesures ont été faites sur des solutions préparées par dilution [2 à 50 mg/L] à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L.

V. Etude paramétrique de l'adsorption de L'indigo Carmine par les bentonites préparées

V.1 Réalisation expérimentale et évaluation 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 (adsorbat) à une concentration initiale fixée et une masse bien déterminé

Partie expérimentale

de la phase solide (adsorbant), cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique.

La séparation des deux phases se fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min.

Le pH initial des solutions (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH- mètre.

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

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

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)

V.2 Etude cinétique

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

$$C_0 = 4 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} ; m = 25 \text{ mg} \quad (\text{pour } V = 10 \text{ ml})$$

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

V.3 Etude de l'effet de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'effet de la variation de la concentration initiale du colorant IC sur le rendement d'adsorption a été réalisée dans le domaine allant de 4 à 40 mg/L ceci en maintenant les valeurs des autres paramètres qui sont les suivants :

$T = 293 \text{ K} ; m = 25 \text{ mg}$ pour un volume de la phase aqueuse $V = 10 \text{ ml}$.

Partie expérimentale

Pour chaque concentration initiale du colorant, une étude cinétique a été menée dans le but de vérifier si le temps d'équilibre d'adsorption sera varié ou non.

Les résultats trouvés, suite à cette étude, ont été utilisés pour tracer les isothermes d'adsorption et vérifier la validité des modèles de Langmuir et Freundlich.

V.4 Etude de l'effet de la masse d'argile

L'étude de l'effet de la variation de la quantité d'argile modifié Ben-HDP100 sur le rendement d'adsorption a été menée dans un domaine allant de 2.5 à 25 mg pour un volume de phase aqueuse constant égal à 10ml. Les valeurs des autres paramètres expérimentaux ont été maintenues constantes qui sont les suivants :

$$C_0 = 4 \text{ mg/l} ; T = 293 \text{ K} \text{ et } t_{eq} = 10 \text{ min}$$

V.5 Etude de l'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 réalisée dans le but de mener une étude thermodynamique. Le domaine de variation est 20°C jusqu'à 60°C.

Les valeurs des autres paramètres ont été maintenues constantes à savoir :

$$C_0 = 40 \text{ mg/l} ; m = 2.5 \text{ mg (pour } V = 10 \text{ ml)} \text{ et } t_e = 10 \text{ min}$$

VI Optimisation des paramètres de l'adsorption en utilisant la méthodologie des plans d'expériences

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

Les paramètres étudiés sont: la température T, le rapport m/v et la concentration initiale du colorant C₀. Les domaines étudiés sont reportés dans le **Tableau 9**.

Tableau 9 : Niveaux des variables étudiées

Facteurs	Niveaux		
	Valeur minimum (-1)	Valeur moyenne (0)	Valeur maximum (+1)
T (°C)	20	40	60
m/v (g/l)	0.25	1.375	2.5
C ₀ (mg/l)	4	22	40

Partie expérimentale

L'analyse statistique des données a été réalisée par le logiciel **Statgraphics [5]**. 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

Partie : Résultats et discussions

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 par ATG

Les courbes représentées dans les figures 37 et 38 montrent les pertes en masse due à la présence de la matière organique dans les bentonites modifiées par le surfactant. La perte en poids est aussi proportionnelle au taux du surfactant.

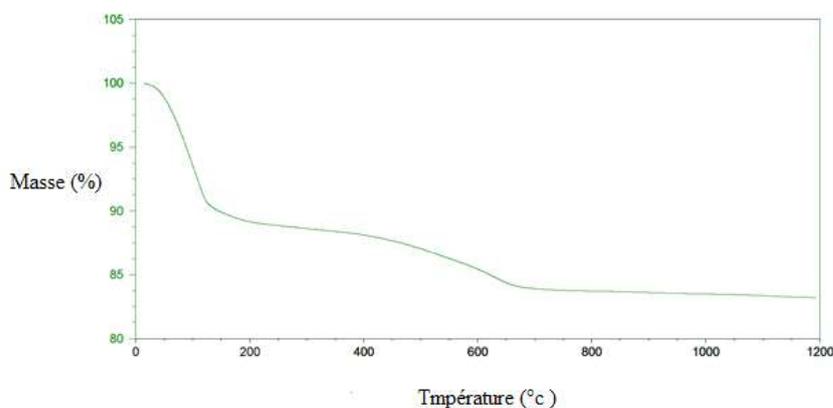


Figure 37 : ATG de l'échantillon d'argile sodique Ben-Na

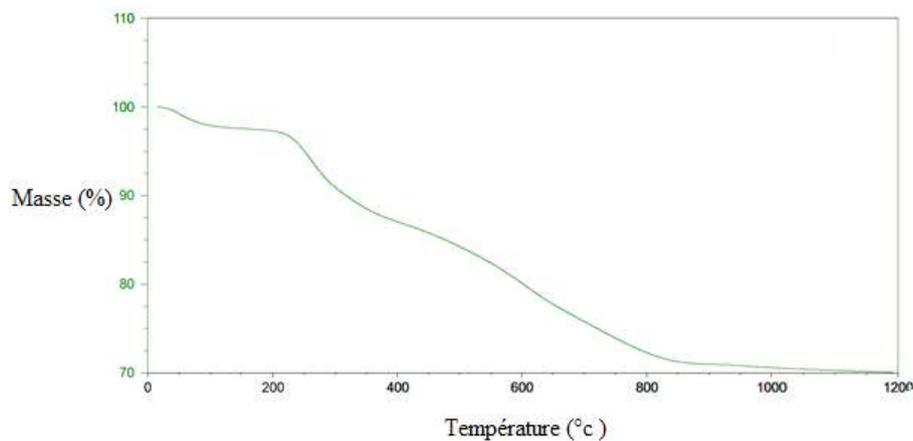


Figure 38 : ATG de l'échantillon d'argile modifiée Ben-HDP100

Partie : Résultats et discussions

La différence entre les taux de perte de masse entre les deux échantillons est liée à la présence du surfactant dans notre échantillon modifié Ben-HDP100.

Au fait, la quantité du surfactant fixée sur l'argile est divisée en deux fractions, l'une adsorbée sur la surface de l'argile et l'autre intercalée entre les couches de l'échantillon argileux.

La perte en masse dans le domaine de température 200 à 350 °C est alors liée à la décomposition de la fraction du tensio-actif cationique adsorbé sur la surface de l'argile cependant la perte en masse entre 350 et 550 °C est liée à la décomposition de la fraction du tensio-actif intercalé dans les couches d'argile.

Des études antérieures ont montré des résultats similaires pour les argiles modifiées organiquement[4,5].

I.2 Analyse chimique élémentaire

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

Tableau 10 : Composition chimique des échantillons d'argile brute et sodique

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
Taux massique (%) Ben-Brute	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
Taux massique (%) Ben-Na	68.80	15.70	1.21	2.08	0.58	2.13	1.09	0.14

Les valeurs présentées dans le tableau ci-dessus montrent une forte teneur en silice SiO₂ dans les deux échantillons 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[6].

I.3 Analyse par IR

Les spectres IR des échantillons d'argile sodique et modifié sont présentés dans la figure 37.

Les bandes d'absorption, présentées dans cette figure, correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M = Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH.

La bande moyenne qui s'étale entre 1600-1700 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de valence (déformation) de la liaison O–H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets. Le spectre enregistré des bentonites

Partie : Résultats et discussions

présentent une bande d'absorption intense entre 900- 1200 cm^{-1} . Elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si-O. habituellement, dans les montmorillonites.

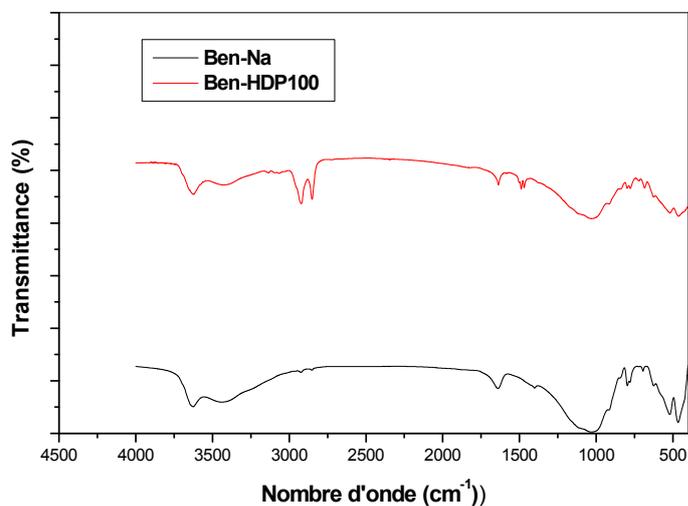


Figure 39 : Spectres IR des échantillons d'argiles sodique et modifiée

Les bandes caractéristiques des échantillons argileux étudiés sont récapitulées dans le tableau suivant.

Tableau 11: Bandes Infra-rouge caractéristiques des bentonites sodique et modifiée

Attribution	Bentonite, cm^{-1}	Organo-bentonite, cm^{-1}
O-H déformation	1600-1700	1600-1700
Si-O allongement	900-1200	900-1200
C-H élongation	-	2849-2914
C-H déformation	-	1475
C-N	-	1060

Partie : Résultats et discussions

I.4 Analyse par DRX

La figure 40 représente les résultats de l'analyse par diffraction rayons X des deux échantillons argileux Ben-Naet Ben-HDP. Par comparaison on déduit que la structure cristalline de l'argile modifiée est globalement préservée ce qui nous laisse déduire que la modification de l'argile par le tensioactif n'affecte pas la surface, elle intervient surtout au niveau des feuillets de l'adsorbant.

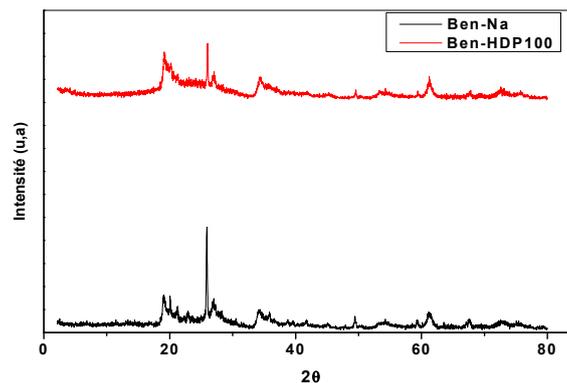


Figure 40 :DRX des échantillons argileux étudiés

II Etude paramétrique d'adsorption de l'Indigo-Carmine par la bentonite

II.1 Courbe d'étalonnage

Une concentration de 20 mg/L du colorant Indigo Carmine a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{\max}) du colorant, la valeur de cette dernière correspond à 610 nm.

Pour tracer la courbe d'étalonnage, on a mesuré l'absorbance des solutions aqueuses à des concentrations connues en colorant Indigo carmine ceci à la même longueur d'onde maximale qui est de 610 nm.

La courbe d'étalonnage, réalisée expérimentalement, est représentée dans la figure (40), 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 50 mg/L.

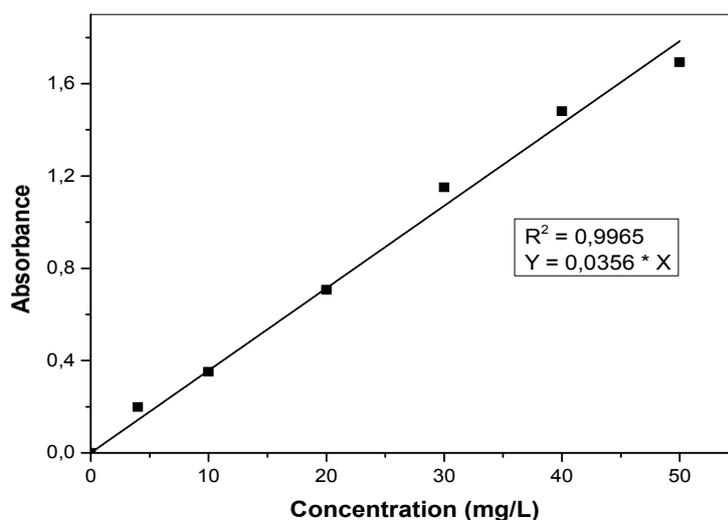


Figure 41 : Courbe d'étalonnage

II.2 Effet du temps d'agitation

Dans le but de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du colorant 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 : bentonite sodique Ben-Na et bentonite modifiée Ben-HDP. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 12: Evolution du rendement d'adsorption en fonction du temps d'agitation

Temps d'agitation (min)	2	4	6	10	20	60
Rendement (%) « Ben-Na »	9.5	14.65	18.97	25.73	27.82	26.54
Rendement (%) « Ben-HDP »	43.28	57.89	63.71	65.95	65.93	65.02

La figure 42 représente l'effet du temps d'agitation des deux phases adsorbant/adsorbat sur le rendement de l'élimination du colorant.

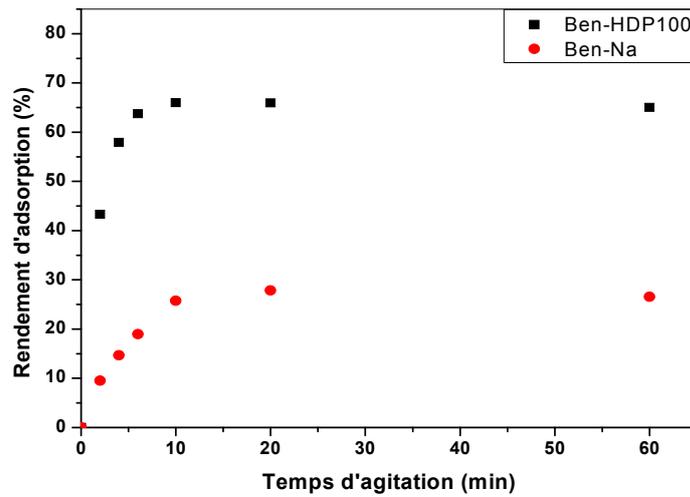


Figure 42 : *Etude de l'effet du temps d'agitation*

$C_0 = 4 \text{ mg/l}$; $T = 293 \text{ K}$; $m = 25 \text{ mg}$ (pour $V = 10 \text{ ml}$)

Les résultats expérimentaux ont montré que l'adsorption du colorant sur la bentonite modifiée Ben-HDP est nettement meilleure que celle qui correspond à la bentonite sodique en-Na, ceci s'explique par la nature de notre colorant qui anionique et par la charge de la surface de la bentonite sodique.

Les résultats ont montré aussi que la cinétique d'adsorption, du colorant sur les deux types d'adsorbants, est rapide. Le temps d'équilibre est de 10 minutes dans la cas de Ben-HDP et 20 minutes dans le cas de Ben-Na.

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[7]. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante:

$$\text{Log}(qe - qt) = \text{Log}qe - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t \quad (14)$$

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

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

Partie : Résultats et discussions

Avec :

t: temps de contact (minutes)

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

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

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 13: Evolution de la quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant avec le temps (cas de l'échantillon Ben-HDP100)

Temps d'agitation (min)	2	4	6	10	20	60
q_t (mg/g)	0.6924	0.9262	1.0193	1.0552	1.0548	1.04032
t/q_t ($\text{min.mg}^{-1}.\text{g}$)	2.888	4.3187	5.8863	9.4768	18.9609	57.67

D'après les résultats obtenus et présentés sur les figures 42 et 43, 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 0,99. En revanche la modèle du premier ordre est loin d'être valable.

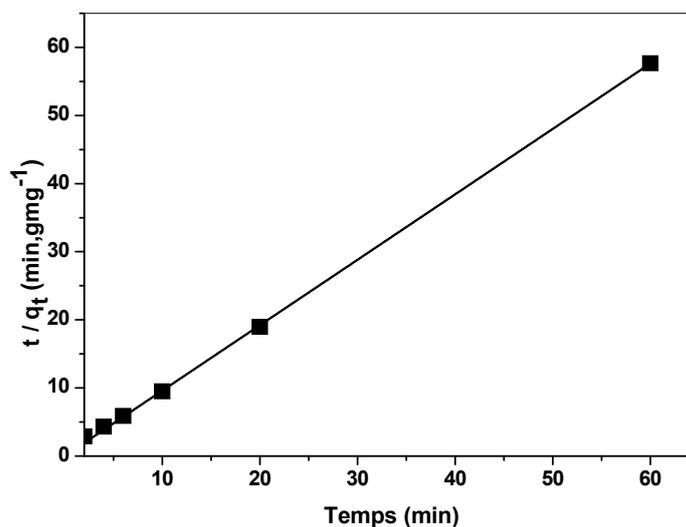


Figure 43 : Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du colorant par la bentonite modifiée

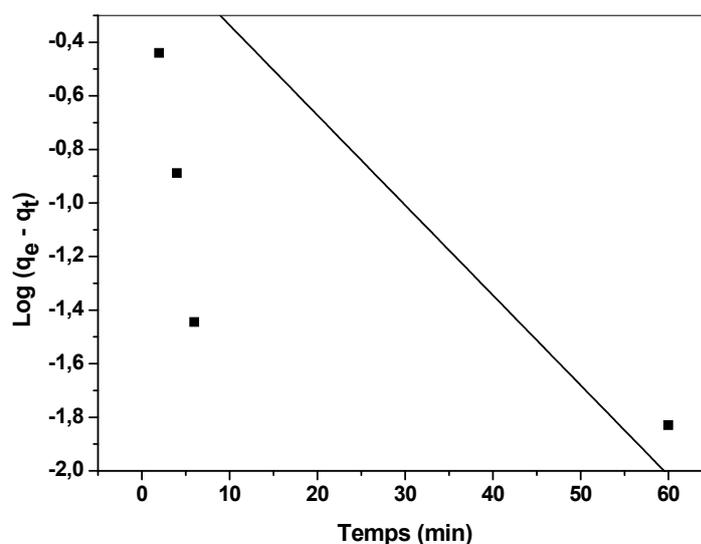


Figure 44 : Cinétique du premier ordre de l'adsorption du colorant IC par la bentonite modifiée

II.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.

$T = 293 \text{ K}$, masse de l'échantillon Ben-HDP = 25 mg pour un volume de la phase aqueuse égal à 10 ml.

Les résultats récapitulés dans le tableau ci-dessous représentent les cinétiques d'adsorption du colorant à différentes concentrations initiales.

Tableau 14 : Cinétique d'adsorption du colorant à différentes concentrations du colorant

Temps(min)	2	4	6	10	20	60
R(%) [$C_0 = 4\text{mg/l}$]	45.66	58.37	62.59	65.95	65.81	64.28
R(%) [$C_0 = 10\text{mg/l}$]	49.59	60.24	71.99	74.13	74.11	73.89
R(%) [$C_0 = 20\text{mg/l}$]	50.28	66.39	75.98	78.28	78.24	78.42
R(%) [$C_0 = 30\text{mg/l}$]	65.64	78.69	79.12	80.59	80.49	80.45
R(%) [$C_0 = 40\text{mg/l}$]	67.25	79.48	80.95	80.61	80.60	79.55

Les résultats expérimentaux présentés dans la figure montrent l'influence de la variation de la concentration initiale du colorant sur le rendement d'adsorption. Au fait, le meilleur

Partie : Résultats et discussions

rendement correspond à une concentration initiale égale à 50 mg/L. Les résultats montrent aussi que le temps d'équilibre demeure pratiquement constant, il est égal à 10 minutes.

Vu les résultats présentés dans le tableau ci-dessus, on remarque que pour des concentrations du colorant supérieures à 30 mg/L, le rendement d'adsorption ne s'améliore que très peu ceci est dû à la saturation de l'adsorbant.

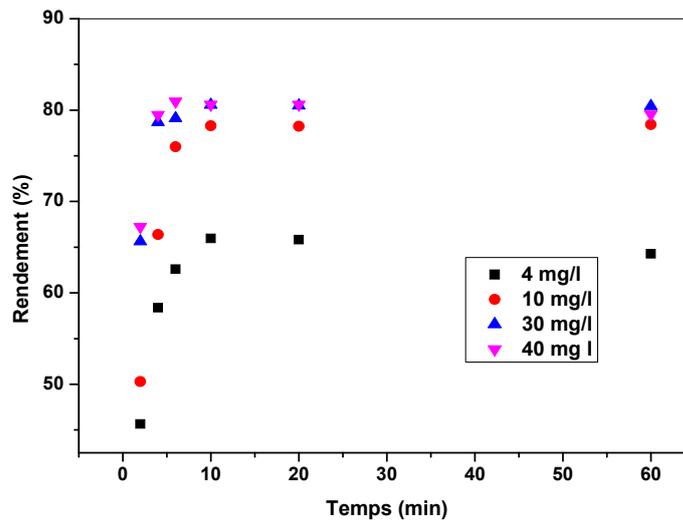


Figure45 : Effet de la concentration initiale du colorant
T = 293 K m = 25 mg (pour V = 10 ml)

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 :

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

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

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

Partie : Résultats et discussions

Tableau15 : Evolution de quantité d'adsorbat par gramme d'adsorbant à l'équilibre en fonction de la concentration initiale du colorant IC

C_0 (mg/L)	4	10	20	30	40
Re (%)	65.95	74.13	78.28	80.59	80.61
q_e (mg/g)	1.0552	2.9652	6.2624	9.6708	12.8976
$1/q_e$ (g/mg)	0.9476	0.3372	0.1596	0.1034	0.07753
C_e (mg/L)	1.362	2.587	4.344	5.823	7.756
$1/C_e$ (L/mg)	0.734	0.386	0.230	0.171	0.129
$\ln q_e$	0.0537	1.0869	1.834	2.269	2.557
$\ln C_e$	0.309	0.950	1.468	1.761	2.048

Les figures 45 et 46 représentent les deux modèles Langmuir et Freundlich, au vu des droites obtenues et de leur facteurs de corrélation R^2 qui sont respectivement 0.991 pour la modèle de Langmuir et 0.987 pour celui de Freundlich, ces deux modèles peuvent être adéquats surtout le modèle de Langmuir.

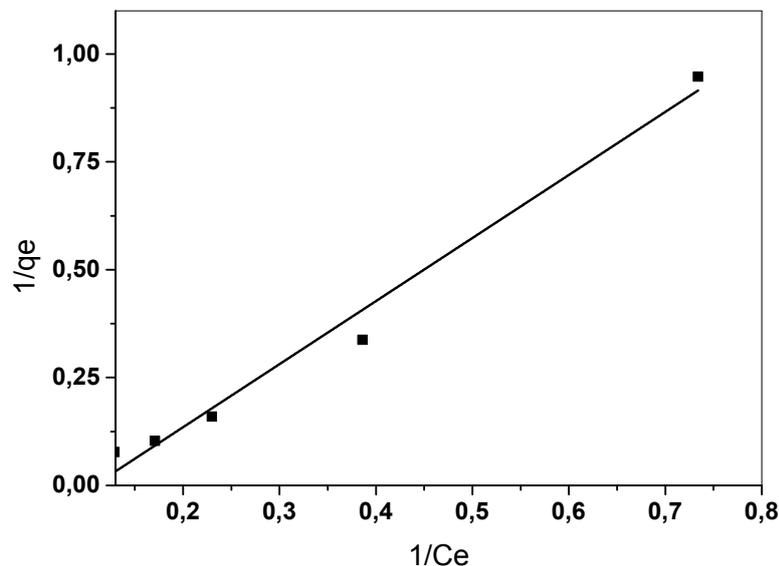


Figure 46 : Ajustement de la loi de Langmuir

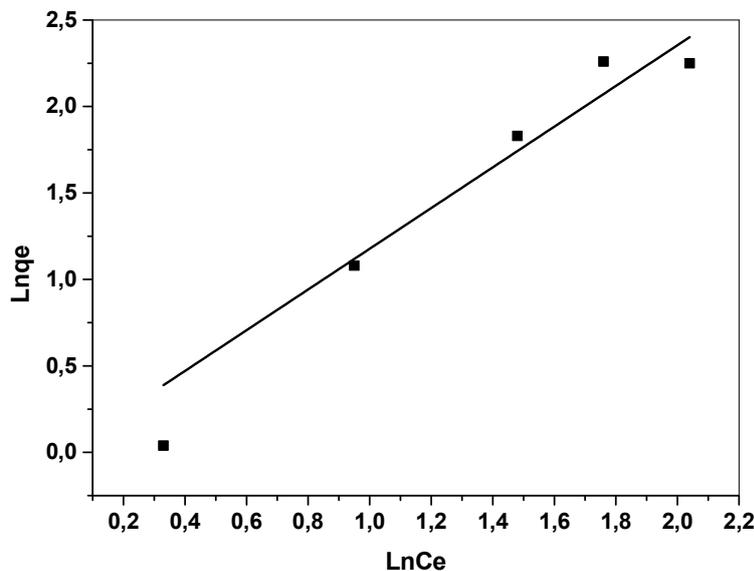


Figure 47 : Ajustement à la loi de Freundlich

II.6 Effet de la masse d'argile :

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

Pour un volume de la phase aqueuse égal 10 ml, $C_0 = 4 \text{ mg/l}$, $T = 293 \text{ K}$ et temps d'agitation = 10 min.

Les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 16 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la masse d'argile

m (mg)	2.5	5	10	15	25
m/V (mg/mL)	0.25	0.5	1	1.5	2.5
Rendement (%)	41.95	56.47	59.84	63.23	65.95

L'évolution du rendement d'adsorption du colorant sur la bentonite modifiée Ben-HDP100 en fonction de la quantité d'argile 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 0.25 à 1.5 que dans le

Partie : Résultats et discussions

domaine de 1.5 à 2.5, l'efficacité d'adsorption est liée à un certain équilibre qui dépend des deux phases en matière d'un rapport m/V .

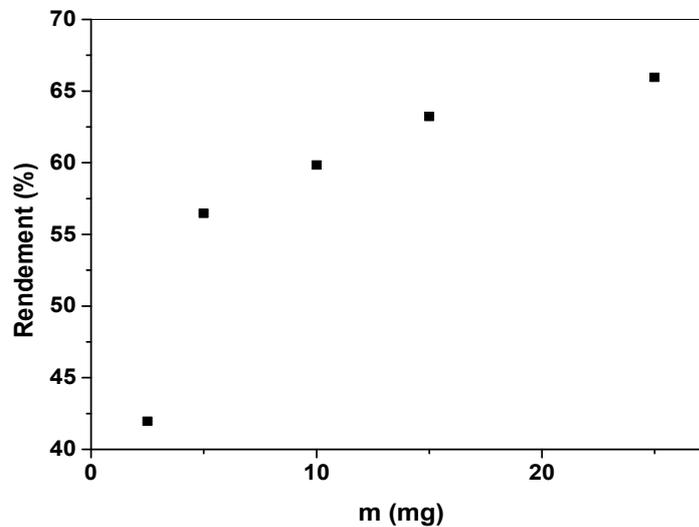


Figure 48: Effet de la masse d'adsorbant

$C_0 = 4 \text{ mg/l}$; $T = 293 \text{ K}$; $V = 10 \text{ ml}$; $t_{\text{eq}} = 10 \text{ min}$

II.7 Etude thermodynamique

II.7.1 Effet de la température

L'étude de l'influence de la température de la phase aqueuse, sur le processus d'adsorption du colorant, 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 17 : Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température

Température, K	293	303	313	333
Rendement (%)	81.23	71.84	59.35	42.03

Les résultats présentés dans la figure 47 montrent que l'augmentation de la température initiale de la phase aqueuse contenant le colorant est accompagnée par une diminution du rendement ceci s'explique par le fait que le processus d'adsorption est généralement exothermique et donc favorisé plutôt par une diminution de température. Le calcul des fonctions thermodynamiques par la suite nous permettra de confirmer cette déduction.

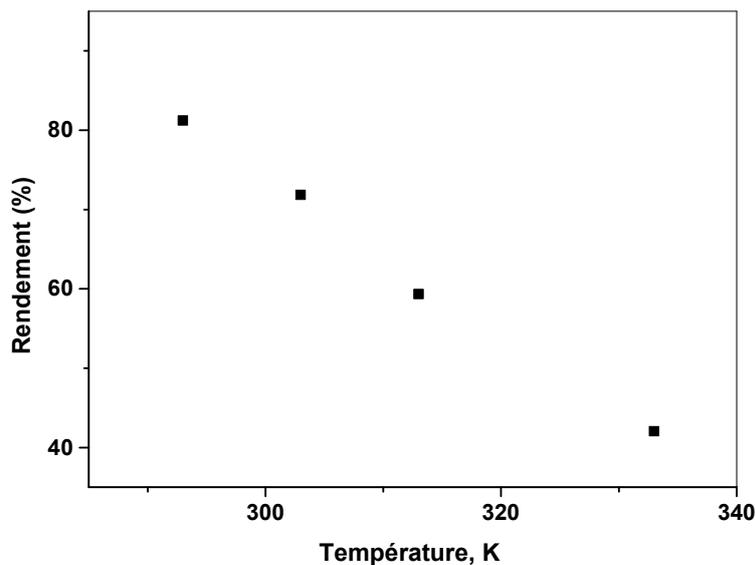


Figure 49: Variation du rendement d'adsorption en fonction de la température

$C_0 = 40 \text{ mg/l}$; $m = 2.5 \text{ mg}$ (pour $V = 10 \text{ ml}$), $t_e = 10 \text{ min}$

II.7.2 Calcul 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 :

$$\Delta G^\circ = -RT \text{Ln}K_d \quad (18)$$

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

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

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

Avec :

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

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

Partie : Résultats et discussions

Le tracé de la droite représentante $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, dont les valeurs sont présentées dans le tableau 18, 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 18 : Evolution de $\ln K$ en fonction de la $1/T$

T (K)	293	303	313	333
$1/T$ (K^{-1}). 10^4	34.1	33	0.0031.9	30.03
K	4.3276	2.5511	1.4600	0.7250
$\ln K$	1.4650	0.9365	0.3784	-0.3215

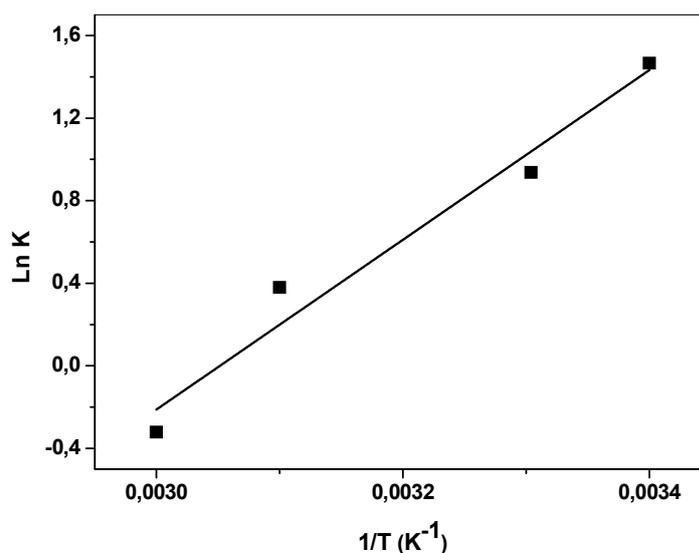


Figure 50 : Variation de $\ln k$ en fonction de $1/T$

Tableau 19 : Valeurs des fonctions thermodynamiques

ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)		
-34.175	-104.257	293	303	313
		-3.627	-2.58	-1.54

Partie : Résultats et discussions

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 $-34,17$ KJ/mol indique dans ce cas il s'agit d'une adsorption physique[8].

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.

Pour plus de commodité, il est préférable que cette équation, dite de régression, soit adimensionnelle. Pour cela, il sera nécessaire de transformer chaque variable C_0 , T et m/V en variables réduites (X_1 , X_2 et X_3) en utilisant les relations de conversions suivantes :

$$X_1 = \frac{C_0 - (C_{0\max} + C_{0\min})/2}{(C_{0\max} - C_{0\min})/2} \quad (22)$$

$$X_2 = \frac{T - (T_{\max} + T_{\min})/2}{(T_{\max} - T_{\min})/2} \quad (23)$$

$$X_3 = \frac{m/V - (m/V_{\max} + m/V_{\min})/2}{(m/V_{\max} - m/V_{\min})/2} \quad (24)$$

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

Partie : Résultats et discussions

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

$$C_{\min} = 4 \text{ mg/L} \quad C_{\max} = 40 \text{ mg/L}$$

$$T_{\min} = 293 \text{ K} \quad T_{\max} = 333 \text{ K}$$

$$(m/V)_{\min} = 0,25 \text{ mg/mL} \quad (m/V)_{\max} = 2,5 \text{ mg/mL}$$

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

Tableau 20 : Niveaux et variables du plan factoriel

Facteurs	Niveaux			
	Variables réduites	Valeur minimale (-1)	Expérience du milieu	Valeur maximale (+1)
C_0 mg/l	X1	4	22	40
T (°K)	X2	293	313	333
m/V (g/l)	X3	0.25	1.375	2.5

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

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{123}X_1X_2X_3 \quad (25)$$

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 21 : Matrice de Box-Behnken d'adsorption du colorant IC

N°	C_0	T	m/V(g)	X_1	X_2	X_3	R_{eq}
1	4	293	0,25	-1	-1	-1	41.95
2	4	293	2.5	-1	-1	+1	65.95
3	4	333	0,25	-1	+1	-1	51.74
4	4	333	2.5	-1	+1	+1	87.12
5	40	293	0,25	+1	-1	-1	81.24
6	40	293	2.5	+1	-1	+1	80.61
7	40	333	0,25	+1	+1	-1	42.08
8	40	333	2.5	+1	+1	+1	81.23

Partie : Résultats et discussions

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:

$$Y = 67,795 + 4,79875 \cdot X_1 - 0,94625 \cdot X_2 + 12,2388 \cdot X_3 - 8,68625 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,60625 \cdot X_1 \cdot X_3 + 6,39375 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,54875 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad (26)$$

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 IC par le matériau Ben-HDP100.

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.

Partie : Résultats et discussions

Références : Parties expérimentale et résultats

- [1] K.,Bekkour M. Lounis, Rhéologie 6,38-44 (2004).
- [2] Mémoire de Master, G.Nadjet Modification chimique d'une argile naturelle par un sel de pyridinium application à l'adsorption du Rouge Congo, Juin 2017.
- [3] G.w Brindley, and G.Brown. «Crystal structure of Clay Minerals and Their Identification Mineralogical Society Monograph NO.5.Mineralogical Society,London »1980.
- [4] A.Guinier . «Théorie et technique de la radiocristallographie. Dunod, Paris,740p»1940.
- [5] BoxGeorge.E. P. HUNTER William G. HUNTER J. Stuart « Statistics for Experimenters » deuxième édition .John Wiley and Sons. New-york.633 page (2005).
- [4] A. Tabak, B. Afsin, B.Caglar, E. Koksal, Characterization and pillaring of a Turkish bentonite (Resadiye),Journal of Colloid and Interface Science, 313,5-11,2007.
- [5] Y. Xi, M. Mallavarapu, R.Naidu, Preparation, characterization of surfactants modified clay minerals and nitrate adsorption, Applied Clay Science, 48, 92-96, 2010.
- [6] I. Jarraya, S. Fourmentin, M. Benzina, J. Soc. Chim. Tun. 12 139(2010).
- [7] C. N Statterfield.. Heterogenous catalysis in practice ;Massachusetts institut of technology, (1978).
- [8] M.M Dubinin., A.A Isirikyan., G.U Rakhmatkariev., V.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

Conclusion générale

Cette étude expérimentale a été menée dans le but d'utiliser des échantillons d'argile modifiée pour l'élimination d'un colorant « Indigo Carmine » par adsorption.

La première partie concerne alors la modification de l'argile par un surfactant cationique (chlorure de l'hexadécylpyridinium monohydraté) ceci ne pourrait se faire qu'après avoir préparé des échantillons d'argiles sodique. Des méthodes spectroscopiques de caractérisation ont été utilisées surtout pour confirmer la modification organique de l'argile parmi lesquelles la spectrophotométrie Infra-Rouge.

La seconde partie concerne l'application de l'argile modifiée pour l'adsorption du colorant « Indigo Carmine », pour ceci une étude expérimentale paramétrique a été menée dans le but d'examiner les effets des différents paramètres sur le rendement d'adsorption du colorant.

Les principaux paramètres étudiés sont le temps d'agitation d'où l'étude cinétique, la concentration initiale du colorant, la masse d'argile pour un volume de la phase aqueuse constant et la température qui nous a permis de réaliser l'étude thermodynamique en déterminant expérimentalement les différentes fonctions thermodynamiques.

L'étude de l'effet de la variation du temps de contact adsorbant/adsorbat a montré que la cinétique d'adsorption du colorant est rapide et que le temps d'équilibre est de l'ordre de 10 minutes. L'étude, des effets de la variation des autres paramètres, a permis de déterminer les conditions optimales d'adsorption et a montré aussi que le temps d'équilibre est pratiquement constant. 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 du colorant par l'échantillon argileux modifiée « Ben-HDP100 » dans le domaine des concentrations étudié. L'étude paramétrique d'adsorption ne permet pas connaître les effets combinés des paramètres expérimentaux, c'est pour cette raison qu'une troisième partie de l'étude a été menée afin d'optimiser le processus d'adsorption en le modélisant par application de la méthodologie des plans d'expériences et surtout pour mettre en évidence les effets individuels et combinés des paramètres étudiés dans des domaines bien spécifiques.

La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination ($R^2 = 0,983$).

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

Conclusion générale

$$R = 67,795 + 4,79875 \cdot X_1 - 0,94625 \cdot X_2 + 12,2388 \cdot X_3 - 8,68625 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,60625 \cdot X_1 \cdot X_3 + 6,39375 \cdot X_2 \cdot X_3 + 3,54875 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

Les valeurs absolues et les signes de chaque coefficient donnent une idée sur l'intensité et la tendance de chaque effet ainsi que des effets combinés des paramètres étudiés.

Résumé

Ce travail porte sur une étude expérimentale d'adsorption d'un colorant anionique Indigo Carmine sur des échantillons argileux sodique et modifiée. Le choix de l'échantillon bentonite modifiée, organiquement par l'utilisation d'un tensioactif Ben-HDP100, a été fait suite aux valeurs satisfaisantes des rendements d'adsorption obtenues. Une étude 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, Bentonite, Indigo Carmine, Optimisation, Tensioactif

Abstract

This work concerns an experimental study of the adsorption of an Indigo Carmine anionic dye on sodic and modified clay samples. The choice of the modified bentonite sample, organically by the use of a Ben-HDP100 surfactant, was made following the satisfactory values of the adsorption yields obtained. A parametric 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.

Keywords: Adsorption, Bentonite, Indigo Carmine, Optimization, Surfactant