الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Dr. Tahar Moulay SAIDA
Faculté des Sciences et Technologie
Département de Génie des procédés

جامعة د الطاهر مولاي سعيدة
كلية العلوم و التكنولوجيا
قسم : هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option : Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

Melle Benouis Soumia & Melle Ghali Malak Assia

Adsorption simultanée de deux colorants anioniques dans un système aqueux binaire par un matériau magnétique : Optimisation par la méthodologie de surface de réponse

Soutenu le : 25/06/2025

Devant le jury :

Mr A. BENHELIMA	**Grade**	**MCA**	**Université de Saida**	**Président**
Mr N. GHALI	**Grade**	**Pr**	**Université de Saida**	**Examinateur**
Mr. B. GUEZZEN	**Grade**	**MCA**	**Université de Saida**	**Rapporteur**

Promotion : 2024-2025

Remerciements

Chaque personne créative a une réussite, et chaque remerciement est un poème. Dans le monde des mots, lorsque nous cherchons des expressions de gratitude et d'appréciation, nos lettres rivalisent pour exprimer la sincérité des sentiments qui émanent de nos cœurs. Les mots restent rares pour exprimer notre gratitude et notre appréciation.

Cette recherche marque la fin d'une phase et le début d'une autre. Elle est le fruit de mois de travail acharné, d'efforts continus et de défis. Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements et notre gratitude à tous ceux qui ont contribué, directement ou indirectement, à la réalisation de ce travail.

Tout d'abord, nous souhaitons exprimer nos sincères remerciements à

***Mr B. GUEZZEN,** notre encadrant de mémoire, pour sa gentillesse, ses précieux conseils, ses critiques et pour nous avoir guidés durant notre travail.*

*Nous tenons également à remercier les membres du jury : **Mr A. BENHELIMA** en qualité de président et **Mr N. GHALI** en qualité d'examinateur, qui nous ont fait l'honneur de siéger au jury de notre projet de fin d'études. Pour leur présence, leur savoir et leur grande expérience, nous leur sommes reconnaissants**.***

Nos remerciements s'étendent également au responsable du laboratoire pour son aide et son attention, ainsi qu'à tous nos collègues de travail.

Enfin, nous vous exprimons notre gratitude et notre reconnaissance. Que Dieu vous récompense tous pour votre service et pour notre savoir.

Dédicace

Dieu tout puissant merci d'être toujours à l'après de moi.

Je dédie ce travail à ma mère qui m'a soutenu et encouragé

moi durant tous ces années d'études et qui me donne

toujours la force par leur « Doua » et sa« prières »

A mon support dans ma vie mon père

A mes sœurs Amel et Amina

A mes frères Zen Abidin et Zakaria

A mon chère amie Assia

Et A tous ceux que m'aiment.

Soumia

Dédicace

Louange à Allah qui m'a permis d'accomplir ce travail.
Je dédie le fruit de mes efforts à :

Ma tendre mère

Ton amour a été mon refuge, et tes prières ma lumière.

Mon père bien-aimé

Tu m'as appris que la persévérance rend l'impossible possible.

Mes frères et sœurs (Ahlem, Karima, Abdelhamid, Abdelmajid)

Ma joie, mon soutien, et mes complices de vie.

Mes amis précieux

Merci d'avoir été là pour moi

Et mon succès ne vient que d'Allah

Malak Assia

Abréviations

Na-Bt : Bentonite sodique.

DTMA-Bt : Organo-bentonite (intercalé par le surfactant dodécyl triméthyle ammonium).

DTMA : Dodecyl Triméthyle Ammonium.

FeBt-DTMA : Organo-bentonite magnétique (matériau hybride magnétique).

RC : rouge Congo .

VNB : Vert de Naphtol B.

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.

CEC : Capacité d'échange cationique.

RSM : Méthodologie de Surface de Réponse.

PCC : Plan de composite centrale .

m : masse d'adsorption introduite en solution (g).

qe : 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).

Co : Concentration initiale de l'adsorbat.

Ce : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat.

A : absorbance ou densité optique .

I_0 : intensité du faisceau incident.

I : intensité du faisceau émergeant de la solution .

l: longueur de parcours optique (cm).

ε: cœfficient d'extinction molaire (L. $cm^{-1}mol^{-1}$).

λ : longueur d'onde (nm).

k_{A1}, k_{B1}, k_{A2} et k_{B2} : constantes d'étalonnage pour les composants A et B.

N : Le nombre d’experiences .

N_0 : Le nombre d’essais au centre .

k : Le nombre de facteurs .

$\alpha^1{}_2$: le facteur de séparation du colorant 1 sur le colorant 2 .

K_{d1} : Coefficient de partage du colorant 1 .

K_{d2} : Coefficient de partage du colorant 2.

R^2 : Coefficient de détermination .

R_{adj} : Coefficient de détremination ajusté .

Liste des Figures

N	Titre	Page
	Chapitre I	
	I .1 LES ARGILES :	
1	Disposition des éléments dans les couches tétraédriques et octaédrique	**5**
2	Structure des minéraux interstratifiés	**6**
3	Représentation schématique de la structure de la montmorillonite	**7**
4	Surface interne et externe d'une particule argileuse (smectite)	**8**
5	Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles	**12**
	I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS	
1	Illustrations des colorants	**19**
2	Produire des colorants a l'origine Animals	**20**
3	Collection des minéraux	**21**
4	La structure chimique de rouge Congo	**26**
5	La structure chimique de vert naphol B	**28**
	I.3 GENERALITE SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION	
1	Phénomène d'adsorption	**34**
2	Classification d'isotherme d'adsorption	**38**
	I.4 APERCU SUR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES	
1	Description du système étudiée	**41**
2	Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut	**44**
3	Domaine d 'étude	
4	Algorithme d'optimisation multi objectif employant	**45**
	La fonction de désirabilité	**49**
	Chapitre II	

1	Schémas photographique de préparation de la bentonite modifiée	**53**
2	synthèse de matériau magnétique Fe_3O_4-DTMA-Bt	**54**
3	Schéma simplifié de la méthode de synthèse de matériau magnétique	**55**
4	Représentation du fonctionnement du spectromètre et Domaine spectral du visible	**56**
	Chapitre III	
1	Spectre FT-IR des différents matériaux argileux	**64**
2	Spectres UV-visible avec structure chimique de (a) Rouge Congo, (b) Vert naphtol B	**66**
3	Spectres UV-visible combines des colorants RC et VNB en solution binaire	**67**
4	Courbes d'étalonnages des colorants (a) RC, (d) VNB à λ_{max1} (498 nm) et (c) RC, (b) VNB à λ_{max2} (715 nm)	**68**
5	Effet de pH initial de la phase aqueuse	**69**
6	Influence du pH initial de phase aqueuse sur la sélectivité	**70**
7	Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption des colorants en systèmes uniques et binaires	**71**
8	Effet de la masse d'adsorbant sur l'efficacite d'adsorption des deux colorants	**72**
9	Influence de la masse d'adsorbant sur la sélectivité	**72**
10	Comparaison du pourcentage d'élimination de colorant prévu et observé pour (a) RC et (b)VNB	**76**
11	Graphique de probabilité en fonction de résidus d'adsorption du (a) RC et (b)VNB	**76**
12	Graphiques de surface de réponse pour le pH, masse d'adsorbant et concentration de chaque colorant pour l'élimination simultané de RC et VNB par Fe_3O_4-DTMA-Bt	**77**
13	Graphiques de désirabilité et de pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale du RC et de pH pour optimiser le processus d'adsorption des colorants (RC & VNB) par le Fe3O4-DTMA-Bt	**79**

Liste des Tableaux

N	Titre	Page
	Chapitre I	
	I .1 LES ARGILES :	
1	Classification des argiles	**5**
2	L'application et utilisation de l'argile dans différents secteurs	**10**
	I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS	
1	Classification chimique des colorants	**21**
2	Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo	**27**
3	Principales caractéristiques physico-chimiques du vert naphtol B	**28**
	I.3 GENERALITE SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION	
1	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	**35**
	I.4 APERCU SUR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES	
1	Différents types des plans d'expériences	**43**
	Chapitre II	
1	Les informations des réactifs utilisent	**51**
2	Les appareils utilisés	**52**
3	Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation	**60**
4	Matrice de PCC de l'adsorption des colorants par le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt.	**61**
	Chapitre III	
1	Bandes caractéristiques d'absorption FTIR	**65**
2	Etalonnage des colorants à différents λ_{max}	**67**
3	Equations des droites linéaires pour chaque colorant	**68**
4	Matrice de PCC de l'adsorption des colorants par le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt avec les réponses	**73**
5	Adéquation du modèle testé et de l'analyse de la variance pour les résultats expérimentaux du PCC	**75**
6	Les conditions optimales d'adsorption des colorants par Fe_3O_4-DTMA-Bt	**79**

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE 1

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 3

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I .1 LES ARGILES

I.1.1 Origine et définition des argiles 4

I.1.2 Structure et classification des minéraux argileux 4

I.1.2.1 Structure des argiles 4

I.1.2.2 Classification des argiles 5

I.1.3. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates 6

- Minéraux de type TO
- Minéraux de type TOT
- Minéraux type TOTO

I.1.4. Les minéraux interstratifies 6

I.1.5 Minéraux Fibreux 7

I.1.6 Les Argiles montmorillonitiques 7

I.1.7 Généralités sur la bentonite 7

I.1.7.1 Définition 7

I.1.7.2 Origine de la bentonite 7

I.1.7.3 Propriétés physico-chimiques de la bentonite 8

I.1.7.4 Types de bentonites 9

1. Bentonites naturelles 9
2. Bentonite activée 9

I.1.7.5 Application de la bentonite 10

I.1.8 Les argiles modifiées 10

I.1.8.1 Les argiles intercalées 10

I.1.8.2 Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques 11

I.1.8.3 Les argiles pontées (Pillared-Clays) 11

I.1.9 Nanoparticules magnétiques 12
I.1.9.1 Définition 12
I.1.9.2 Les propriétés des nanomatériaux magnétiques 12
- Super paramagnétisme
- Rapport surface/volume élevé
- Propriétés chimiques et thermiques

I.1.9.3 Applications 13
- Systèmes de délivrance de médicaments
- Traitement des eaux
- Stockage de données

I.1.10 Procédés de traitement de l'eau ayant été améliorés par la séparation magnétique 13
I.1.11 Travaux scientifiques de quelques chercheurs dans le domaine des matériaux magnétiques 14
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 15

I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS
I.2.1 Introduction 19
I.2.2 Définition de colorantes 19
I.2.3 Origine des colorants 20
I.2.3.1Les colorantes naturelles 20
1) Végétaux 20
2) Animaux 20
3) Minéraux 20
I.2.3.2Les Colorantes synthétiques 21

I.2.4 Classification des colorantes 21
I.2.4.1 Classification chimique 22
I.2.4.2 Classification selon le domaine d'application (classification tinctoriale) 23
1) Colorants réactifs 23
2) Colorants directs 24
3) Les colorants de cuve 24
4) Les Colorants dispersés 24
I.2.5 Utilisation et applications des colorants 24
I.2.6 Type de colorant utilisé dans notre étude 25
I.2.6.1 Le rouge Congo 20
a) Historique 25
b) Définition 25
c) Structure du rouge Congo 26
I.2.6.2 Le Vert naphtol B 27
a) Définition 27
b) Structure du vert naphtol B 27

I.2.7 Dangers des Colorants 29
I.2.8 Méthodes d'élimination des colorants 29
1) Méthodes biologiques 29
2) Méthodes chimiques 30
3) Méthodes physiques 30
a) Filtration sur membrane 30
b) L'adsorption 30
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 31
I.3 GENERALITE SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION 34
I.3.1 Introduction 34
I.3.2 Définition 35
I.3.3 Les différents types d'adsorption 36
I.3.4 Paramètres influant sur l'adsorption 36
I.3.4.1 pH 36
I.3.4.2 Température 36
I.3.4.3 La masse d'adsorbant 36
I.3.4.4 La tempe d'équilibre 36
I.3.4.5 La nature de l'adsorbat 37
I.3.4.6 La nature de l'adsorbant
I.3.5 Types d'isothermes d'adsorption 37
1. Isotherme de type I 37
2. Isotherme de type II 37
3. Isotherme de type III 37
4. Isothermes de type IV et V 37
I.3.7 Modélisation de l'adsorption 38
1. Modèle de Langmuir 38
2. Modèle de Freundlich 39
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 40
I.4 APERCU SUR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES 42
I.4.1 Introduction 42
I.4.2 Définition d'un plan d'expérience 43
I.4.3 Types des plans d'expériences 43
I.4.4 Le Principe des Plans d'Expériences 44
I.4.5 Terminologie
a) Réponse 44
b) Facteurs 44
c) Domaine d'un facteur 44
d) Domaine d'étude 44
e) Interaction 45
f) Matrice d'expérience 45

I.4.6 Les plans des surfaces 45
I.4.6.1 Plan de Box-Behnken 45
a) Propriétés Box-Behnken 46
b) Avantages de la conception de la box-Behnken 46
c) Inconvénients de la conception de la box-Behnken 46
I.4.6.2 le plan composite centre 46
a) Avantages du PCC 47
b) Inconvénients du PCC 47
I.4.7 La RSM pour l'optimisation en ingénierie 47
I.4.7.1 Méthode graphique 47
I.4.7.2 Méthodes numériques 48
- Le quadrillage
- Fonction de désirabilité

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 50

CHAPIRE II : ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

II.1 INTRODUCTION 51
II .2 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES 51
II .2.1 Réactifs utilisés 51
II.2.2 Appareils et instrument utilisés 52
II.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS ARGILEUX 52
II.3.1 Préparation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium (DTMA) 53
II.3.2Préparation d'un matériau argileux modifié par nano-oxyde de fer magnétique 54
II.4 CARACTERISATIONS 55
II.4.1 Caractérisation par Spectroscopie Infra-Rouge (IR) 55
II.5 OPTIMISATION DE L'ELIMINATION SIMULTANE DES DEUX COLORANTS (CR & VNB) PAR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES 56
II.5.1 Expérience d'adsorption en mode batch 56
II.5.2 Procédures de dosage 56
II.5.2.1 Spectroscopie UV-visible 56
II.5.2.2 Méthode d'analyse des colorants par UV-visible 57
II.5.3 Etude paramétrique d'adsorption 58
a) Effet de pH initial de la solution 58
b) Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat 58
c) Effet de la masse d'adsorbant 59

II.5.4 Préparation du plan d'expérience 59
II.5.4.1 Objectif 59
II.5.4.2 Détermination des facteurs et du domaine d'étude 59
II.5.4.3 Réponses 60
II.5.4.4Analyse statistique 61
II.6 EVALUATION 62
II.6.1 Efficacité d'adsorption 62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 63

CHAPITRE III : RÉSULTATS & DISCUSSIONS

III.1 INTRODUCTION 64
III.2 CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX PAR INFRA ROUGE 64
III.3 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ADSORPTION PAR LA METHODOLOGIE DE PLANS D'EXPERIENCE 66
III.3.1 Détermination de λ_{max} des deux colorants et établissement des courbes d'étalonnages 66
III.3.1.1 Détermination de λ_{max} de chaque colorant 66
III.3.1.2 Etablissement des courbes d'étalonnages 67
III.3.2 Etude paramétrique de l'élimination des colorants CR et VNB en système binaire par le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt 69
III.3.2.1 Effet du pH initial de la phase aqueuse 69
III.3.2.2 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption 70
III.3.2.3 Effet de la masse d'adsorbant 71
III.4 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ADSORPTION PAR LA METHODOLOGIE DU PLAN D'EXPERIENCES 73
III.4.1 Analyse statistique 74
III.4.2 Diagnostic et précision du modèle 75
III.4.3 Analyse de la surface de réponse 77
III.4.4 Optimisation numérique avec la fonction de désirabilité et validation des modèles 78
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 81
CONCLUSION GENERALE 82

Introduction générale

Inroduction générale

L’eau, ressource essentielle à la vie sur terre, a joué et continue de jouer un rôle fondamental dans le développement des sociétés et la survie des écosystèmes **[1]**. La contamination des eaux et des sols, accidentelle ou intentionnelle, par certains produits chimiques d'origine industrielle (colorants, métaux lourds, phénols...) ou d'origine agricole (pesticides, engrais...) est une source de dégradation de l'environnement et suscite actuellement une préoccupation particulière à l'échelle internationale **[2]**.

Les colorants sont largement utilisés dans l’impression, l’alimentation, les cosmétiques et les applications cliniques, mais surtout dans les industries textiles en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur variété de couleurs. Cependant, ces colorants, une fois libérés dans l’environnement, provoquent une pollution **[3]**. La décoloration des rejets est souvent difficile car ces colorants organiques, présents en forte concentration dans les eaux usées industrielles, ne sont pas dégradés par les traitements conventionnels en raison de leur faible biodégradabilité **[4].** Cette pollution détruit non seulement la biodiversité, mais détériore également la santé humaine. Les déchets de l’industrie textile contiennent souvent grande quantité de colorants synthétiques et toxiques **[5].**

Au cours des dernières décennies, le rôle des systèmes de traitement des eaux contaminées a évolué de manière profonde et diversifiée pour protéger l’environnement **[6].** Les principales technologies de traitement permettant d'éliminer efficacement les colorants des eaux usées contenant des colorants comprennent le traitement biologique, l'échange d'ions, la coagulation/floculation, la microélectrolyse, le procédé Fenton, les procédés d'oxydation avancée, l'ozonisation, l'adsorption, la filtration membranaire, la photocatalyse, ainsi que certaines techniques combinées. Toutes ces méthodes peuvent être classées en trois catégories : physique, chimique et biologique. Des analyses comparatives de leurs avantages et inconvénients sont menées. Parmi elles, l'adsorption s'est avérée efficace et économique grâce à sa simplicité d'utilisation, son faible coût, sa polyvalence et son rendement élevé **[7]**.

L’argile est considérée aujourd’hui comme étant un matériau adsorbant intéressant en raison de son faible coût et son abondance. L’argile qui a fait l’objet de ce travail est connue sous le nom de bentonite qui provient de Maghnia à l’ouest de l’Algérie. Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels particulièrement le traitement des eaux **[8]**.

L'application de la technologie d'adsorption magnétique pour résoudre les problèmes environnementaux suscite un intérêt croissant, car elle permet d'éliminer efficacement les contaminants de l'eau. Les adsorbants magnétiques, grâce à leur capacité à être facilement séparés par un champ magnétique, cette méthode simplifie le processus de purification et réduit les coûts opérationnels par rapport aux techniques traditionnelles. En contribuant à la dépollution des eaux usées et à la restauration des sites contaminés, l'adsorption magnétique joue un rôle clé dans la protection des écosystèmes aquatiques et favorise un développement durable.

Notre objectif est de préparer un matériau innovant qui pourrait être intégré dans une filière de traitement des eaux, exploitant les propriétés magnétiques des particules pour leur extraction du milieu à dépolluer. Pour ce faire, des nanoparticules de bentonite modifiées par un tensioactif ont été utilisées comme adsorbant pour éliminer en solution aqueuse binaire deux colorants anionique (le rouge Congo et le vert naphtol B).

Pour optimiser les paramètres efficaces d'adsorption avec un nombre minimum d'expériences, une méthodologie des plans d'expérience peuvent être utile. Dans ce travail, l'optimisation du procédé d'adsorption simultané des deux colorant par la méthodologie de surface de réponse combiné avec le plan composite centrale a été étudiée.

Pour réaliser ce manuscrit, nous l'avons structuré en trois chapitres :

- Chapitre I : Une étude bibliographique composée de quatre parties :

Une description générale sur les argiles, notamment la bentonite, des notions générales sur les colorants, le phénomène d'adsorption et la méthodologie de plan d'expérience.

- Chapitre II : Présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé.
- Chapitre III : est consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus.

REFERENCES BIBIOGRAPHIQUES

[1] Y.V. Cárdenas, (2015). La construction sociale du statut juridique de l'eau : le cas du Québec et du Mexique, JFD éditions

[2] A. Choumane, W. Mahsar, Étude de l'élimination de la rhodamine B par adsorption sur bentonite brute et traitée, mémoire de master : Chimie Inorganique & Environnement, Université Dr. Moulay Tahar-SAIDA,2014

[3] H. Ben Mansour, al (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science V (24), N (3), p 209-238

[4] A. Hadroug, Adsorption de rouge de Congo par Bentonite de Maghnia, mémoire de master : Génie des procédés de l'environnement, Université de Mohamed El-Bachir El-Ibrahimi - Bordj Bou Arreridj,2023

[5] A.W. Khursheed, N. K. Jangid, A. R, Bhat. (2019). Impact of textile dyes on public Health and environment. GI Global. P 258

[6] W. Lemlikchi, Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procèdes d'oxydation et de coprécipitation, Thèse de doctorat : Chimie appliquée, Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou,2012

[7] Qi-Xia Liu, Yi-Ru Zhou, Mei Wang et al (2019), Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto viscose-based activated carbon fiber felts: Kinetics and equilibrium studies, sage journals, Vol. 37(3–4) p 312–332

[8] M. Ziani, R. Tziou, Etude expérimentale de l'adsorption d'un colorant cationique sur la bentonite, Mémoire de master : Génie des Procédés de l'Environnement, Université Amar Thelidji- Laghouat,2024

Chapitre I: Etude bibliographiques

I .1LES ARGILES

I.1.1 Origine et définition des argiles

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre **[1].**

Les argiles occupent une place prépondérante dans l'ensemble des roches sédimentaires. D'après Clarke et Washington, les roches à grain fin argileuses (argiles, schistes, marnes) formeraient à elles seules 82% des roches sédimentaires, contre 12% de sables et de grès et 6% seulement de calcaires **[2].** Le terme "argile" peut désigner des minéraux de structures et propriétés particulières, des roches argileuses composées pour l'essentiel de ces minéraux ou bien la partie la plus fine d'une analyse granulométrique d'un sol meuble inférieur à 2 µm **[3]**.

I.1.2 Structure et classification des minéraux argileux

I.1.2.1 Structure des argiles

Il existe de nombreux types de minéraux argileux, chacun présentant des caractéristiques chimiques et comportementales distinctes qui découlent de la structure propre à chaque minéral argileux. Mais presque toutes les argiles ne contiennent que deux formes différentes des ingrédients de base.Tous les minéraux argileux sont constitués de deux éléments fondamentaux: les tétraèdres de silice et les octaèdres d'aluminium. L'argile (1:1) contient un feuillet de chaque sorte, alors que l'argile (2:1) comporte deux couches tétraédriques de chaque côté d'une feuille d'aluminium octaédrique. Ces feuillets tétraédriques et octaédriques sont disposés et modifiés de diverses manières au cours de la formation minérale, ce qui donne de nombreux types de minéraux argileux **[4]**.

I.1.2.2 Classification des argiles

Différentes classifications des minéraux argileux sont présentées dans la littérature. Ces classifications se fondent sur divers critères, notamment l'épaisseur, la structure et la composition du feuillet, le type (di ou tri-octaédrique), la charge inter foliaire et sa provenance, le type de cation compensateur, la distribution des cations compensateurs, etc.

En 1972, le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour l'Étude des Argiles (AIPEA) tente d'établir et de normaliser une classification uniforme à appliquer dans le domaine de la science des argiles.

La classification la plus récente reportée dans le (**Tableau 1**) ci-dessous, montre que les minéraux argileux forment deux grandes familles caractérisées par le type d'empilements des couches octaédriques et des couches tétraédriques (**Figure1**) **[5]**.

- Les phyllosilicates 1 :1 ou T:O (tétraèdre : octaèdre).
- Les phyllosilicates 2 :1 ou T:O : T (tétraèdre : octaèdre : tétraèdre) **[5].**

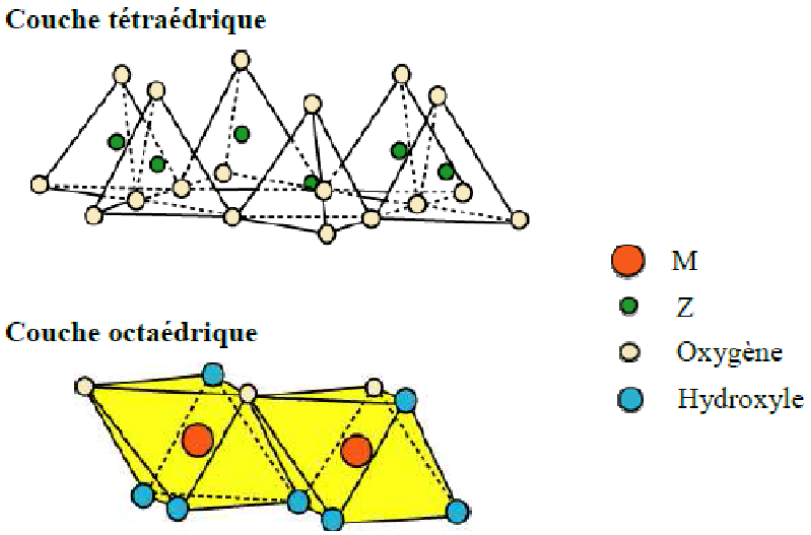


Figure 1 : *Disposition des éléments dans les couches tétraédriques et octaédrique* **[6]**

Tableau 1 : *Classification des argiles* **[7]**

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1 :1	Kaolinite	Kaolinite	Dichite Nacrite Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$
		Serpentine	Antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)$
2 :1	Smectite	Smectite Dioctaèdrique	Montmorillonite	$(Al_{1,6}\ 7Mg0_{,33})$ $Si_4O_{10}(OH)_2$
		Smectite Tricotaèdrique	Saponite	$Mg_3(Si_{3,67}Al_{0,33})_4O_{10}(OH)_2$
	Micas	Micas Dioctaèdrique	Muscovite	$KAl_2(Si_3Al)\ O_{10}(OH)_2$
		Micas Tricotaèdrique	Phologopite	$KMg_3(Si_3Al)\ O_{10}(OH)_2$
2 :1 :1	Chlorite	Chlorite Trioctaèdrique	Chlorite	$(Mg, Fe \ldots)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$

I.1.3. Les argiles phylliteuses ou phyllosilicates

- **Minéraux de type TO**

L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1 Å, toutes les charges sont réparties de manière à ce que les flocons soient électriquement neutres. La cohésion de la feuille est assurée par des ponts hydrogène. Au sein de ce sous-groupe d'argiles, on peut citer la famille des kaolinites (kaolinite, dickite, perlite et Halloysite).

- **Minéraux de type TOT**

Ce type de minéral est composé de couches octaédriques placées entre deux couches tétraédriques. Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux car les substitutions dans les couches tétraédriques et octaédriques sont également fréquentes, ce qui conduit à la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique.

- **Minéraux type TOTO**

Ces minéraux sont dérivés d'une combinaison de deux couches octaédriques et de deux couches tétraédriques. La charge sur le feuillet est compensée par la couche intermédiaire octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, dans ce cas, la caractéristique équidistante est d'environ 14 A° **[4]**.

I.1.4. Les minéraux interstratifies

L'épaisseur du feuillet peut varier. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier des argiles appartenant aux groupes mentionnés précédemment. La charge constante du feuillet a été utilisée comme référence pour créer une classification des phyllosilicates 2 :1 (**Figure2**) **[8].**

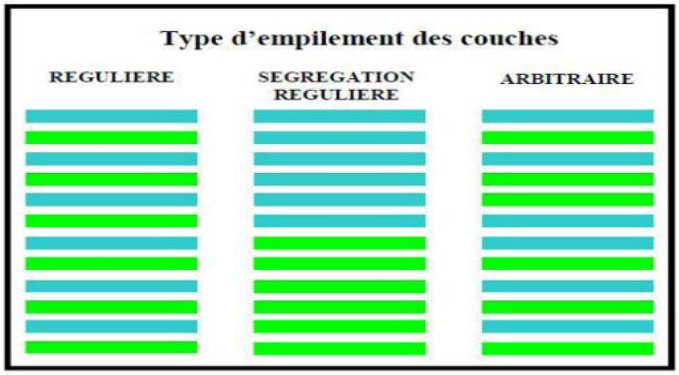


***Figure 2** : Structure des minéraux interstratifiés* **[9]**

I.1.5 Minéraux Fibreux

Les minéraux fibreuxsont des espèces à pseudo-feuillets et leur faciès fibreux résulte d'une discontinuité du feuillet **[9]**.

I.1.6 Les Argiles montmorillonitiques

La montmorillonite est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer jusqu'à 15 % du silicium dans la couche tétraédrique**.**Les montmorillonites ayant des liaisons interfeuilles très faibles assurés uniquement, par des molécules d'eau polaires, présentent des structures très dispersées (**Figure 3**). L'argile qui sera constituée par ce minérale sera gonflante **[10, 11]**.

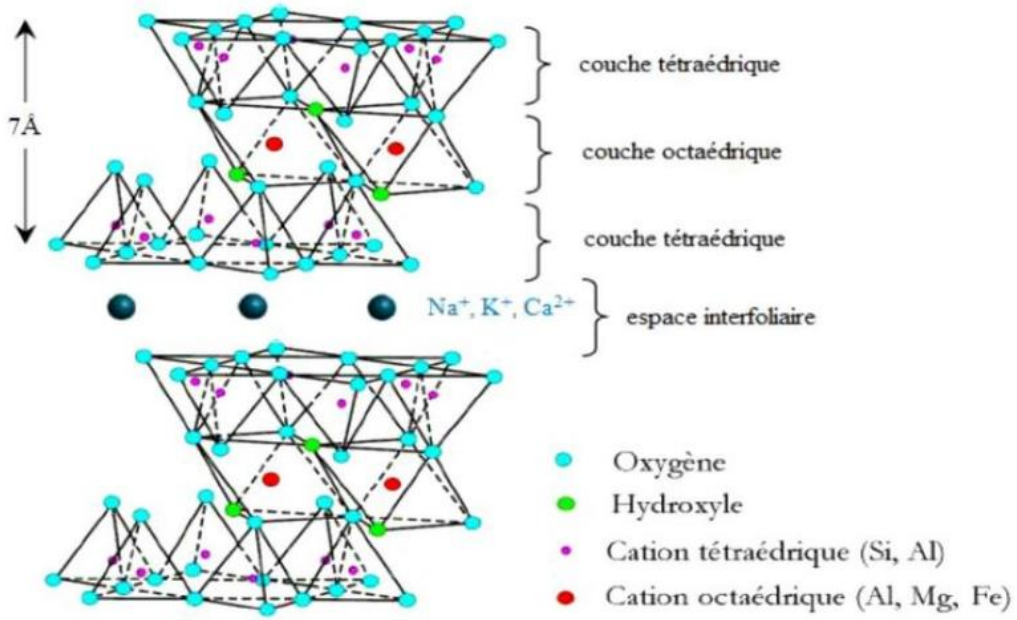


Figure 3: *Représentation schématique de la structure de la montmorillonite*.

I.1.7 Généralités sur la bentonite

I.1.7.1Définition

La bentonite est une roche douce qui possède à peu près la même consistance que le kaolin, c'est-à-dire qu'elle est friable. Les argiles possèdent une texture onctueuse, avec une coloration qui peut être blanche, grise ou légèrement teintée de jaune... **[12]**.

I.1.7.2 Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale des cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la formation des minéraux argileux qui font partie principalement du

groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton découvert en 1888 dans le Wyoming USA**.** Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de montmorillon, dans le département de la Vienne (France) **[13,14]**.

En Algérie, les plus grands gisements de bentonite se trouvent au nord-ouest du pays. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) et de celle de Mostaganem (M'zila)**[15]**.

I.1.7.3Propriétés physico-chimiques de la bentonite

La bentonite possède plusieurs propriétés tels que :

- Gonflement de bentonite: Le processus de gonflement de la bentonite dû au caractère hydrophile de toute la surface, due à la présence des cations hydratables des molécules d'eau se trouvant dans les cavités inter foliaires. Ces derniers peuvent infiltrer entre les feuilles et les disjoindre sous une pression spécifique **[16]**.
- Capacité d'échange cationique CEC: La bentonite possède une propriété de dispersion dans l'eau, habituellement les cations présentes dans l'espace inter foliaire peuvent être remplacés par des cations minéraux ou organiques présents en solution ainsi que par des polysilicates. Ce processus représente la CEC, soit la capacité de l'argile à échanger des cations, qui peut être quantifiée en milliéquivalents par 100 g d'argile **[17]**.
- La surface spécifique:C'est un critère essentiel compte tenu de l'usage de la bentonite en tant qu'adsorbant. Elle est définie par la combinaison de deux surfaces: la surface interne qui se rapporte à l'espace inter foliaire et la surface externe, positionnée entre les particules. Elle est mesurée en m^2/gramme d'argile **[16]**.

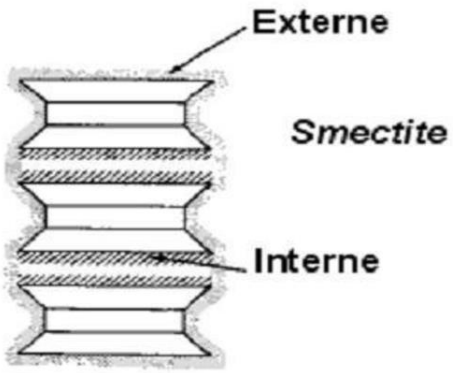


Figure 4*: Surface interne et externe d'une particule argileuse*

I.1.7.4 Types de bentonites

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

1. **Bentonites naturelles:** Selon le type de cation échangeable présent, on peut distinguer deux types de bentonites à l'état naturel.
   - ✓ Les bentonites sodiques, dominées par le sodium en tant que cation échangeable, possèdent une grande capacité de gonflement et d'adsorption.
   - ✓ Les bentonites calciques, où le calcium prédomine en tant que cation échangeable, présentent une capacité de gonflement et d'adsorption inférieure à celle des bentonites sodiques. Ces deux types de bentonites, potentiellement après un séchage à 80-90 °C, sont tout simplement moulus avant leur commercialisation **[18]**.
2. **Bentonite activée :**Pour améliorer les propriétés d'adsorption de la bentonite, il y'a plusieurs méthodes d'activation sont utilisées, dont les plus connues sont :

- ➢ Activation sodique : La bentonite calcaire est activée en la mélangeant avec du carbonate de sodium (Na_2CO_3) dans de l'eau pendant 1 à 2 heures. L'ion calcium (Ca^+) est remplacé par l'ion sodium (Na^+). Le mélange est séché à 80-120 °C et broyé pour augmenter son pouvoir gonflant, ce qui le rend efficace pour éliminer les colorants.
- ➢ Activation acide : Traiter la bentonite avec un acide tel que H_2SO_4 ou HCl est un procédé efficace pour améliorer ses propriétés. L'acide réagit avec la bentonite pour dissoudre les impuretés telles que les oxydes de fer et de calcium, augmentant ainsi la porosité et améliorant les performances du matériau.
- ➢ Activation par le sel : La bentonite est mélangée à des sels tels que le sel de table (NaCl) ou le sulfate d'ammonium. Ces sels remplacent les ions calcium faibles par des ions actifs (comme le sodium) sans coût significatif. Cela entraîne une amélioration de 10 - 30 % des performances du traitement de l'eau **[19,20,21]**.

I.1.7.5 Application de la bentonite

***Tableau 2**: Application et utilisation de l'argile dans différents secteurs* **[22]**.

Secteurs d'utilisation	Exemple d'application
Industrie de forage	• Liant et enrobage du forage
Industrie alimentaire	• Clarification et purification des vins. • Décoloration des huiles.
Industries pharmaceutiques et cosmétiques.	• Liant des pommades. • Adsorbant de matières pharmaceutiques.
Industrie des colorants	• Vernis et lutte thixotropie.
Matériau de construction	• Ingrédient du ciment.
Pétro chimie	• Catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants
Industrie de papier	• Papier pour impression et production spéciale

I.1.8 Les argiles modifiées

Pour valoriser les matériaux naturels, on peut modifier les minéraux argileux dans le but d'améliorer leurs capacités d'adsorption. Ces modifications, essentiellement basées sur l'échange ionique et de nature physicochimique, conduisent généralement, en fonction du type de modification, à la production non seulement d'adsorbants hydrophobes, mais également de catalyseurs hétérogènes. On peut mentionner l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, le greffage de composés organiques, l'activation acide, la calcination... etc **[23]**.

I.1.8.1Les argiles intercalées

L'intercalation se réfère à l'insertion de molécules, c'est-à-dire l'insertion d'espèces chimiques entre les couches d'argile, qui voit généralement son espace interfoliaire s'accroître. Cela se manifeste par un déplacement des distances d (001) observées par diffraction des rayons X. Grâce à ses propriétés intrinsèques, elle peut adsorber les composés. Cette insertion se fait par l'intermédiaire de 3 types de composés :

- ✓ Argiles intercalées par des composés organiques
- ✓ Argiles intercalées par des composés organométalliques

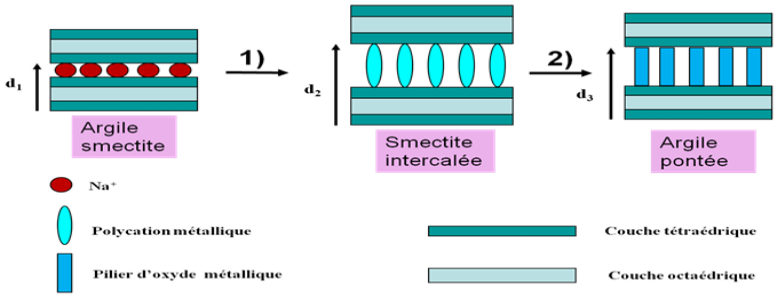
- ✓ Argiles intercalées par des composés inorganiques **[24]**.

I.1.8.2 Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques

La modification de la bentonite par des tensioactifs cationiques tel que bromure de cétyltriméthylammonium repose sur deux mécanismes clés : un échange ionique des cations Na^{+}/Ca^{2+} inters lamellaires par les groupes ammonium quaternaire, et des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles **[25]**. La structure évolue d'une monocouche vers une bicouche organisée sous l'effet des forces de van der Waals, comme le confirment les analyses DRX montrant un élargissement de l'espace interlaminaire de 1.2 nm à 2.8 nm **[26]**.

I.1.8.3 Les argiles pontées (Pillared-Clays)

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. La nature du sel précurseur est primordiale dans le pontage, et les intercalaires sont obtenus généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations intercalés, en se transformant en piliers sous forme de grappes d'oxydes métalliques rigides et résistants (**Figure 5**).Ce qui confère à ces solides une stabilité thermique élevée et une surface microporeuse développée **[27]**.



Etape 1) intercalation de l'oligomère cationique du métal

Etape 2) calcination

Figure 5: *Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles* **[28]**

I.1.9Nanoparticules magnétiques

Au cours des dernières années, de nombreux groupes de recherche ont concentré leurs efforts sur la préparation et l'application de nanomatériaux magnétiques hybrides, qu'ils soient d'origine organique-inorganique ou inorganique-inorganique. Ces matériaux présentent un fort potentiel dans divers domaines scientifiques, pharmaceutiques et industriels **[29]**.

I.1.9.1Définition

Les nanoparticules magnétiques sont des particules à l'échelle nanométrique (1–100 nm) composées de matériaux magnétiques comme l'oxyde de fer (Fe_3O_4 ou γ-Fe_2O_3). Elles possèdent des propriétés super paramagnétiques, ce qui signifie qu'elles ne présentent un magnétisme qu'en présence d'un champ magnétique externe **[30]**.

I.1.9.2 Les propriétés des nanomatériaux magnétiques

Ces matériaux présentent de nombreuses propriétés uniques, telles que :

1. **Super paramagnétisme :**À l'échelle nanométrique, ces particules ne présentent pas de magnétisme rémanent en l'absence de champ magnétique externe, ce qui empêche leur agglomération. Cela est crucialpour des applications biomédicales **[30]**.
2. **Rapport surface/volume élevé**

- **Augmentation de la réactivité chimique** :La grande surface améliore leur capacité à interagir avec d'autres molécules, ce qui est essentiel pour des applications en catalyse et en adsorption **[31]**.

- **Capacité d'adsorption accrue** :Utile pour la capture de contaminants dans le traitement des eaux et la dépollution **[32]**.

3. **Propriétés chimiques et thermiques**

- **Inertie chimique** :Les nanoparticules magnétiques comme Fe_3O_4 sont chimiquement stables dans de nombreux environnements, ce qui leur permet de fonctionner dans des systèmes biologiques ou industriels **[33]**.
- **Stabilité thermique** :Elles conservent leurs propriétés magnétiques même à des températures élevées, ce qui est utile pour des applications telles que la catalyse **[34]**.

I.1.9.3Applications

- **Systèmes de délivrance de médicaments** : Les nanoparticules magnétiques sont guidées vers des tissus spécifiques à l'aide de champs magnétiques externes, améliorant ainsi les thérapies ciblées **[35]**.
- **Traitement des eaux** : Les nanoparticules magnétiques éliminent les métaux lourds, lescolorants et les polluants grâce à l'adsorption et à une séparation magnétique **[32]**.
- **Stockage de données**: Les nanoparticules magnétiques sont utilisées dans le développement de dispositifs de stockage de haute densité **[36]**.

I.1.10 Procédés de traitement de l'eau ayant été améliorés par la séparation magnétique

Les procédés de traitement de l'eau améliorés par la séparation magnétique sont principalement des procédés chimiques et physico-chimiques qui nécessitent l'utilisation d'un solide ajouté qui doit être séparé de l'effluent en fin d'étape de traitement. Il s'agit principalement le procédé d'adsorption,

L'adsorption est un procédé très utilisé dans le traitement de l'eau ; parmi les adsorbants les plus connus, les argiles naturelles, les zéolithes, ou encore le charbon actif. Mais ici encore, réside le problème de leur récupération une fois qu'ils ont adsorbé les polluants à éliminer. Il est en effet possible d'introduire dans le système des matériaux magnétiques récupérables avec un aimant ou un électroaimant qui soient directement capables d'adsorber les polluants, ou qui formeront un composite magnétique avec le matériau adsorbant .Les matériaux magnétiques peuvent donc être utilisés directement comme adsorbants. Il s'agit notamment des NP à base d'oxyde de fer comme la maghémite ou encore la magnétite, des matériaux faciles à synthétiser et peu coûteux comme l'ont montré qui utilisent des NP demaghémite pour adsorber des ions arsenic (III). Les NP magnétiques peuvent également être couplées à d'autres matériaux adsorbants comme les argiles naturelles, les zéolithes, ou encore le charbon actif.

Ces matériaux composites peuvent être appelés « magsorbants ». Leurs propriétés magnétiques résultent de la présence des NP magnétiques, qui vont permettre de récupérer rapidement **[37]**.

I.1.11 Travaux scientifiques de quelques chercheurs dans le domaine des matériaux magnétiques

Les recherches sur les matériaux magnétiques ont conduit à des avancées majeures dans la manipulation des propriétés magnétiques pour diverses applications. J. M. D. Coey **[38]**. et coll. ont exploré le comportement magnétique des oxydes de fer nanostructures, démontrant une augmentation significative de la coercivité dans les nanoparticules de magnétite lors du contrôle de leur taille critique **.**H.Ohno **[39]** et coll. ont révolutionné le domaine en développant des semi-conducteurs magnétiques dilués (DMS) ouvrant la voie à l'intégration de fonctions magnétiques dans l'électronique traditionnelle .C. Binns a innové dans la synthèse de nanoparticules magnétiques encapsulées dans des matrices carbonées, optimisant leur stabilité pour l'imagerie médicale par résonance magnétique **[40]**.

Enfin, Xianran Xing a développé des méthodes de synthèse pour des matériaux argileux intercalés magnétiques, mettant en évidence leurs applications prometteuses dans la séparation magnétique et la catalyse **[41]**.Dans le domaine du traitement des eaux polluées par les colorants industriels, des avancées remarquables ont été réalisées :

R. K. Gupta a conçu des bio-nano composites chitosan/argile/Fe_3O_4 ciblant spécifiquement le bleu de méthylène (capacité record de 893 mg/g) et le bleu de méthyle (827 mg/g). Cette efficacité s'explique par la fonctionnalisation avec des groupements amine ($-NH_2$) améliorant l'affinité pour les colorants cationiques, une magnétisation permettant une séparation en < 2 minutes sous champ magnétique (0.5 T), et une régénération sur 10 cycles sans perte de performance **[42]**. Parallèlement,L. Fernándeza démontré que des montmorillonites dopées au Ce^{3+}/Fe_3O_4 éliminent simultanément 99.1% du rouge Congo (anionique) par échange d'ions et 97.8% du vert de malachite (cationique) via des interactions électrostatiques, grâce à leur structure en "feuillets accordéons" augmentant la surface spécifique à 320 m^2/g **[43]**. En complément, Y. Chen a validé une application industrielle dans une usine textile indonésienne utilisant des bentonites magnétiques modifiées à l'APTES (3-Aminopropyl triethoxysilane), atteignant une réduction de 98.7% de la charge colorante des effluents **[44]**.

[1] D. Lévêque. Géologie Appliquée au génie civil, au génie nucléaire et à l'environnement. Paris, Lavoisier tec & doc édition, 1984.

[2] André Vatan. « Manuel de Sédimentologie ». Paris, Edition OPHRYS, 1967

[3] F. Villiers. Histoire d'avenir, éditions Recréateurs, dépôt légal.2008.

[4] M. Ben mahammed, A. Mehanneche, Adsorption de colorants textiles sur un Matériau naturel, Mémoire de master : Génie Chimique : ENP 2022

[5] B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya. (2007) The adsorption of basic dye (Astrazon Lue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, flyash and apricot shell activated carbon: Kinetic and equilibrium studies. J. Hazard. Mater., 147, 297-306).

[6] https://www.semanticsscholar.org/29/03/2025

[7] H. Ziani, F.Z. Ouazzani, Etude de l'adsorption du Cuivre (II) sur les argiles de Maghnia et de Saida, Mémoire de master : Chimie Inorganique et Environnement : UNIVERSITE DE DR MOULAY TAHAR,2016

[8] F.Ouled abd eslam, N. Bouregaa, Valorisation industrielle des argiles de la région d'Adrar, mémoire de master : Matériaux en Génie Civil, UNIVERSITE AHMED DRAÏA ADRAR,2019

[9] M. DIATTA, Matières premières argileuses du Sénégal : caractéristiques et applications aux produits céramiques de grande diffusion, thèse de doctorat : Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Energétique et Aéronautique (SI-MMEA), UNIVERSITE ASSANE SECK DE ZIGUINCHOR ET DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES,2016

[10] N.JOZJA, Étude des matériaux argileux albanais. Classification multi-échelle du minerai de bentonite de magnésium. Thèse de doctorat : Science des matériaux, UNIVERSITE D'ORLEANS, 2003

[11] M.A. DERRIDJ, Amélioration de la qualité de la bentonite à Mostaganem Par traitement thermique, mémoire de master : génie minier, ENP 2008

[12] O.K. CHEGAAR, W. DJERIBIAI, Élimination des polluants organiques (phénol) par Adsorption sur argile naturelle, mémoire de master : Génie Chimique, UNIVERSITE ECHAHID HAMMA LAKHDAR - EL OUED ,2018

[13] J. Mering. (1975) Smectites. Encyclopidy of soil science U.S.A

[14] S.ZEN, Etude des propriétés physiques et chimiques des argiles de l'est algérien. Application sur l'absorption des colorants tannants, Thèse de doctorat : Chimie physique et analytique, Chimie appliquée, UNIVERSITE 8 MAI 1945 DE GUELMA, 2016

[15] N.B. Brachemi-Meftah, C. Hebbar, (2017). ELIMINATION DU CUIVRE EN SOLUTION PAR ADSORPTION SUR ARGILE DE LA VILLE DE MAGHNIA DE L'OUEST ALGERIEN. https://doaj.org/article/cda8eefc554b402b97e161e40d52d51c

[16] I.N. djelti, M. touil, Synthèse des composites de bentonite sodique formés à partir de précurseurs organiques, mémoire de Master : Chimie Analytique, université ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN,2022

[17] K. Beller, Caractérisation et étude de rétention des polluants organiques et inorganiques dans l'argile locale : application à l'imperméabilisation des surfaces en béton armé, Thèse de doctorat : Génie des procédés, UNIVERSITE DE CONSTANTINE -3, 2013

[18] B. NECIB, Élimination D'un Colorant Basique en solution Aqueuse Par une Bentonite Purifiée, mémoire de master : Génie chimique, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR -ANNABA 2019

[19] G.E, Christidis, Acid activation of bentonites, Applied Clay Science,2006

[20] K.G, Bhattacharyya, Adsorption of heavy metals on activated bentonite, J. Colloid Interface Sci,2008

[21] A. Benhammou, et al, Combined activation of Moroccan bentonite, J. Mater. Environ. Sc,2015

[22] N. Chaheb, L'adsorption du bleu de méthylène sur l'argile brute de Touggourt, Mémoire de Master : Génie de l'environnement, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER -BISKRA 2016.

[23] S. Torchi, O. Chennoufi,Effet de l'activation chimique de la montmorillonite sur la photocatalyse des colorants, Mémoire de master : Chimie des matériaux,UNIVERSITE MOHAMED KHIDER-BISKRA,2020

[24] H.M. TABOUNI, A.R. HAOUACHINE, Étude des propriétés physico-chimiques des argiles modifiées par de nouveaux liquides ioniques, pour utilisation dans l'élimination des polluants inorganiques, mémoire de master : Chimie Organique, UNIVERSITE IBN KHALDOUN - TIARET,2020

[25] R . Zhu, et al. (2019), Mechanism of microstructural customization in organoclays. Applied ClayScience,168, 77-85. (https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.12.027)

[26] H.He,et al, (2006),Interlayer expansion of bentonite via surfactant modification, Clays and Clay Minerals, 54(3), 287-293. (https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540308)

[27] N. Noui, R. Benhamde, Préparation et caractérisation des argiles. Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de master : Génie du Pétrochimique, UNIVERSITE KASDI-MERBAH-Ouargla 2020

[28] N**.** BENSID, Elaboration des matériaux organo-inorganiques à base de produits naturels et leurs applications dans des processus chimiques, Thèse de doctorat : Chimie physique, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR–ANNABA ,2016

[29] I. Khan, K. Saeed, (2019): Nanoparticles: Properties, applications and toxicities, Arabian Journal of Chemistry, 12.7, 908-931. DOI: 10.1016/j.arabjc.2017.05.011

[30] S. Laurent, et al, (2008), Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications." Chemical Reviews 108.6 ,2064-2110. DOI: 10.1021/cr068445e

[31] V. Polshettiwar, et al, Nano catalysis for organic transformations." *Chemical Reviews* 111.5 (2011): 3036-3075. DOI : 10.1021/cr100230z

[32] F. Fu, Q. Wang, (2011), Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *Journal of Environmental Management* 92.3 :407-418. DOI: 10.1016/j.jenvman.2010.11.011

[33] S. Sun, H. Zeng, (2002), Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society* 124.28 : 8204-8205. DOI: 10.1021/ja026501x

[34] M.B. Gawande, et al, (2015) Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis, *Chemical Society Reviews* 44.21 (2015): 7540-7590. DOI: 10.1039/C5CS00343A

[35] Q. A. Pankhurst, et al, (2003), Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine.*Journal of Physics D: Applied Physics*36.13, R167. DOI: 10.1088/0022-3727/36/13/201

[36] B.D. Terris,T. Thomson, Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media, *Journal of Physics D: Applied Physics* 38.12 (2005): R199. DOI: 10.1088/0022-3727/38/12/R01

[37] S. Housni, Floculation magnétiquement assistée appliquée au traitement des eaux étude d'un système modèle argile/NP de maghémite, Thèse de doctorat :Chimie Physique et Chimie Analytique, Université Sorbonne -Paris ,2018

[38] J.M.D. Coey, et al. (2009). Enhanced coercivity in nanostructured magnetite,J. Appl. Phys., 105(7)

[39] H. Ohno, et al. (2000). Electric-field control of ferromagnetism. Science, 288(5475), 1805-1808

[40] C. Binns, et al. (2012), Carbon-encapsulated magnetic nanoparticles for MRI, Nanotechnology, 23(13)

[41] N. Bouanimba, R. Zouaghi, Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photo catalytique de polluants organiques en solution aqueuse. 2009

[42] R.K.Gupta, et al. (2023). Chitosan-clay magnetic bio nanocomposites for cationic dye removal. ACS Sustain. Chem. Eng., 11(8), 3240–3252. DOI:10.1021/acssuschemeng.2c06531

[43] L.Fernández, et al. (2024). Ce-doped magnetic montmorillonite for anionic/cationic dye co-removal. Water Res., 251, 121118. DOI : 10.1016/j.watres.2024.121118

[44] Y.Chen, et al. (2023). Scaled-up magnetic bentonite for textile wastewater treatment. J. Environ. Manage., 345, 118732. DOI :10.1016/j.jenvman.2023.118732

I.2 GENERALITES SUR LES COLORANTS

I.2.1 Introduction

Les couleurs sont un indicateur relatif du sens de la vie. Il suffit d'ouvrir les yeux et de regarder autour de nous pour constater l'importance du rôle que jouent les couleurs dans notre vie quotidienne. Les couleurs affectent notre humeur et nos émotions et améliorent généralement la façon dont nous apprécions notre environnement **[1].**Pour répondre aux besoins textiles industriels, les colorants ont été extraits et obtenus à partir de sources naturelles telles que les légumes, les minéraux et les animaux. Cependant Il existe des exigences concernant la qualité du colorant utilisé sur le tissu, notamment en ce qui concerne la durabilité et la stabilité des colorants. C'est pour ces raisons que des colorants synthétiques ont été inventés qui répondent aux exigences de solidité. D'autre part, les colorants artificiels constituent de grandes menaces pour l'environnement, car les eaux usées colorées empêchent la génération d'oxygène dissous, ce qui entraîne la destruction de la vie aquatique. De plus, les eaux usées contiennent des métaux lourds, ce qui les rend extrêmement dangereuses et toxiques **[2]**.

I.2.2 Définition de colorantes

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixe sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique donc les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure **[3].**Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et déstructures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Cesgroupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion **[4]**.

Figure 1*: Illustrations des colorants*

I.2.3 Origine des colorants

I.2.3.1Les colorantes naturelles

Les colorants naturels proviennent de sources multiples et contribuent en fait à la coloration d'une large gamme de produits, allant des aliments aux tissus. Ils sont divisés en trois types :

1) Végétaux :

- L'indigo : Utilisé depuis l'Antiquité, il est extrait de plantes comme (Indigofera tinctoria) **[5]**.
- La garance : Utilisée pour produire des rouges (alizarine), elle provient de la racine de (Rubia tinctorum) **[6]**.

2) Animaux

- La cochenille : Un colorant rouge (carmin) obtenu à partir de l'acide carminique produit Par les insectes (Dactylopius coccus) **[7,8]**.

Figure 2 : *Produire des colorants a l'origine Animals*

3) Minéraux

- L'ocre : Pigment naturel contenant de l'oxyde de fer, utilisé depuis la préhistoire **[9,10].**

Figure 3 *: Collection des minéraux*

I.2.3.2 Les Colorantes synthétiques

Les colorants de synthèse utilisés dans l'industrie textile émanent donc essentiellement de molécules organiques aromatiques à systèmes conjugués. A partir de ces matières premières, un nombre restreint de réactions fondamentales conduisent à des produits intermédiaires en nombre très élevé. De ces produits intermédiaires sont extraits en outre des colorants et des pigments pour le textile. Pour les seuls colorants et pigments, des structures moléculaires distinctes se comptent aujourd'hui par milliers, et les noms commerciaux par dizaines de milliers **[11].**

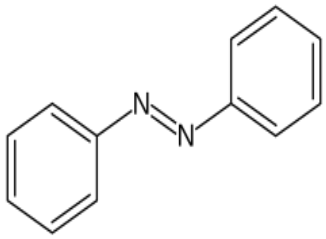
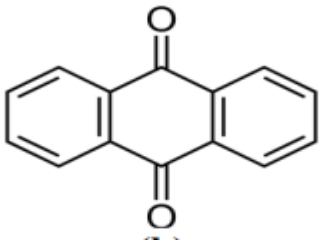
I.2.4 Classification des colorants

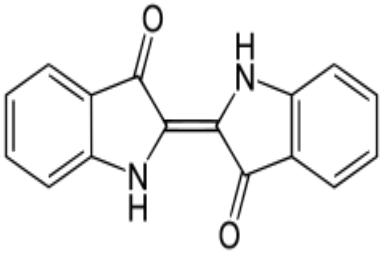
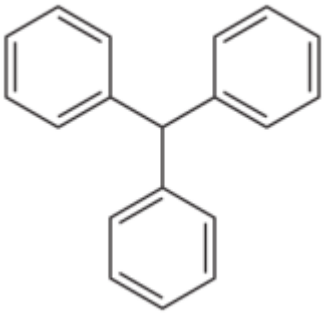
On peut classer les colorants en fonction de leur structure chimique ou selon leur domaine d'application.

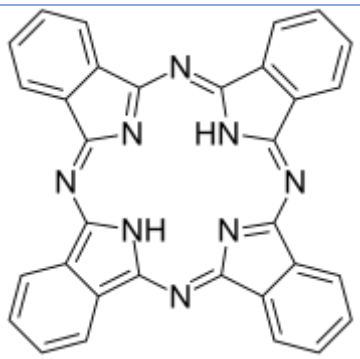
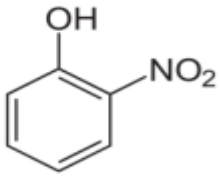
I.2.4.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur le type de groupement chromophore **[12],** on distingue :

Tableau 1 : *Classification chimique des colorants* **[13,14]**

Colorantes	Définition du colorantes	Structure du colorantes
Les colorants Azoïques	Constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, que sur celui de la multiplicitédes structures étudiées. Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (–N=N–). Le groupe azo peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour obtenir les diazoïques, tris azoïques, etc.	
Les colorants Anthraquinoniques	Ce sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques, lescolorants anthraquinoniques conduisent à de meilleures caractéristiques de solidité à la lumière et de vivacité des coloris. Les chromogènes anthraquinoniques constituent la base de la plupart des colorants naturels rouges, dont le plus célèbre est la garance, qui, après détermination de la formule chimique (dihydroxy-1,2-anthraquinone)	

Lescolorants indigoïdes	Les colorants indigoïdes Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. Par la suite, des centaines de dérivés ont été synthétisés en fixant des substituants sur la molécule de l'indigo ou en y introduisant de nouveaux atomes. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu de l'indigoprovoquent d'importants effets hypsochromes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne	
Lescolorants polyméthiniques	Les colorants polyethniques englobent une large gamme de structures, toutes caractérisées par la présence de groupements hétérocycliques, qui agissent comme donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthinique. Parmi eux, les cyanines se distinguent par leur faible résistance à la lumière, ce qui limite leur utilisation pour la teinture des fibres. Cependant, elles présentent un intérêt considérable en tant que sensibilisateurs photographiques.	
Les colorants du diphénylméthane	Lescolorantsdudiphénylméthane et du triphénylméthane et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverts à la fin du XIXe et au début du XXe siècle. Ces colorées sont généralement obtenues à partir du diphénylméthane ou du triphénylméthane, en introduisant en position para du carbone central au moins deux auxochromes aminés ou hydroxylés, puis en oxydant en milieu acide. Ainsi, le di phénylméthane conduit à l'auramine, et ses dérivés sont utilisés pour la coloration du papier, de la soie, du jute, du cuir et la préparation des laques.	

Les phtalocyanines	Le seul chromogène nouveau ayant une importance commerciale est la phtalocyanine. Sa découverte fut accidentelle : lors de la préparation du phtalimide par action de l'ammoniac sur l'anhydride phtalique, on observa la formation d'un pigment bleu insoluble renfermant du fer. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) Les phtalocyanines sont employées dans l'industrie des pigments pour peinture, des encres, mais aussi dans la teinture des fibres textiles**.**	
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants nitrés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne, Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire. Cette structure se caractérise par la présence d'un groupe nitro (–NO_2) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).	

I.2.4.2 Classification selon le domaine d'application (classification tinctoriale)

Dans cette classification, on peut trouver des informations concernant le domaine d'application des colorants, en effet, il est possible de connaitre la solubilité des colorants dans le bain de teinture, l'affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation **[15]**.

1) Colorants réactifs

Ils incarnent le summum de la progression sur le marché des colorants. Ces colorants contiennent des groupes chromophores dérivés principalement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Leur dénomination est associée à la présence d'une fonction chimique réactive, comme le type triazinique ou vinylsulfone, qui assure la création d'une liaison covalente robuste avec les fibres. Comme ils sont solubles dans l'eau, on les utilise fréquemment pour colorer le coton, et éventuellement la laine et les polyamides**.**

2) Colorants directs

Ces colorants sont de nature anionique ($R\text{-}SO_3Na$) : ils sont solubles dans l'eau et employés sous forme de solution aqueuse. La présence de sels neutres de métaux alcalins (comme le sulfate de sodium, le chlorure de sodium, etc.) diminue leur solubilité dans l'eau. On utilise souvent des colorants moins résistants à la lumière pour teindre des tissus de doublure, des fils en laine, des tapis et divers produits économiques.

3) Les colorants de cuve

Sont généralement insolubles dans l'eau. Toutefois, en présence d'un réducteur alcalin, le dithionite de sodium ($Na_2S_2O_4$), un colorant de cuve, subit une réaction de réduction qui donne naissance à son dérivé leuco, un produit incolore ou blanc qui se dissout dans l'eau. Ce composé leuco a une affinité pour des fibres textiles spécifiques comme le coton, le lin, la laine et la soie. Lorsque le colorant initial, qui n'est pas soluble dans l'eau, est exposé à l'air ou à un agent oxydant, il se régénère à l'intérieur de la fibre

4) Les Colorants dispersés

Étant donné leur faible solubilité dans l'eau, les colorants dispersés ont été spécialement conçus pour la coloration de fibres hydrophobes comme le polyester. Le processus de coloration (en milieu aqueux) consiste en une dispersion minutieuse de ces colorants dans l'eau, suivie d'une infiltration entre les chaînes du polymère (jusqu'au centre de la fibre). Cela nécessite un système de diffusion à haute pression et température. La plupart de ces colorants appartiennent à la classe azoïque, toutefois on trouve des anthraquinones et quelques exemples moins courants de colorants nitro, méthine, naphthamide et quinophtalone **[16]**.

I.2.5 Utilisation et applications des colorants **[17]**

Les colorants sont utilisés dans divers secteurs, notamment :

- L'industrie textile, incluant les matières comme la fourrure et le cuir (pour des applications vestimentaires, décoratives, dans le bâtiment, le transport, et à des fins médicales).
- L'industrie des plastiques, où ils servent de pigments.
- Le secteur du bâtiment, principalement à travers les peintures.
- L'industrie pharmaceutique, qui recourt aux colorants.
- Le domaine de la cosmétique.
- L'industrie agroalimentaire, pour les colorants alimentaires.

- Différentes industries utilisant des colorants dans la production de carburants et d'huiles.
- L'imprimerie, avec des applications dans les encres et le papier.

I.2.6 Type de colorant utilisé dans notre étude

Dans ce manuscrit nous avons choisi deux colorants model qui sont utilisés comme polluants dans notre procédé d'adsorption :

I.2.6.1 Le rouge Congo

a) Historique

Le rouge Congo, découvert en 1884 par le chimiste allemand Bottiger, n'a pas rencontré un grand succès dans l'industrie en raison de son bleuissement dans les solutions acides utilisées pour la teinture des textiles. Cependant, la société AGFA (Agfa-Gevaert Fabrication de l'Aniline) a remarqué qu'il pouvait colorer directement le coton dans une solution neutre, sans nécessiter de traitement intermédiaire. Bien que ce colorant ne soit pas lié à l'ancien Congo belge, son année de découverte coïncide avec la première exploration de cette région par Stanley, ce qui a conduit son inventeur à le nommer en référence à un événement marquant **[18].** En plus, utilisé pour diagnostiquer l'amyloïde hépatique et en microscopie mycologique. En histologie, il a été rapidement adopté pour la coloration des cellules éosinophiles, des dépôts pathologiques de protéines, des cellules des muqueuses gastriques, de la kératine, des os embryonnaires, du cément des jeunes dents, des parois cellulaires d'algues filamenteuses, des polysaccharides, etc. Néanmoins, il demeure principalement reconnu pour son utilisation dans l'industrie du textile **[19]**.

b) Définition

Le rouge Congo est un colorant azoïque de type diazo, couramment utilisé dans les laboratoires pour des tests biologiques et chimiques **[20]**. Cependant, son utilisation dans l'industrie textile a diminué en raison de sa toxicité. Actuellement, il est principalement employé comme indicateur de pH, révélant l'acidité d'un milieu : il apparaît rouge sous sa forme basique, devient rose lorsque le pH est compris entre 3.0 et 5.2, et prend une teinte bleue en cas d'acidité supérieure. En outre, le rouge Congo est largement utilisé en histologie, l'étude des tissus biologiques, ainsi qu'en mycologie et l'étude des champignons **[18]** .

c) Structure du rouge Congo

Le rouge Congo est un colorant azoïque, spécifiquement un diazoïque **[21]**. Il est composé de deux groupes azo (–N=N–) reliés à des cycles aromatiques. Cette structure lui confère ses propriétés colorantes et sa capacité à changer de couleur en fonction du pH **[22]**.

Sa formule chimique est $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$ et son nom est (acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique). Sa masse molaire est de 696,66 g/mol **[23]**.Le **Tableau 2** ci-dessous regroupe quelques propriétés physico-chimiques du colorant rouge Congo.

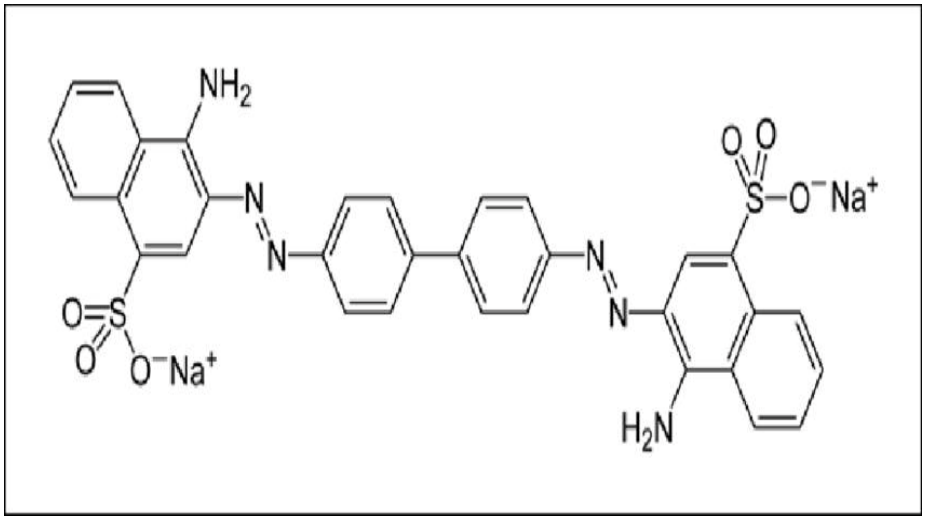


Figure 4 : La structure chimique de rouge Congo

Tableau 2 : *Principales caractéristiques physico-chimiques du Rouge Congo* **[24, 25]**

Nom chimique	**Acide benzidinediazobis-1-naphtylamine-4-sulfonique**
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Poids moléculaire (g.mol-1)	696.663
λ_{max}(nm)	498
Aspect visuel	
T° fusion	>360C°
Solubilité	25g/L dans l'eau à 20 °C, très soluble dans l'alcool.
Toxicité	Peut-êtretoxique, cancérigène potentiel (interdit dans certains pays pour des usages non industriels)

I.2.6.2 Le Vert naphtol B

a) Définition

Le vert naphtol B (VNB) est un colorant nitroso vert commercialisé, important en tant qu'indicateur complexométrique ce colorant n'est pas biodégradable, rendant sa présence dans l'eau très indésirable. Le VNB est principalement utilisé pour la teinture de la laine, du nylon, de la soie, du polyamide, du papier et du savon. En tant qu'ion, il fonctionne comme un colorant acide et présente d'excellentes caractéristiques redox. De plus, il peut subir une électropolymérisation en solution aqueuse, produisant une couche stable redox active **[26]**.

b) Structure du vert naphtol B

Le vert naphtol B est un indicateur complexométrique avec trois groupes SO_3^- et une structure naphtalénique **[26].** Sa formule chimique est $C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$ et son nom est (sel ferrique de 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfonate de sodium) **[27]**. Le **Tableau 3** suivant résume quelques propriétés physico-chimiques de vert naphtol B.

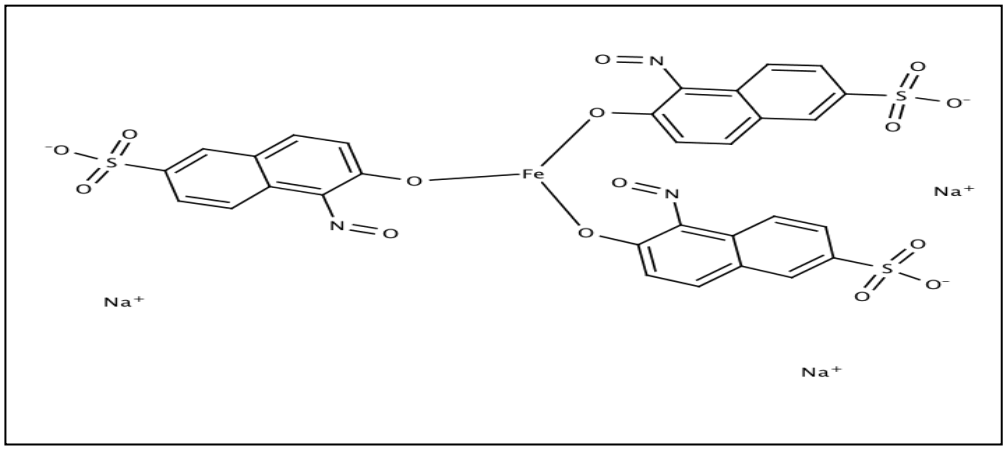


Figure 5 : La structure chimique de vert naphtol B

Tableau 3 : *Principales caractéristiques physico-chimiques du vert naphtol B* **[28]**

Nom chimique	Sel ferrique de 1-nitroso-2-naphtol-6-sulfonate de sodium
Formule chimique	$C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$
Poids moléculaire (g.mol-1)	637.57
λ_{max}(nm)	714
Aspect visuel	
T° fusion	120-122C⁰
Solubilité	Soluble dans l'eau

Toxicité	Le VNB peut provoquer des irritations cutanées et oculaires graves, ainsi que des irritations respiratoires, et il est nocif pour la vie aquatique avec des effets durables.

I.2.7 Dangers des Colorants [29 ,30]

- **Eutrophisation :** Les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans l'environnement, En excès, ces ions peuvent être toxiques pour la vie piscicole et affecter la production d'eau potable.
- **Persistance :** Les colorants organiques synthétiques, notamment azoïques, sont très résistants à la dégradation biologique.
- **Bioaccumulation :** Sans mécanismes d'élimination, les colorants s'accumulent dans les organismes.
- **Cancer :** Bien que la plupart des colorants ne soient pas directement toxiques, certains métabolites le sont.
- **Sous-produits de la chloration :** Le chlore réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes, dont les concentrations peuvent atteindre des centaines de milligrammes par litre. Ces composés sont associés aux cancers du foie, du poumon, du rein et de la peau.

I.2.8 Méthodes d'élimination des colorants

Dans les pays développés, les eaux usées provenant des usines de colorants et de textiles subissent plusieurs techniques d'élimination avant d'être évacuées de l'usine. Parmi ces techniques, on peut mentionner divers procédés biologiques, chimiques et physico-chimiques.

1) Méthodes biologiques

L'avancée technologique a permis de concevoir des systèmes de traitement biologique avancés, s'appuyant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Ces procédés biologiques se déroulent selon deux modes : le traitement aérobie, qui se fait en présence d'oxygène, et le traitement anaérobie, où les microorganismes dégradent la matière organique en l'absence d'oxygène. Les procé dés d'épuration biologique reposent sur la transformation microbienne des colorants. Cependant, la plupart des colorants azoïques sont très stables et non biodégradables. De nombreuses études ont montré la possibilité de biodégradation partielle ou complète de certains colorants par des méthodes biologiques. Bien que ces techniques soient efficaces pour un certain nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables aux effluents textiles industriels en

raison des fortes concentrations de polluants et de leur toxicité, qui peuvent entraîner la destruction des microorganismes ou des boues biologiques à traiter **[31]** .

2) Méthodes chimiques

L'élimination chimique des colorants textiles est un procédé qui utilise des réactions chimiques pour décomposer, transformer ou précipiter les molécules de colorants présentes dans les eaux usées des industries textiles **[32].**Ces techniques visent à réduire ou éliminer la couleur, la toxicité et l'impact environnemental des effluents **[33].**Les principales méthodes incluent l'oxydation chimique (comme les procédés d'oxydation avancée), la réduction chimique, la précipitation et l'adsorption chimique **[34]**. Les colorants textiles, souvent complexes et résistants aux processus classiques de traitement, nécessitent des agents chimiques spécifiques tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), les réactifs de Fenton (H_2O_2 en présence de Fe^{2+}) ou encore des agents réducteurs comme le dithionite de sodium **[35]**. Ces procédés dégradent les colorants en produits incolores ou plus facilement biodégradables **[32]**.

a) Méthodes physiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques **[36]**. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques **[37]** et l'osmose inverse reste la plus répandue **[38]**. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran ». Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel **[39]**

b) L'adsorption

Est la technique la plus couramment utilisée pour le traitement des eaux usées industrielles en raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son coût relativement bas par rapport aux autres méthodes **[40].**

[1] R. M. Christie, (2015), colour Chemistry, Society of Chemistry (Great Britain),2nd edition, P 1

[2] M. A. Gardetti, S. S. Muthu, (2020), Sustainability in the Textile and Apparel Industries: Production Process Sustainability, Springer

[3] N. Noui, R. Benhamde, Préparation et caractérisation des argiles. Application à l'adsorption des colorants, Mémoire de master : Génie du Pétrochimique, Université KASDI-MERBAH- Ouargla,2020

[4] K. Sehailia, F. Talbi, Etude d'adsorption du Rouge Congo en phase aqueuse sur les feuilles de palmier, Mémoire de master : Génie des procédés de l'environnement, UNIVERSITE KASDI MERBAH -OUARGlA,2019

[5] D. Cardon, (2007), Natural Dyes, Archetype Publications

[6] H. Schweppe, (1993), Indigo and Red Dyes from Antiquity to the Present Studies in Conservation, N38, p 57-64.

[7] R.A. Donkin, (1977). Spanish Red: An Ethnogeographical Study of Cochineal and the Opuntia Cactus, Transactions of the American Philosophical Society, 67(5), 1-84.

[8] ChatGPT,22/04/2025

[9] R.M. Cornell, U. Schwertmann, (2003), The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses, Wiley-VVCH

[10] D. Damour, (2021), Le Metier de l'Artiste Peintre des minéraux à la peinture. https://pigmentsrecettes.com/Pigments.html)

[11] F. Dieval, Jean-F. Fafet, (2022), Colorants pour les matériaux textiles,

https://doi.org/10.51257/a-v2-k350

[12] A. Hamdoud, A. Salhi, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant, mémoire de master : Génie des Procédés de l'Environnement, Université KASDI-MERBAH Ouargla,2020

[13] D. Fues, Classification des colorants, Encyclopedia Université de France

[14] A. Ali mohri, Effet de l'activation d'une argile par différentes solutions aqueuses sur la capacité d'adsorption des polluants organiques, Mémoire de master : Génie chimique, UNIVERSITE AHMED DRAÏA- ADRAR,2023

[15] G. Gérard, Abecedaire de chimie organique, (2022),

Https://tice.ac-montpellier.fr/ABCDORGA/ORGANIQU.htm

[16] K. Benaissa, S. Boudiaf, Etude de l'élimination d'un colorant contenu dans les rejets d'industrie de textile par un procédé hybride (Biologique/POA), Mémoire de master : Microbiologie appliquée, UNIVERSITE FRERES MENTOURI -CONSTANTINE 1,2024

[17] O. Amrani.M. Nefzaoua, Étude d'adsorption du rouge Congo en phase aqueuse sur une variété de date (H'chef), mémoire de master : Génie de l'environnement, UNIVERSITE KASDI-MERBAH-Ouargla,2019

[18] D. Berhoum, M. Djaafri,S. Kalloum, Optimisation des paramètres de L'élimination du rouge Congo de l'eau par un biomatériau mémoire de master, UNIVERSITE AHMED DRAIA –ADRAR 2021

[19] R. Khouda, Utilisation de pelures de pommes de terre comme matériau absorbant pour éliminer le colorant rouge Congo en phase aqueuse, Mémoire de master : Génie des procédés de l'environnement, Université KASDI-MERBAH- Ouargla,2022

[20] B. Alberts, R. Heald, A. Johnson, (2022), Molecular biology of the cell: seventh international student edition with registration card, Norton & Company, 2022

[21] K. Hunger, (2003). Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Wiley-VCH. p. 192

[22] Zollinger, H. (2003), Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. Wiley-VCH. p. 34

[23] PubChem Compound Database. (2023). "Congo Red – CID 11313". National Center for Biotechnology Information

[24] A. Hadroug, Adsorption de rouge de Congo par Bentonite de Maghnia, mémoire de master : Génie des procédés de l'environnement, UNIVERSITE DE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI - BORDJ BOU ARRERIDJ ,2023

[25] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, (2004), Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review

[26] A. Bartošová, L. Blinová, M. Sirotiak, A. Michalíková, Usage of FTIR-ATR as non-destructive analysis of selected toxic dyes. Research Papers Faculty of Materials Science and Technology Slovak University of Technology, 2017,25(40), P 106

[27] S. Chitravathi, B. E. Kumara swamy, G. P. Mamatha, B. S. Sherigara. 2012. Electrochemical behaviour of poly (naphthol green B)-film modified carbon paste electrode and its application for the determination of dopamine and uric acid. J. Electroanal. Chem., Vol 667

[28] M. Ash, I. Ash, I, (2004). *Handbook of Green Chemicals*.

[29] N.E. H. Fardjaoui, Synthèse des aluminosilicates de type géopolymères et zéolite LTA à partir deskaolins. Application à l'adsorption des métaux lourds (Cu (II), Cr (VI)) et des colorants textiles (jaune bezanyl, vert nylomine). Thèse de doctorat : Chimie physique moléculaire et organométallique, UNIVERSITE 8 MAI 1945 - GUELMA ,2018

[30] A. Bahamid, Z. Hayaoui, Etude de la valorisation des déchets agricoles par l'a sorption des colorants, Mémoire de master : chimie environnement, UNIVERSITE AHMED DRAÏA ADRAR,2021

[31] A. Boulal, M. Bouachma, Etude cinétique de la dégradation d'un colorant par oxydation, Mémoire de Master, Université Oran 2014.

[32] E. Forgacs, T. Cserháti, G. Oros, (2004). "Removal of synthetic dyes from wastewaters: A review". Environment International, 30(7), 953-971.

[33] T.Robinson,G.McMullan, R.Marchant,et al ,(2001),Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Bioresource Technology, 77(3), 247-255.

[34] S.Parsons, (2004), Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. IWA Publishing.

[35] N. Sriram, d. Reetha, D. (2016), Chemical degradation methods for synthetic dye removal from wastewaters: A review, Journal of Environmental Management, 182, 90-98.

[36] T. Robinson. McMullan, R.Marchant ,et al (2001), Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, Vol77, Page: 247-255.

[37] J.S.Taylor, Jacobs E P, (1996), Water treatment membrane processes. New-York, NY, Page: 238

[38] V. Calabro, G, Pantano, R. Kang, et al, (1990), Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Vol 78, Page: 257-277.

[39] F.P. Van der Zee, S.Villaverde, (2005), Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes-A short review of bioreactor studies. Vol 39, P 1425-1440

[40] S. Saoudi, O. Hamouma, Adsorption d'un colorant basique bleu de méthylène sur une argile acidifié, mémoire de master en chimie : Analyse, UNIVERSITE A. MIRA - BEJAÏA ,2013

I.3 GENERALITE SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

I.3.1 Introduction

L'adsorption est un processus essentiel qui influence de nombreux phénomènes naturels et industriels. En effet, ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. C'est un procédé de traitement bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement **[1].**

I.3.2 Définition

C'est un phénomène physico-chimique par lequel une espèce chimique peut L'accumuler la surface d'un solide **[2]**. L'adsorption se définit comme l'enrichissement d'un constituant ou l'augmentation de la densité d'un fluide (liquide ou gaz) à proximité d'une interface **[3]**. Elle correspond au passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide, marquant ainsi le passage de l'état dissous à celui d'adsorbé. Le processus inverse est appelé désorption. Cette définition s'applique à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient ionisées ou non, ainsi qu'à toutes les surfaces solides **[4]**. **(Figure 1) [5]**.

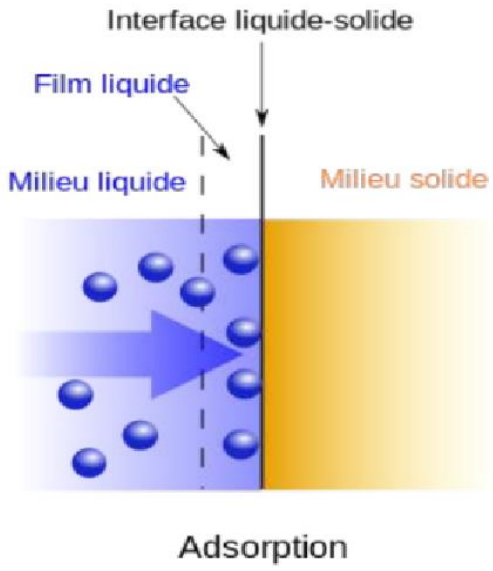


Figure 1 : *Phénomène d'adsorption*

I.3.3 Les différents types d'adsorption

La connaissance des mécanismes d'adsorption est d'une grande importance pour la conception de sorbants et de systèmes d'adsorption. Selon les types et la nature des interactions sorbant-adsorbant ou les forces qui maintiennent le sorbant sur la surface solide. On distingue deux types d'adsorption :

L'adsorption physique associée à la force de van der Waals et l'échange d'ions et adsorption chimique qui implique la formation de liaisons chimique **[6].**

Tableau 1 : *Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique* **[7]**.

Critères	Adsorption physique	Adsorption chimique
Spécificité	Non spécifique	Très spécifique
Nature de l'adsorption	Dépend de la nature de l'adsorbant	Dépend de la nature de l'adsorbant
Réversibilité	Processus réversible	Principalement irréversible
Enthalpie	Faible (20-40 kJ/mol)	Plus élevée que l'adsorption physique (40-300 kJ/mol)
Énergie d'activation	Ne nécessite pas d'énergie d'activation élevée	Nécessite une énergie d'activation élevée
Couche d'adsorption de la région interfaciale (saturation)	Multicouches	Monocouche
Liaison	Forces de Van der Waals, de Londres et attraction dipôle-dipôle. Cette attraction a une portée plus longue que le type chimique et il n'y a pas de changement de composition chimique pour le substrat.	Liaison ionique forte, ou liaison covalente formée entre le substrat et l'adsorbant, il y a un changement de composition chimique. Cette attraction a une portée plus courte que le type physique.

I.3.4 Paramètres influant sur l'adsorption

I.3.4.1 pH

Le pH de la solution joue un rôle crucial pendant le processus d'adsorption car même un léger changement dans les caractéristiques de surface de l'adsorbant ou de l'adsorbat se produira influencer le pH de la solution pour changer **[8]**.

I.3.4.2 Température

L'expérience indique que dans la majorité des situations, l'adsorption endothermique est impossible. Cela implique que les processus d'absorption sont majoritairement exothermiques, ce qui donne de meilleurs résultats lorsqu'ils sont à basse température.
L'adsorption physique est systématiquement exothermique, tandis que l'adsorption chimique est généralement exothermique. Cependant, il est possible de rencontrer des processus d'adsorption chimique qui sont thermiquement endothermiques **[9]**.

I.3.4.3 La masse d'adsorbant

La détermination de la masse minimale requise et suffisante d'un matériau pour adsorber un contaminant spécifique est une phase cruciale dans toute recherche sur l'adsorption, car elle influence significativement le processus d'adsorption et le prix de l'adsorbant **[10]**.

I.3.4.4 La tempe d'équilibre

Le temps d'équilibre est défini comme la durée requise pour atteindre le taux d'adsorption maximal, et par la suite, il n'y a plus de hausse dans la capacité d'adsorption. C'est l'un des éléments les plus cruciaux d'un point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux polluées **[11]**.

I.3.4.5 La nature de l'adsorbat

La nature de l'adsorbat est caractérisée par :

- Son caractère polaire : un soluté qui présente une polarité élevée aura plus tendance à s'associer avec le solvant ou l'adsorbant polaire.
- Dimension de sa molécule **[9]**.

I.3.4.6 La nature de l'adsorbant

Puisque les substances à adsorber sont amenées à se déplacer dans un solvant dont la viscosité peut varier, l'adsorbant qui fonctionne en phase liquide présente généralement des propriétés distinctes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse **[3].**

I.3.5 Types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption physique sont regroupées pour la plupart en cinq catégories qui ont été définies par Brunauer (1945) (Voir **Figure 2**).

1. Isotherme de type I

La quantité adsorbée est limitée; ces isothermes sont caractérisées de solides microporeux ayant de très petites surfaces externes telles que par exemple, les charbons actifs, les tamis moléculaires (zéolithes) et certains oxydes poreux.

2. Isotherme de type II

Ces isothermes décrivent l'adsorption sur des solide non poreux ou macroporeux avec la formation de plusieurs couches moléculaires adsorbées, la quantité retenue pouvant devenir très grande quand p/p_o s'approche de 1. Le point d'inflexion (appelé point B) est souvent interprété comme une limite où la quantité adsorbée forme une couche mono moléculaire**.**

3. Isotherme de type III

Comme précédemment, l'adsorption devient très grande quand p s'approche de p_o, mais cette forme traduit une faible affinité de la surface solide pour le gaz. L'accroissement de la quantité adsorbée pour les grandes valeurs de p/p_o, est attribué à des interactions entre les molécules d'adsorbat, ce qui fait ressembler adsorption à un phénomène de nucléation hétérogène.

4. Isothermes de type IV et V

Isothermes de types IV et V : dans les deux cas, l'adsorption est limitée et il existe une boucle d'hystérésis. Celle-ci est caractéristique de la condensation capillaire dans le méso pores. Le type IV est plus fréquent que le type V ; il est observé avec de nombreux adsorbants industriels **[12]**.

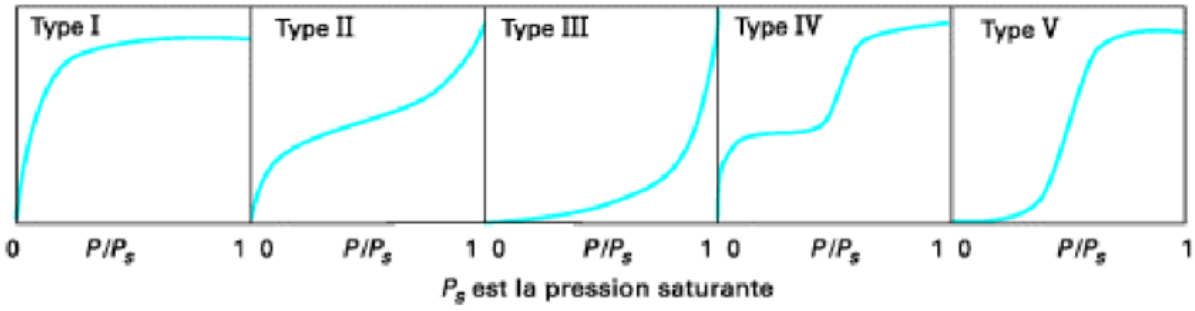


Figure 2 : *Classifications d'isotherme d'adsorption*

I.3.7 Modélisation de l'adsorption

Il existe plusieurs modèles d'isothermes, les plus étudiés sont:

1. **Modèle de Langmuir**

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes **[14]**:

- Les sites d'adsorption sur la surface solide présentent une homogénéité énergétique, ce qui est désigné par l'expression « surface d'adsorption homogène ».
- Chaque site peut accueillir une seule molécule, formant ainsi une seule couche de molécules.
- Tous les sites possèdent la même affinité pour les molécules en solution.
- Il n'existe pas d'interactions entre les molécules adsorbées**.**

L'équation de Langmuir a été formulée de la manière suivante :

$$Qe=Q_0 K_L C_e / 1+K_L C_e \quad (1)$$

Les paramètres d'adsorption de Langmuir ont été déterminés en transformant l'équation de Langmuir (1) en une forme linéaire.

$$1/q_e = 1/Q_0 + 1/Q_0 K_L C_e \quad (2)$$

Où :

Ce = concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L)

Qe = la quantité de substance adsorbée (mg/g).

Q_0 = capacité de couverture maximale de la monocouche (mg/g)

K_L = constante isotherme de Langmuir (L/mg) **.**

2. Modèle de Freundlich

La relation de Freundlich (1906) a été associée par Halsey (1952) à un modèle thermodynamique qui prend en compte une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption sur la surface du solide. Ce modèle a ensuite été adapté aux équilibres liquide-solide en substituant la pression partielle par la concentration, qui représente l'activité d'un soluté en solution diluée. On obtient **[14]**:

$$\mathbf{Q_e = K_F\ C_e^{1/n}} \qquad \mathbf{(3)}$$

Où :

K_F = constante de l'isotherme de Freundlich (mg/g)

n = intensité d'adsorption ;

C_e = concentration d'adsorbat à l'équilibre (mg/L)

Q_e= la quantité de substance adsorbée (mg/g).

En linéarisant l'équation (3), on obtient **[15]**:

$$\mathbf{Log\ Q_e = log\ K_F + 1/n\ log\ C_e} \qquad \mathbf{(4)}$$

[1] A. Choumane, W. Mahsar,Étude de l'élimination de la rhodamine B par adsorption sur bentonite brute et traitée, Mémoire de Master : Chimie inorganique et environnement, UNIVERSITE DR MOULAY TAHAR-SAIDA, 2014

[2] N. Louka, K. Dada, Elimination des colorants textiles par un matériau d'origine naturelle, mémoire de master : Chimie physique des matériaux, UNIVERSITE IBN KHALDOUN-TIARET,2017

[3] R. Agboubi, N. Boualame, Étude de l'adsorption des composés organiques par le charbon actif magnétique dans les solutions simples et binaires, Mémoire de master : Chimie appliquée, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM 2023

[4] A. Gana, Etude comparative des modèles des isothermes linéaires et non linéaires pour l'adsorption de la Safranine, Mémoire master : Génie de pétrochimique, UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM,2018

[5] https://fr.wikipedia.org/wiki/Adsorption,03/05/2025

[6] G. Wang, (2020), Adsorption isotherm model: classification, physical meaning, application and solving method, Elsevier, volume 258, https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127279

[7] M. Alaqarbeh, (2021), Phénomènes d'adsorption : définition, mécanismes et types d'adsorption, N13p43-51,http://dx.doi.org/10.48419/IMIST.PRSM/rhazes-v13.28283

[8] S. Sinha Ray, J.T. Orasugh, L.T. Temane, S.C. Motshekga, (2023), Graphene-Based Materials as Adsorbents for Wastewater Decontamination, CRC press, p 32

[9] Z. Daheb, M. Yaddadene, Étude de l'adsorption des composés phénoliques des billons d'oliviers sur l'argile locale, Mémoire de Master : Chimie environnementale, Université Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012

[10] A. Hamdoud, A. Salhi, Etude bibliographique sur l'adsorption de quelques colorants par des bio-adsorbant, mémoire de Master : Génie des Procédés de l'Environnement, Université KASDI-MERBAH Ouargla,2020

[11] A.H. Jagab,M.H. Isa,A. H. Birniwa,et al, (2025), Engineered Bio composites for Dye Adsorption, Elsevier Science, p35

[12] R. Calvet, (2003), Le sol propriétés et fonctions. Constitution, structure, phénomènes aux interfaces, Editions France Agricole, p292

[13] C. Gatumel, F. Espitalier, R. Calvet et al, (2024), sciences et Technologies des Poudres,2.0.11

[14] I. Bousnoubra, Contribution à l'élimination des colorants (vert de méthyle et violet de bromocrésol) par procédés photochimiques en phase homogène (séparée et mixte), en phase hétérogène en milieu

aqueux et par adsorption (vert de méthyle) sur ZnO, Thèse de doctorat : Chimie Analytique et Physique, Université des Frères Mentouri - Constantine 1,2017

[15] A.O. Dada, A.P. Olalekan, A.M. Olatunya, et al, (2012), Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn2+ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), ISSN: 2278-5736. Volume 3,

p 40-42

I.4 APERCU SUR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

I.4.1 Introduction

L'expérience et sa planification sont essentielles dans la démarche statistique. Les plans d'expériences ont été développés dans le contexte de l'agronomie au début du 20eme siècle, mais leurs racines remontent à des réflexions plus anciennes. La notion d'expérience s'oppose ainsi à celle d'observation ou d'enquête.

L'expérience permet de construire le savoir et d'apporter des réponses à des questions humaines. Le terme "expérience" vient du latin "experientia", qui signifie "essai" ou "tentative", et est lié au verbe "experiri", signifiant "faire l'essai de" **[1]**.

I.4.2 Définition d'un plan d'expérience

Un plan d'expérience constitue une stratégie de planification d'expériences scientifiques et industrielles, visant à obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique **[2]**.

La méthodologie des plans d'expériences (MPE) est une approche systématique utilisée pour planifier et réaliser des expériences scientifiques et industrielles. Elle vise à optimiser la collecte de données et à obtenir des conclusions fiables tout en minimisant le coût et le temps nécessaires.

La MPE permet d'établir des relations entre une variable d'intérêt (Y, la réponse) et plusieurs facteurs (Xi, les paramètres) en organisant les expériences de manière à maximiser l'information obtenue à partir d'un nombre réduit d'essais **[3]**.

Figure 1 *: description du système étudiée*

I.4.3 Types des plans d'expériences

Il existe différents types :

Tableau 2 : *Différents types des plans d'expériences* **[4]**

Plans de criblage	Plans de modélisation
Plans à un facteur à la fois	Plans factoriels complets
Plans factoriels fractionnaires	Plans non conventionnels
Plans sursaturés	Plans composites centré
Plans factoriels complets	Plans de Doehlert
/	Plans de Box-Behnken
/	Plans de Roquemore
/	Plans D-optimaux
/	Plans de mélange
	Plan de plaquette et Burmane

I.4.4 Le Principe des Plans d'Expériences

Le principe des plans d'expériences consiste à étudier certains points expérimentaux sélectionnés pour leur orthogonalité, plutôt que tous les points possibles. Cela implique de faire varier simultanément les niveaux d'un ou plusieurs facteurs, permettant ainsi de réduire le nombre d'expériences tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés. Cette approche facilite la détection des interactions entre les facteurs et leur optimisation par rapport à une réponse, tout en garantissant la fiabilité des résultats.

La démarche expérimentale se déroule en trois étapes :

1. Formalisation du Problème : Identification et définition de la problématique.
2. Choix de la Stratégie : Sélection d'un plan d'expériences, soit pour l'étude des facteurs, soit pour la modélisation des surfaces de réponse.
3. Analyse et Résultats : Réalisation d'analyses statistiques, mathématiques et graphiques, suivies de l'interprétation et de la validation des résultats **[5]**.

I.4.5 Terminologie

a) Réponse : Une réponse consiste à une quantification des performances du système étudié.

b) Facteurs : les paramètres que l'on fait varier au cours des essais et sensés influer sur la variation de la réponse (les variables que l'on désire étudier) **[6]**.

c) Domaine d'un facteur : Un facteur varie généralement entre deux bornes à savoir : la borne inférieure et la borne supérieur, dans les plans d'expériences, un facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure notée le plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure notée le plus souvent par +1), L'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, est appelé domaine d'un facteur ou bien domaine de variation **[6,7]**.

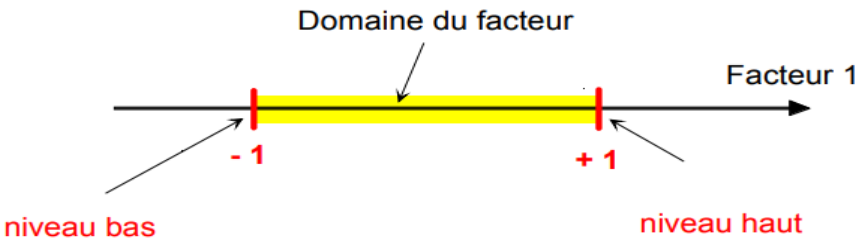


***Figure 2** : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.*

d) Domaine d'étude : Un seul facteur est représenté par un axe orienté, et s'il y a deux facteurs, le second est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Ce dernier est disposé orthogonalement au premier, la réunion des domaines de variations de chaque facteur définie le domaine d'étude **[8,9]**.

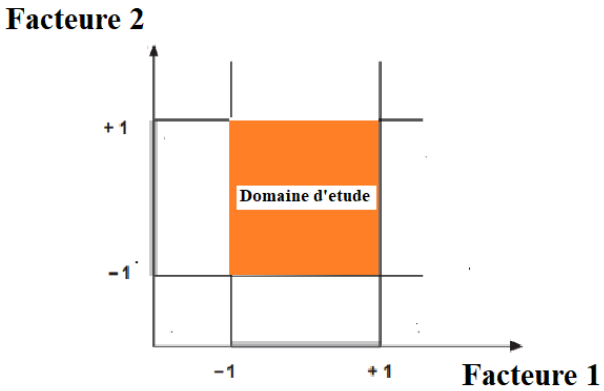


***Figure 3 :** Domaine d'étude*

e) Interaction : L'effet pour lequel l'influence apparente d'un facteur sur une variable de réponse dépend d'un ou de plusieurs facteurs. L'interaction indique une incohérence de l'effet principal d'un facteur sur la réponse selon le niveau d'un autre facteur **[8]**.

f) Matrice d'expérience : Une matrice d'expérience définit les essais à réaliser. Le terme essai est l'équivalent de point d'expérience lorsque l'on emploie la représentation en tableau des plans d'expérience. Plusieurs autres appellations existent pour désigner un essai : traitement, combinaison, expérience…etc. **[10]**.

I.4.6 Les plans des surfaces

Les plans de surface de réponse constituent un ensemble de techniques de planification d'expériences visant à mieux comprendre et optimiser des réponses. Cette méthodologie est fréquemment utilisée pour développer des modèles après avoir identifié les facteurs les plus influents sur la réponse étudiée. Contrairement à l'équation d'un plan factoriel, l'équation décrivant une surface de réponse inclut des termes quadratiques, ce qui permet de modéliser une courbure dans la réponse. Il existe deux principaux types de plans de surface : le plan de Box-Behnken et le plan composite centré **[11]**.

I.4.6.1 Plan de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : −1, 0 et +1. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre d'étude des k premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter de nouveaux sans perdre les résultats des essais déjà effectués **[12].**

a) Propriétés Box-Behnken

Les plans de Box-Behnken présentent plusieurs caractéristiques importantes :

1. Niveaux des facteurs : Ils nécessitent trois niveaux pour chaque facteur, soit -1, 0, et +1, afin d'assurer l'orthogonalité.
2. Propriété de séquentialité : Ces plans permettent une analyse séquentielle des effets.
3. Quasi-orthogonalité : Ils peuvent respecter un critère de presque orthogonalité, notamment en ajoutant des points centraux (quatre pour trois facteurs et douze pour quatre facteurs).

4. Erreurs de prédiction : Les erreurs de prédiction sur les réponses calculées sont généralement inférieures aux erreurs expérimentales **[13]**.

b) Avantages de la conception de la box-Behnken

- Réduit le nombre d'expériences nécessaires par rapport aux plans factoriels complets.
- Efficace pour modéliser des relations complexes entre facteurs.

c) Inconvénients de la conception de la box-Behnken

- Ne peut pas être utilisé pour des plans avec des facteurs ayant des niveaux discrets.
- Moins efficace si les interactions entre les facteurs sont très complexes **[14]**.

I.4.6.2 Le plan composite centre

Le plan composite centré (PCC) est le type de plan de surface de réponse le plus couramment utilisé, adapté à une étude séquentielle **[15].** Dans la première phase, un plan factoriel complet ou fractionnaire est réalisé, complété par des points centraux pour valider le modèle (termes linéaires et interactions). Si les tests de validation montrent que la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement équivalente à la réponse calculée, l'étude est généralement considérée comme terminée. En revanche, si les résultats sont négatifs, des essais supplémentaires sont menés pour développer un modèle du second degré. Ces essais supplémentaires incluent des points d'expérimentation situés sur les axes de coordonnées, appelés points en étoile, ainsi que de nouveaux points centraux **[16].** Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés points en étoile.

Les plans composites se composent donc de trois éléments **[11]** :

- **Le plan factoriel** : il s'agit d'un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux pour chaque facteur, avec des points expérimentaux aux sommets du domaine d'étude.
- **Le plan en étoile** : les points de ce plan sont situés sur les axes et se trouvent généralement à la même distance du centre du domaine d'étude.
- **Les points centraux** : des points expérimentaux au centre du domaine d'étude sont toujours inclus, tant dans les plans factoriels que dans les plans en étoile.

a) Avantages du PCC

- **Efficacité** : Permet d'obtenir des informations précieuses avec un nombre réduit d'expériences, ce qui est économiquement avantageux.

- **Estimation de la courbure** : Grâce aux points axiaux, le PCC permet d'estimer les effets non linéaires, ce qui est essentiel pour des modèles complexes.
- **Flexibilité** : Peut être adapté à différents types de problèmes expérimentaux, ce qui en fait un outil polyvalent en recherche et développement **[17,18]**.

b) Inconvénients du PPC

- **Complexité** : La mise en place d'un PCC peut être plus complexe que celle de plans expérimentaux plus simples, nécessitant une bonne compréhension des interactions entre les facteurs.
- **Limites de validité** : Les points axiaux peuvent parfois se situer en dehors des limites pratiques des facteurs, ce qui nécessite des ajustements **[17,19]**.

I.4.7 La RSM pour l'optimisation en ingénierie

Une fois la modélisation achevée, il est essentiel d'optimiser le problème étudié. Plusieurs méthodes d'optimisation peuvent être utilisées pour traiter simultanément les différentes réponses générées par la méthode des surfaces de réponses.

I.4.7.1 Méthode graphique

La première approche consiste en une méthode graphique. Cela implique de tracer des courbes d'iso réponses pour chaque critère en fonction des variables, puis de colorier les zones pertinentes selon les objectifs définis. En superposant ces graphiques, on peut identifier les zones de compromis. Cependant, bien que cette méthode soit attrayante pour des cas simples avec 2 ou 3 variables, elle devient rapidement complexe pour des problèmes plus élaborés, car l'utilisateur doit gérer un grand nombre de graphiques pour déterminer le meilleur compromis **[20].**

I.4.7.2 Méthodes numérique

- **Le quadrillage**

Cette méthode numérique offre l'avantage d'une conception simple et d'une recherche systématique. Pour l'appliquer, il suffit de diviser la zone expérimentale en un quadrillage et de calculer les valeurs des différentes réponses à chaque nœud. Cela permet d'obtenir plusieurs points avec les valeurs correspondantes pour tous les critères. Cependant, le principal inconvénient réside dans la difficulté de concilier précision élevée et temps de calcul acceptable : un maillage trop fin entraîne un temps de calcul prolongé, tandis qu'un maillage trop large risque de négliger des zones de solutions potentiellement intéressantes **[20]**.

- **Fonction de désirabilité**

L'approche de la fonction de désirabilité est l'une des méthodes les plus couramment utilisées dans l'industrie pour optimiser les problèmes à multiples réponses. Le principe fondamental est que la qualité d'un produit avec plusieurs caractéristiques est inacceptable si l'une de ces caractéristiques se situe en dehors des limites souhaitées **[20]**. Cette méthode permet de combiner les valeurs de plusieurs propriétés en une mesure quantitative qui reflète la qualité globale du compromit**.** Harrington **[21]** a été le premier à proposer un schéma d'optimisation basé sur la fonction de désirabilité, qui se décline comme suit et est illustré à la (**Figure 4**) :

1. Stratégie expérimentale
2. Estimation d'un modèle mathématique pour chaque réponse
3. Transformation des réponses pour exprimer les objectifs
4. Calcul de la désirabilité globale
5. Calcul la désirabilité pondérée

Algorithme d'optimisation employant la fonction de désirabilité

1. Stratégie expérimentale
2. Modélisation mathématique de chaque réponse

$$Y_j = f_j\,(x_1, x_2, \ldots\ldots, x_k)$$

3. Transformation de chaque modèle en fonction des objectifs de désirabilité Pour N réponses Y_j à optimiser Définir à chaque point du plan d'expérimentation pour chaque réponse Les fonctions élémentaires de désirabilité (di). di €[0, 1]

$$di = \frac{Yi - \text{Yintolerable}}{Yideale - Y\ intolerable}$$

$$Les\ fonctions\ de\ désirabilité\ finale\ D\ fonction$$

$$D = \{\prod_{i=1}^{m} di\}^{1/m}$$

4. Définition d'une fonction de désirabilité caractérisant le compromis global $D = g(d_1, d_2, \ldots\ldots d_m)$

Figure 4 : Algorithme d'optimisation multi objectif employant La fonction de désirabilité**.**

Dans cet algorithme, chaque transformation direpresente un pourcentage de satisfaction basé sur la réponse calculée par le modèle par rapport aux objectifs fixés pour cette réponse. De la même manière, la fonction de désirabilité évalue un pourcentage de satisfaction pour le compromis global. Si une valeur pour un critère est jugée inacceptable, la fonction de désirabilité globale devient nulle, entraînant le rejet du compromis. Grâce à ces transformations, il est possible de calculer la fonction de désirabilité globale à chaque point du domaine. Cette méthode constitue une approche efficace pour explorer des fonctions variées et identifier la solution optimale **[20].**

[1] J. DROESBEKE, J. FINE, G. SAPORTA, (1997), PLANS D'EXPÉRIENCES Applications à l'entreprise, édition Technip, p 1- 14

[2] F. REZKA, K. BOUKHALLAT, Utilisation le plan d'expérience de Box-Behnken Pour optimiser les différents facteurs influençant Sur le séchage de la pomme de terre, Mémoire de master : Génie chimique, Université KASDI-MERBAH- Ouargla,2021

[3] S. VIVIER, Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et Application aux dispositifs électrotechniques modélisés par éléments finis, Thèse dedoctorat : Génie Electrique, UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE,2002

[4] J. Goupy, (1999), Plans d'expériences pour surfaces de réponse. Edition : DUNOD. Paris : 13-15

[5] L. Lebssisse, S. Aichaoui, Modélisation d'expérience et étude du phénomène d'adsorption des métaux lourds par l'utilisation d'un adsorbant à base de la biomasse, mémoire de master : Génie Pétrochimique, UNIVERSITE KASDI-MERBAH -OUARGLA,2022

[6] P. Dagnelie,(2008), Le plan d'expérience évolue. Revue Modulad, 13 (38).

[7] J. GOUPY, (2006), Les plans d'expériences, Revue MODULAD, N34, p76

[8] A. Khedda, K. Maziri, Etude de la cinétique et isotherme d'adsorption de bleu de méthylène sur les nanotubes d'halloysites, Mémoire de master : Chimie Pharmaceutique, UNIVERSITE DJILALI BOUNAAMA - KHEMIS MILIANA,2019

[9] S.N. Gummadi, K.B. Ganesh, D. Santhosh, (2009), Enhanced degradation of caffeine by immobilized cells of Pseudomonas sp. in agar-agar matrix using statistical approach. Biochem.Eng. J. 44, 136-141

[10] T. Silou, M. Malanda, L. Loubaki, Optimisation de l'extraction de l'huile essentielle de Cymbopogon citratus grâce à un plan factoriel complet 23. Journal of Food engineering 2004, 65 (2), p 219-223.

[11] S.A. THAMEUR, Optimisation de la dépollution de la matière organique par la méthode de plan d'expériences, Mémoire de master : Génie du raffinage, UNIVERSITE KASDI MERBAH - OUARGLA,2019

[12] L. LAOUAR, Traitement mécanique de surface par brunissage des aciers XC48 et

XC18-Optimisation et caractérisation, Thèse de doctorat : Génie Mécanique, Université BADJI MOKHTAR -ANNABA, 2007

[13] M. KARA, N. CHAOUCHE, Influence des paramètres opératoires sur la cristallisation de l'acide salicylique Plan Box Behnken, Mémoire de master : Génie chimique, UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR – ANNABA,2023

[14] J. Lawson, (2010), Design and Analysis of Experiments with SAS, Taylor & Francis, p 388

[15] F. Rabier, Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire, Thèse de doctorat : Génie Mécanique : Toulouse, INP ,2007

[16] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux Plans D'expériences, 3rd Ed. Dunod, Paris, 2006.336p. ISBN 2100497448

[17]https://support.minitab.com/fr-fr/minitab/help-and-how-to/statistical-modeling/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/)

[18] Central Composite Design (CCD) (https://help.altair.com/hwdesktop/hst/topics/design_exploration/method_central_composite_design_r.htm)

[19] Plan composite centré - Les-mathematiques.net

(Https://les-mathematiques.net/vanilla/discussion/1495588/plan-composite-centre)

[20] E. MPIGA, nouvelle approche hybride d'optimisation multi objective basée sur la méthode des surfaces de réponse et le système de colonies de fourmis, mémoire maîtrise : génie de la production automatisée, ECOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE UNIVERSITÉ DU QUÉBEC, CANADA,2008

[21]Harrington E.C. Jr (1965). The Desirability Function. Industrial Quality Contr-ol.

Chapitre II :Partie Expérimentale

II.1 INTRODUCTION

Ce chapitre se concentre sur les expériences menées et les méthodes d'analyse utilisées. Nous avons synthétisé un matériau hybride magnétique à partir de la bentonite sodique modifiée avec du bromure de dodecyltriméthylammonium ($DTMA^+ Br^-$). Par ailleurs, nous avons évalué son efficacité pour éliminer simultanément deux colorants anioniques le rouge Congo et le vert naphtol B.

Nous avons également étudié l'optimisation des paramètres physico-chimiques à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences utilisant le plan composite central (PCC). Cette approche a permis d'identifier les conditions optimales pour maximiser l'adsorption des deux colorants en système binaire et d'analyser l'impact des différentes variables sur le processus de traitement.

II .2 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

II .2.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les informations sont résumées ci-dessous.

Tableau 1 : les informations des réactifs utilisent

II .2.2 Appareils et instrument utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Vert Naphtol B	$C_{30}H_{15}FeN_3Na_3O_{15}S_3$	Biochem	100
Rouge Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	Biochem	
Bentonite	_	ENOF	100
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-deHaen	100
Bromure de dodecyltriméthylammonium	$C_{15}H_{34}BrN$	Biochem	98
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-deHaen	35
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Riedel-deHaen	100
Chlorure ferrique Hexahydraté	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	Biochem	100
Sulfate de fer (II) heptahydraté	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Boichem	100
Solution aqueuse ammoniac	NH_4OH	Biochem	25

Le tableau ci-dessous représente les appareils et instruments utilisés au cours de notre travail.

Tableau 2 : Les appareils utilisés

Appareils	Modèle	Objectif
Spectrophotomètre UV-Visible	Shimadzu UV mini-1240	Analyser les échantillons en mesurant l'absorbance ou la transmittance des rayons UV et visibles.
Agitateur magnétique	ARE (Heating Magnetic Stirrer)	Mélanger les liquides de manière homogène en utilisant un mélangeur magnétique, avec chauffage
Balance électronique	DENVER INSTRUMENT	Mesurer le poids avec une grande précision des objets ou des échantillons.
pH-mètre	TYPE HANNA HI 83141	Mesurer le pH des solutions pour déterminer leur nature (acide, basique ou neutre).
Centrifugeuse	HETTICH ZENTRIFUGEN EBA 20	Séparer les composants des liquides en fonction de leur densité par rotation rapide.
Etuve	MEMERT	Elle est utilisée pour éliminer l'humidité des échantillons et des matériaux.

II.3 PREPARATION DES ECHANTILLONS ARGILEUX

L'échantillon de bentonite naturelle (Na-Bt) a été fourni par une entreprise locale ENOF (Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux) . Il a été obtenu par traitement industriel avec du carbonate de sodium d'une argile naturelle provenant des champs de Hammam Boughrara-Maghnia, en Algérie.

La composition minéralogique d'environ 80 % en poids de montmorillonite, 10 % de quartz, 3,0 % de cristobalite et moins de 1 % de beidellite. Sa composition chimique était la suivante : 65,2 % SiO_2, 17,25 % Al_2O_3, 2,10 % Fe_2O_3, 3,10 % MgO, 0,60 % K_2O, 1,20 % CaO, 0,20 % TiO_2, 2,15 % Na_2O, 8,20 % de perte au feu à 950 °C. Les résultats confirment que la bentonite se compose essentiellement de montmorillonite, puisque le rapport SiO_2/Al_2O_3 est égal à 3,77 et appartient à la famille des phyllosilicates. La capacité d'échange cationique est 80 meq/100g d'argile avec une surface spécifique de 27 m^2/g **[1]**.

II.3.1 Préparation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium (DTMA)

Pour obtenir l'échantillon argileux intercalé, nous avons suivi la procédure de synthèse suivante :

1. Ajouter 10 g de bentonite sodique (Na-Bt) dans 500 mL d'eau distillée, puis agiter pendant une heure.
2. Dissoudre une quantité stœchiométrique de $DTMA^+Br^-$, équivalente à 100 % de la capacité d'échange cationique de Na-Bt, dans de l'eau distillée.
3. Ajouter goutte à goutte la solution de $DTMA^+Br^-$ à la suspension avec un agitateur magnétique pendant 24 heures à température ambiante (20 °C).
4. Après agitation, récupérer l'échantillon argileux modifié par centrifugation, puis le laver plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à obtenir un test négatif pour les ions bromures avec $AgNO_3$.
5. Sécher le matériau à 80 °C en etuve pendant 48 heures.

Ce matériau est désigné sous le nom de bentonite intercalée (DTMA-Bt).

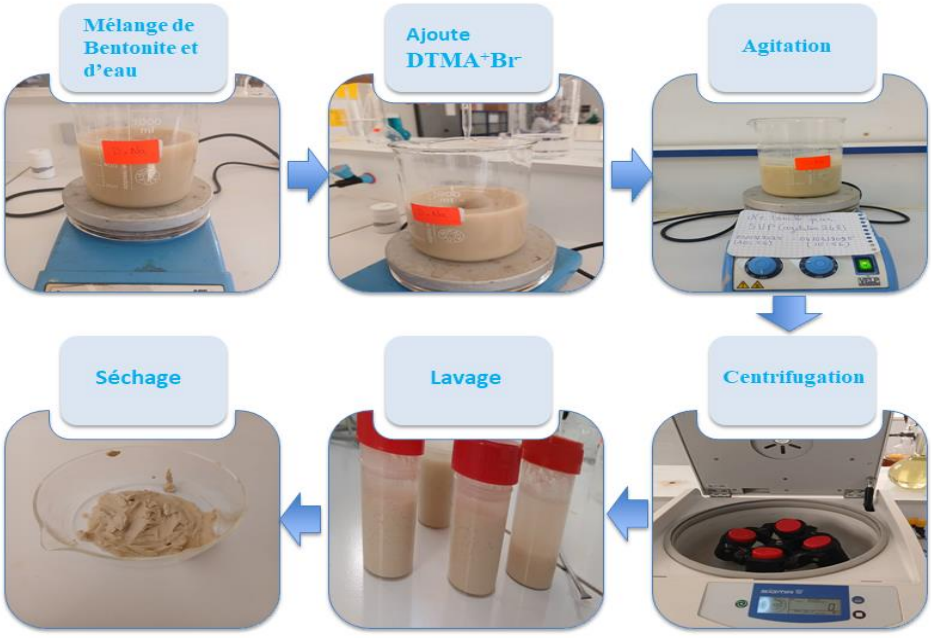


Figure 1 *: Schémas photographique de préparation de la bentonite modifiée*

II.3.2 Préparation d'un matériau argileux modifié par nano-oxyde de fer magnétique

La modification de l'organo-bentonite par les nanoparticules magnétiques se fait selon le procédé de co-précipitation :

1. **Dissolution des sels de fer** : Dans un ballon bicol, dissoudre 8,12 g de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (15 mmol) et 4,06 g de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (7,3 mmol) dans 300 mL d'eau distillée chauffée à 70 °C.
2. **Ajout de l'organo-bentonite** : Incorporer 2,6 g d'organo-bentonite (DTMA-Bt) à cette solution.
3. **Précipitation des oxydes de fer** : Ajouter goutte à goutte une solution de NH_4OH (100 mL, 5 mol/L) pour ajuster le pH entre 10 et 11, favorisant ainsi la précipitation des oxydes de fer. Maintenir l'agitation à 70-80 °C pendant 2 heures.
4. **Lavage et séparation** : Après refroidissement, laver les nanoparticules de fer plusieurs fois avec de l'eau distillée. Séparer les particules par un champ magnétique à l'aide d'un aimant.
5. **Séchage**: Sécher le matériau obtenu dans une étuve à 110 °C. Ce produit est désigné sous le nom de Fe_3O_4-DTMA-Bt

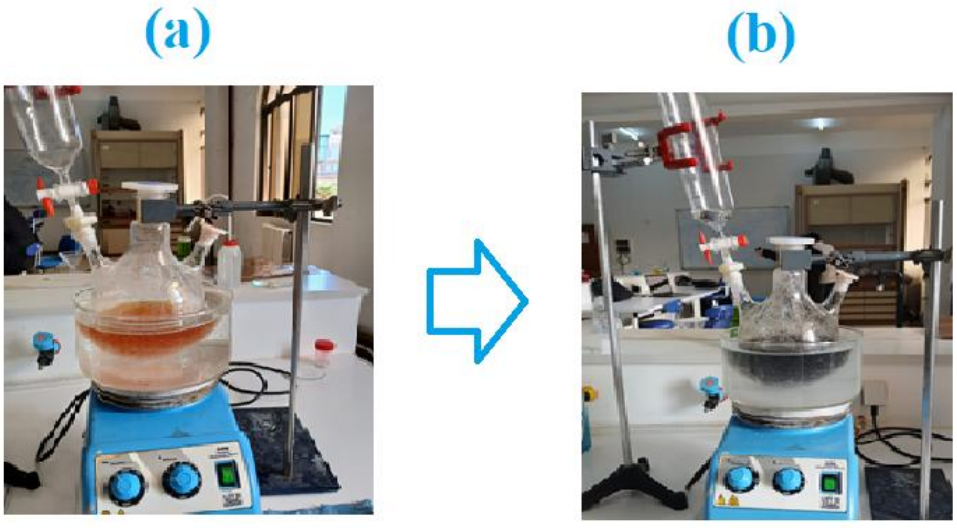


Figure 2 : *synthèse de matériau magnétique Fe_3O_4-DTMA-Bt*

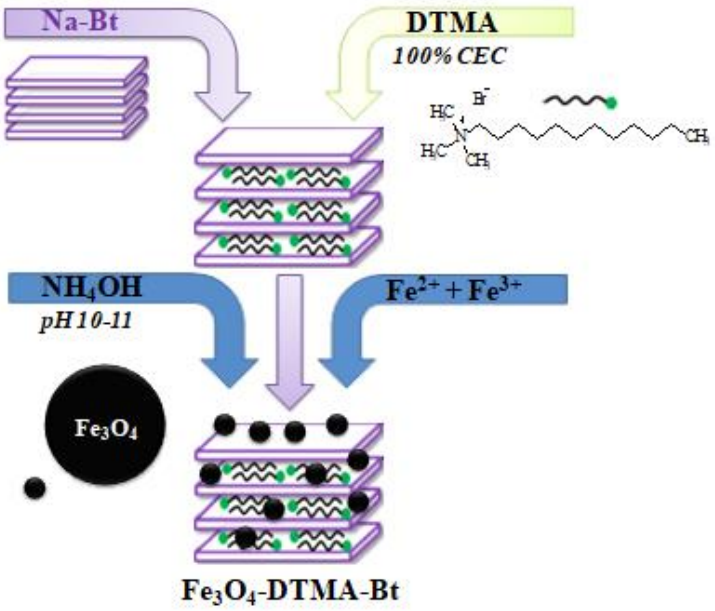


Figure 3 : *Schéma simplifié de la méthode de synthèse de matériau magnétique.*

II.4 CARACTERISATIONS

II.4.1 Caractérisation par Spectroscopie Infra-Rouge (IR)

Cette technique analytique est utilisée pour explorer la composition chimique en mesurant l'absorption des rayons infrarouges. Chaque matériau absorbe un spectre particulier d'infrarouge selon les liaisons chimiques présentes. Elle permet d'identifier les groupes fonctionnels tels que -OH, -NH, -C=O, C-H…etc dans le matériau hybride. De plus, elle peut montrer des transformations dans le spectre avant et après l'adsorption des colorants, indiquant la formation de nouvelles liaisons ou la rupture de liaisons existantes.

Les échantillons argileux (Na-Bt, DTMA-Bt et Fe_3O_4-DTMA-Bt) ont été analysés à l'état solide sous forme de pastille fine.

II.5 OPTIMISATION DE L'ELIMINATION SIMULTANE DES DEUX COLORANTS (CR & VNB) PAR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

II.5.1 Expérience d'adsorption en mode batch

Le procédé d'adsorption en mode batch 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 d'un mélange des colorants (RC & VNB) et une masse bien déterminée de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre. La séparation des deux phases ce 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'absorbance de la solution du surnageant a été mesurée à l'aide du spectrophotomètre UV/visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon.

II.5.2 Procédures de dosage

II.5.2.1 Spectroscopie UV-visible

- **Spectroscopie absorption UV-Visible**

La spectroscopie d'absorption UV-Visible nous a permis d'avoir des informations sur la concentration des différents composants dans une solution donnée. L'applicabilité de cette technique est conditionnée par le fait que la longueur d'onde des composants à quantifier doit se situer dans le domaine spectral en question.

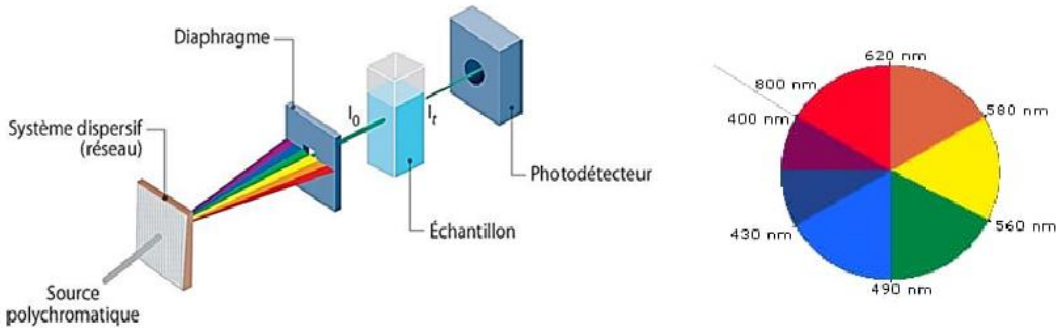


Figure 4 : *Représentation du fonctionnement du spectromètre et Domaine spectral du visible* **[2]**

Une source de lumière blanche émet un rayon lumineux qui passe dans un monochromateur puis se subdivise en deux faisceaux: le premier traverse l'échantillon contenu dans une cuve de largeur l et le second traverse la cuve de référence contenant le solvant qui est généralement de l'eau distillée. Une partie de ce rayonnement est absorbée et l'autre est transmise. L'absorbance est calculée grâce à l'équation :

$$\mathbf{A} = -log\frac{I}{I_0} \qquad \textbf{(1)}$$

Nous déduisons la concentration de l'élément à doser à partir de la loi de Beer-Lambert de l'équation :

$$\mathbf{A = \varepsilon l c} \qquad \mathbf{(2)}$$

Avec :

A : l'absorbance

ε : le coefficient d'extinction molaire en $m^3.mol^{-1}.cm^{-1}$

l : la largeur de la cuve en centimètre et c la concentration de l'élément concerné en mol/L.

II.5.2.2 Méthode d'analyse des colorants par UV-visible

Dans la première partie de cette étude, la détermination des concentrations des colorants restants (RC et VNB), à la fois dans des solutions de mélange simples et binaires, a été prise en compte.

Une solution aqueuse de colorant a été obtenue en dissolvant le colorant dans de l'eau distillée à une concentration donnée. Pour déterminer la concentration de colorant, une courbe d'étalonnage a d'abord été établie à partir d'une série de solutions de colorant de concentration prédéterminée. L'absorbance maximale du colorant a été confirmée en balayant la solution aqueuse de colorant sur la gamme spectrale de 350 à 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis. (SHIMADZU UV-1240). L'absorbance de ces échantillons étalons a ensuite été mesurée à la longueur d'onde maximale correspondante. Une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration de colorant a été obtenue, appelée courbe d'étalonnage. Dans les expériences d'adsorption, la concentration de colorant peut être déterminée en suivant l'équation et la constante obtenues à partir de la courbe d'étalonnage.

Dans un système d'adsorption binaire de colorant, le calcul de la concentration d'un colorant doit tenir compte de l'interférence d'un autre colorant en raison du chevauchement probable de leurs absorbances.

Dans un système binaire avec les composants A et B, la mesure est effectuée aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 respectivement, ce qui donne les absorbances de A_1 et A_2. La concentration de colorant du composant concerné peut être déterminée par les équations suivantes **[3]**:

$$C_A = \frac{k_{B2}A_1 - k_{B1}A_2}{k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1}} \quad \textbf{(3)}$$

$$C_B = \frac{k_{A1}A_2 - k_{A2}A_1}{k_{A1}k_{B2} - k_{A2}k_{B1}} \quad \textbf{(4)}$$

Où k_{A1}, k_{B1}, k_{A2} et k_{B2} sont les constantes d'étalonnage pour les composants A et B aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2, respectivement.

II.5.3 Etude paramétrique d'adsorption

Avant d'entamé la partie des plans d'expériences, nous avons examiné différents paramètres pour déterminer les conditions optimales de sorption du colorant par le matériau magnétique. Ces paramètres incluent le temps d'agitation, la quantité de matériau solide et le pH initial de la phase aqueuse.

a) Effet de pH initial de la solution

Les expériences des réactions sont suivies à température ambiante (20°C). Une masse de 0,0125g d'adsorbant et d'une concentration initial constante des colorants à système binaire ($C_{0,RC}$ = 10 mg/L , $C_{0,VNB}$ = 10 mg/L) à des pHi variables compris entre 2 et 10, , sous agitation pendant 2h. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).

b) Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat

Les cinétiques des réactions sont suivies à température ambiante (20°C) et pH 4 de la solution aqueuse. Une masse constante de 0.0125g du matériau (Fe_3O_4-DTMA-Bt) et des solutions de colorant (à systèmes uniques et binaires) à des concentrations initiales bien déterminées ont été mise en contact. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

c) Effet de la masse d'adsorbant

Les expériences des réactions sont suivies à 20°C et pH 4 pour une concentration initiale constante des deux colorants et pour des masses variables de matériau compris entre 0,0025 et 0,0125 g. Le temps d'agitation a été fixé à 120 min (temps d'équilibre).

II.5.4 Préparation du plan d'expérience

II.5.4.1 Objectif

L'objectif de cette étude est d'optimiser les conditions d'adsorption des colorants (RC & VNB) en utilisant un plan central composite (PCC). Ce plan permet d'évaluer l'influence des différents paramètres sur le processus d'adsorption et d'identifier les conditions optimales pour maximiser l'efficacité de l'adsorption des colorants.

II.5.4.2 Détermination des facteurs et du domaine d'étude

Dans cette étude, quatre paramètres d'adsorption ont été examinés : le pH (X1), la masse de l'adsorbant (X2), la concentration initiale du colorant Rouge Congo (X3), la concentration initiale du colorant Vert Naphtol B (X4). Le PCC utilisé dans cette méthodologie comporte trois groupes de points de conception: des points de conception factoriels à deux niveaux pour évaluer les effets principaux, des points axiaux ou en étoile pour explorer les interactions entre les facteurs, et des points centraux pour estimer l'erreur expérimentale et la reproductibilité. Les variables ont été étudiées à cinq niveaux codés : -α pour le niveau le plus bas, -1 pour le niveau bas, 0 pour le niveau central, 1 pour le niveau haut et + α pour le niveau le plus haut. Ces niveaux ont été choisis sur la base de la littérature existante et des résultats de nos expériences préliminaires, permettant ainsi une exploration complète du domaine d'étude.

L'équation suivante peut être utilisée pour calculer le nombre d'expériences empiriques essentielles :

$$\mathbf{N = 2^k + 2k + N_0} \qquad \textbf{(5)}$$

Dans lequel le nombre des paramètres étudiés est représentée par k, les points factoriels par 2^k, les points axiaux par 2k et No représente les répliques des points centraux. Dans cette recherche, la PCC a été appliquée et comportait 4 paramètres et 6 points centraux. La valeur de 2,0 a été choisie pour α dans le plan. Un nombre de 30 expériences doivent être réalisé.

Ces facteurs ainsi que leurs valeurs sont résumés dans le tableau 03

Tableau 3 : *Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation*

Paramètres	Code	Niveau				
		- α	-1	0	+1	+α
pH	X1	2	4	6	8	10
m (g)	X2	0,0025	0,005	0,0075	0,01	0,0125
$C_{0,RC}$ (mg/L)	X3	5	10	15	20	25
$C_{0,VNB}$ (mg/L)	X4	5	10	15	20	25

II.5.4.3 Réponses

Les rendements d'élimination des colorants (R_{RC} et R_{VNB}) ont été choisi comme variables à modéliser. Un modèle polynomial de second ordre a été ajusté aux résultats expérimentaux pour établir la relation mathématique entre les paramètres indépendants et les réponses dépendantes. La relation entre la réponse et les paramètres a été formulée comme suit :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^{n} \beta_{ij} X_i X_j \quad \textbf{(6)}$$

Dans cette équation, Y est la réponse attendue, qui correspond au pourcentage d'élimination, Xi représente les paramètres indépendants. β_0 est la constante du modèle et β_i est le coefficient linéaire. β_{ii} est le coefficient quadratique et βij indique le coefficient d'interaction.

Les coefficients qui figurent dans cette équation sont déterminés à partir des résultats expérimentaux.

Le tableau suivant (**Tableau4**) représente une matrice de 30 expériences dans des conditions différents a réalisé.

Tableau 4 *: Matrice de PCC de l'adsorption des colorants par Le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt.*

N°	Paramètres			
	pH	m	$C_{0,\ RC}$ (mg/L)	$C_{0,\ VNB}$ (mg/L)
1	8	0,005	10	20
2	4	0,005	20	20
3	6	0,0075	25	15
4	8	0,01	10	20
5	8	0,01	20	20
6	6	0,0025	15	15
7	4	0,005	20	10
8	4	0,01	20	20
9	4	0,01	20	10
10	6	0,0075	15	5
11	4	0,005	10	20
12	6	0,0075	15	15
13	8	0,005	20	10
14	4	0,01	10	10
15	6	0,0075	15	15
16	6	0,0075	15	25
17	4	0,005	10	10
18	10	0,0075	15	15
19	8	0,005	10	10
20	6	0,0075	15	15
21	8	0,005	20	20
22	6	0,0075	15	15
23	2	0,0075	15	15
24	6	0,0075	5	15
25	8	0,01	10	10
26	6	0,0125	15	15
27	4	0,01	10	20
28	6	0,0075	15	15
29	6	0,0075	15	15
30	8	0,01	20	10

II.5.4.4 Analyse statistique

Le logiciel Design expert 13 a été utilisé pour générer les plans expérimentaux, les analyses statistiques et les modèles de régression. L'adéquation des modèles développés a été testée par le coefficient de détermination (R^2) et sa signification statistique a été vérifiée par un test F de Fisher. Le niveau de signification a été donné comme valeurs de la probabilité (Valeur-P) < 0,05.

II.6 EVALUATION

II.6.1 Efficacité d'adsorption

L'efficacité du procédé d'élimination des colorants en système seul et binaire est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption à l'équilibre q_e (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$\mathbf{R}\,(\%) = \left(\mathbf{1} - \frac{\mathbf{C_e}}{\mathbf{C_0}}\right)\mathbf{100} \qquad \textbf{(7)}$$

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

$$\mathbf{q_e} = (\mathbf{C_0} - \mathbf{C_e})\frac{\mathbf{V}}{\mathbf{m}} \qquad \textbf{(8)}$$

Où

q_e: La quantité fixée de colorant (à l'équilibre) en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_e : sont respectivement les concentrations initiale et à l'équilibre (finale) (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

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

De plus, le facteur de séparation (α_2^1) du colorant 1 sur le colorant 2 a été calculé afin d'évaluer la sélectivité de l'adsorbant Fe_3O_4-DTMA-Bt pour l'adsorption simultané des colorants anioniques dans les mélanges. α et K_d peuvent être exprimés selon les équations **(9)** et **(10)**, respectivement,

$$\boldsymbol{\alpha_2^1} = \frac{\mathbf{K_{d1}}}{\mathbf{K_{d2}}} \qquad \textbf{(9)}$$

$$\mathbf{K_d} = \frac{\mathbf{q_e}}{\mathbf{C_e}} \qquad \textbf{(10)}$$

Où K_{d1} est le coefficient de partage du colorant 1 et K_{d2} est celui du colorant 2. Pour un adsorbant, une valeur de α supérieure à 1 indique la sélectivité de l'adsorbant pour le colorant 1**[4].**

[1] A. Mansri, K. Benabadji, J. Desbrieres, J. François, Chromium removal using modified poly (4-vinylpyridinium) bentonite salts, Desalination 245 (2009) 95.

[2] I. Chebhi, A. Batli, Elimination du Rouge Congo par le procédé photo Fenton, mémoire de master : Chimie des matériaux, UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI – BORDJ,2023

[3] Y. Li, J. Tang, Y. Liu, Z. Xiao, Y.-F. Zhang, Concentration-driven selective adsorption of Congo red in binary dyes solution using polyacrolein: Experiments, characterization and mechanism studies, Journal of Molecular Liquids 335 (2021) 116230.

[4] M. Nagpal, R. Kakkar, Selective adsorption and separation of toxic cationic dyes using hierarchically porous SDBS modified vaterite microspheres (Hr-SMV), Journal of Physics and Chemistry of Solids 146 (2020) 109598.

Chapitre III : Résultats & discussions

III.1 INTRODUCTION

L'objectif de cette phase de notre étude est l'optimisation des paramètres d'élimination simultanée des colorants anioniques(RC & VNB) en milieux aqueux par le matériau magnétique synthétisé Fe_3O_4-DTMA-Bt.

Les effets des paramètres opérationnels, tels que le pH,la masse de l'adsorbant, la concentration initiale du colorant et le temps de contact, ont été étudiés afin d'évaluer le pourcentage d'élimination (R %) des colorants par le matériau magnétique dans les systèmes binaires.Un plan composite central est utilisé comme approche méthodologique de surface de réponse pour trouver des facteurs d'adsorption efficaces, conduisant à des conditions optimales pour une élimination maximale du colorant des solutions aqueuses par le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt.

III.2 CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX PAR INFRA ROUGE

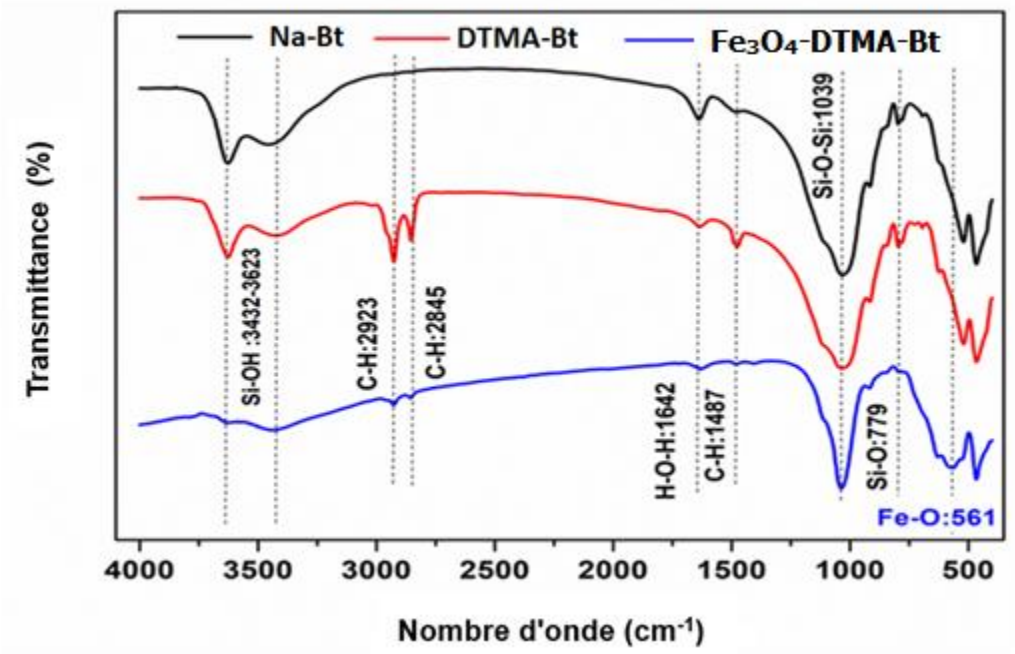


Figure 1 : *Spectre FT-IR des différents matériaux argileux*

Tableau1 : *Bandes caractéristiques d'absorption FTIR*

Attribution	Na-Bt cm^{-1}	DTMA-Bt cm^{-1}	Fe_3O_4-DTMA-Bt cm^{-1}
Si-OH	3623	3623	-
C-H(symétrique)	2923	2923	-
C-H (non-symétrique)	2845	2845	-
H-O-H	1642	1642	1642
C-H(flexion)	-	1487	-
Si-O-Si	1039	1039	1039
Si-O	779	779	-
Fe-O	-	-	561

La Figure 1 montre les spectres FT-IR de Na-Bt, DTMA-Bt et Fe_3O_4-DTMA-Bt. Les spectres infrarouges des échantillons ont montré que les formes des pics étaient très similaires, indiquant que la structure de l'argile n'était pas détruite après modification. Les bandes et les vibrations dans le spectre FT-IR de l'argile Na-Bt peuvent être résuméescomme suit selon le **Tableau1**:les bandes 3623 cm^{-1} et 3432 cm^{-1} correspondent aux fréquences d'étirement des groupes Si–OH et de l'eau physiquement adsorbée, respectivement **[1]** ; 1642 cm^{-1} à la mode de flexion des liaisons H–O–H ; la large bande située autour de 1039 cm^{-1} aux vibrations d'étirement des siloxanes**[2, 3]**. Le pic caractéristique de Fe_3O_4-DTMA-Btà environ 561 cm^{-1} a été attribué à la vibration d'étirement du groupe Fe-O, qui était due à la formation de nanoparticules de Fe_xO_y**[4]**. Les bandes apparaissant à 2845 et 2923 cm^{-1} sont attribuées à la fréquence d'étirement des liaisons C–H des groupes éthylène dans le DTMA, ce qui suggère que le DTMA a été introduit avec succès sur la bentonite magnétique.

III.3 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ADSORPTION PAR LA METHODOLOGIE DE PLANS D'EXPERIENCE

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption de deux colorants (RC & VNB) en système binaire par le matériau magnétique préparé. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement:

- Détermination de λ_{max}de chaque colorant et établissement des courbes d'étalonnages.
- Effet des paramètres physico-chimiques tel que le temps de contact, le pH initial, la masse d'adsorbantet la concentration initiale des colorants sur l'efficacité d'élimination.
- Optimisation des paramètres d'adsorption par la méthodologie du plan d'expériences.

III.3.1 Détermination de λ_{max} des deux colorants et établissement des courbes d'étalonnages

III.3.1.1Détermination de λ_{max}de chaque colorant

La Figure 2 ci-dessous présente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Cette figure nous montre que les bandes d'absorptions maximales (λ_{max}) des colorant RC et VNB sont respectivement 498 et 715 nm.

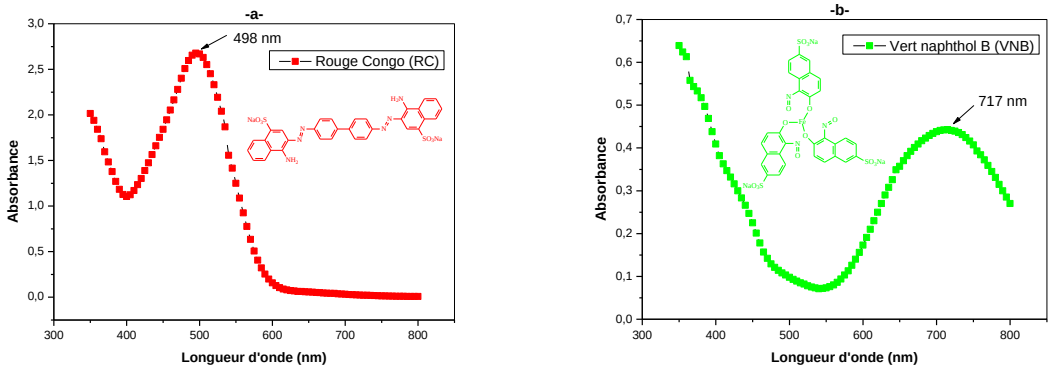


Figure 2 : *Spectres UV-visible avec structure chimique de (a) Rouge Congo, (b) Vert naphtol B*

La **Figure 3** nous présente Spectres UV-visible des colorants RC et VNB en système unique ainsi le spectre combiné des deux colorants en solution binaire.

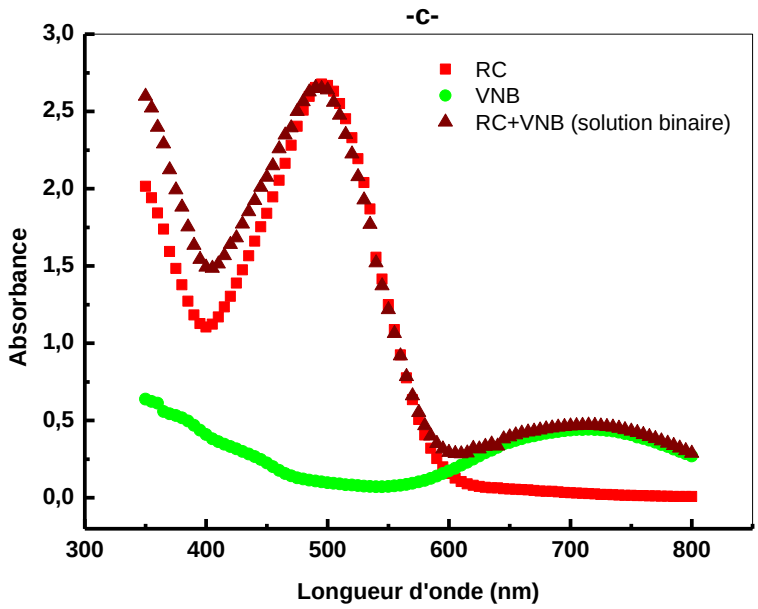


Figure 3 : *Spectres UV-visible combines des colorants RC et VNB en solution binaire.*

III.3.1.2 Etablissement des courbes d'étalonnages

Pour effectuer l'étalonnage nous avons préparé par dilution des solutions de concentration croissante à partir d'une solution mère de concentration 1 g/L.

Tableau2 : *Etalonnage des colorants à différents* λ_{max}

Rouge Congo : λ_{max} = 498 nm							
Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	40	50
Absorbance	0	0,132	0,258	0,638	1,205	2,195	2,567
Vert naphtolB:λ_{max} = 715 nm							
Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	40	50
Absorbance	0	0,016	0,038	0,090	0,193	0,390	0,474
Rouge Congo : λ_{max} = 715 nm							
Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	40	50
Absorbance	0	0.001	0.002	0.004	0.007	0.019	0.025
Vert naphtol B:λ_{max} = 498 nm							
Concentration (mg/L)	0	2	4	10	20	40	50
Absorbance	0	0,012	0,018	0,028	0,049	0,088	0,114

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, les courbes d'étalonnage des deux colorantssont linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcule de régression nous donne les droites optimales d'équations suivantes :

Tableau3 : *Equations des droites linéaires pour chaque colorant*

Colorant	λ_{max}	Equation	R^2	k
RC	498	Y=0,0536 x	0,998	0,0536
	715	Y=0,00048x	0,999	0,00048
VNB	498	Y=0,00229x	0,996	0,00229
	715	Y=0,0095x	0,996	0,0095

Ces équations nous permettent de déterminer les constantes d'étalonnage pour les colorant RC et VNB aux longueurs d'onde 498nm et 715nm, respectivement.

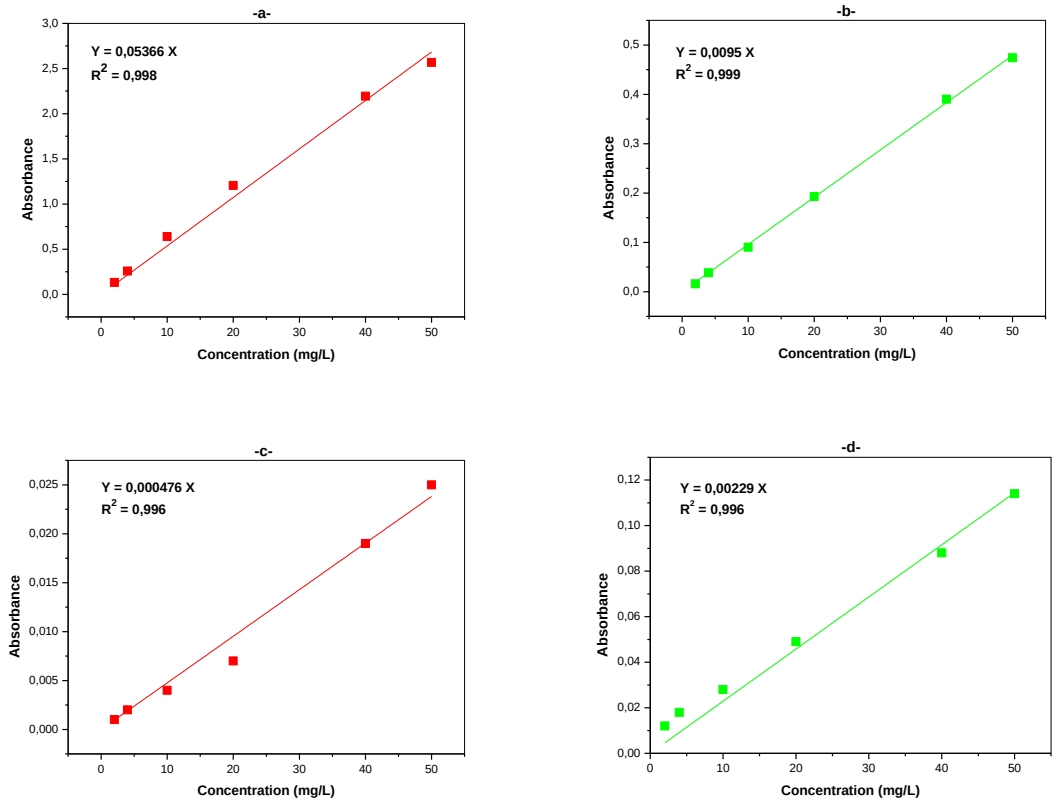


Figure 4 : *Courbes d'étalonnages des colorants (a) RC, (d) VNB à λ_{max1} (498 nm) et (c) RC, (b) VNB à λ_{max2} (715 nm)*

III.3.2 Etude paramétrique de l'élimination des colorants CR et VNB en système binaire par le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt

III.3.2.1 Effet du pH initial de la phase aqueuse

Le pH initial de la phase aqueuse joue un rôle très important dans le système d'adsorption. Le domaine du pH initial étudié est de 2 à 10.

D'après la **Figure 5**, on observe que l'élimination des deux colorants par l'échantillonFe_3O_4-DTMA-Bt en milieu acide est plus favorable par apport au milieu basique. Le meilleur rendement est obtenu à pH très acide.

La condition optimale de pH a été trouvée à 4. De plus, la diminution de l'élimination de RC et de VNB avec l'augmentation du pH est peut-être due à la répulsion électrostatique entre la charge de surface de l'adsorbant et les colorants, ainsi qu'à l'effet de compétition de OH- et des colorants anioniques **[5]**.

La variation de la sélectivité en fonction du pH initial a été aussi examiné (**Figure 6**). En observe que le facteur de séparation (sélectivité) augmente avec l'augmentation du pHi. Ces résultats nous prouvent que le RC est devenu plus sélective en milieu basique.

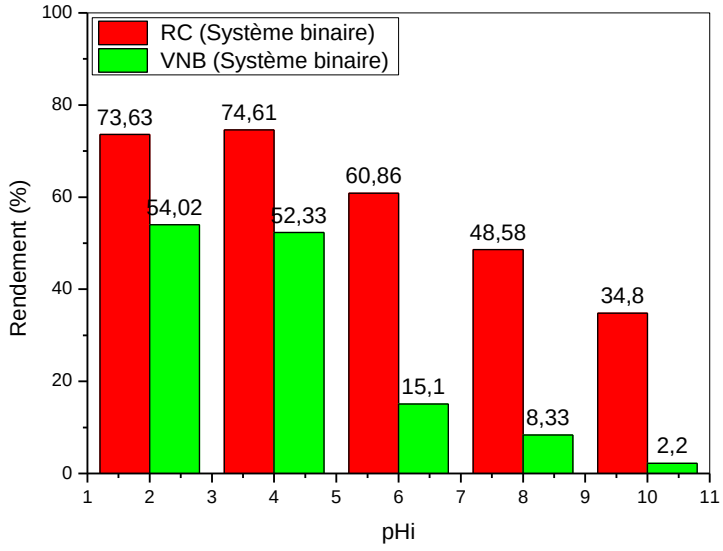


Figure 5 : *Effet de pH initial de la phase aqueuse*

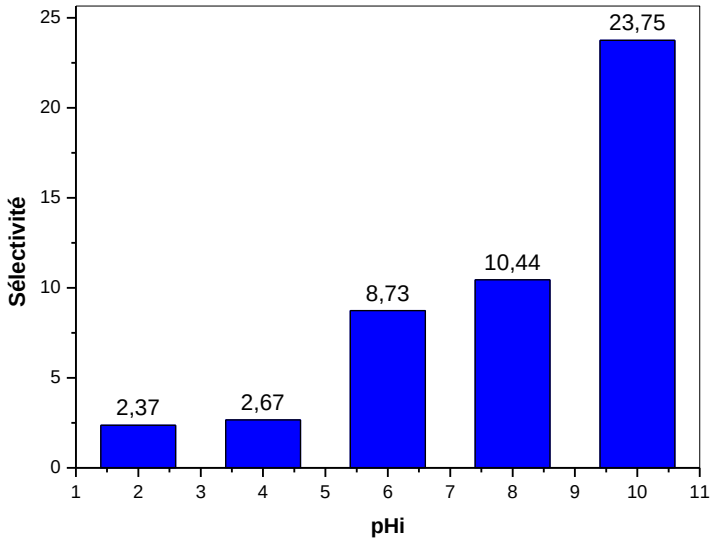


Figure 6 : *Influence du pH initial de phase aqueuse sur la sélectivité*

III.3.2.2 Effet du temps de contact sur l'efficacité d'adsorption

Le temps de contact adsorbant-adsorbat est un effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant. Dans cette partie de travail, nous avons varié le temps d'agitation pour deux système différents : un système à un colorant seul ($C_{0,RC}$ = $C_{0,VNB}$ = 20 mg/L) qui contient l'un des deux colorants et un système combiné avec deux colorants en même temps ($C_{0,RC}$ =20 mg/L, $C_{0,VNB}$ = 10 mg/L). Le temps de contact a été étudié de 0 à180 min, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants (pH 4, m=0,01g).Les résultats sont présentés sur la **Figure 7.**

On observe que le rendement d'adsorption des colorants par l'adsorbant Fe_3O_4-DTMA-Bt augmente rapidement avec le temps de contact pour les deux systèmes étudiés pendant les 30 premières minutes, puis ralentissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le temps d'équilibre est d'environ 120 minutes dans le cas du système binaire, et 60 min pour le système unique. Les rendements d'élimination à l'équilibre des deux colorants RC et VNB en mélange binaire sont 73,12 % et 49,5 %, respectivement. En système seul les rendements d'élimination à l'équilibre sont de 87% pour le RC et 70,62 % pour le VNB.

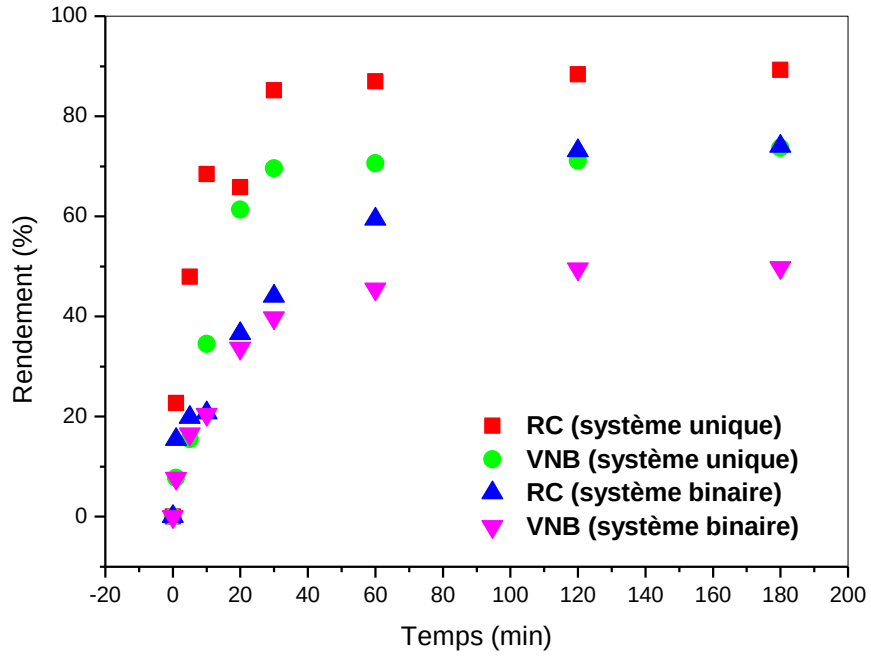


Figure 7 : *Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption des colorants en systèmes uniques et binaires*

III.3.2.3 Effet de la masse d'adsorbant

L'effet de la masse d'adsorbant a été examiné dans l'intervalle qui varie entre 0,0025 et 0,0125 g.

Les histogrammes nous montrent que l'augmentation de la masse d'adsorbant magnétique augmente l'efficacité d'adsorption du RC pour atteindre un maximum (71,47%) à 0,0125 g. Pour le colorant VNB, le meilleur rendement (41 %) est atteint à une masse de 0,01g, au-delà de cette dose l'efficacité d'élimination diminue légèrement **Figure 8.**

Les résultats montrent aussi que l'élimination du RC est plus favorisée par rapport au VNB.Ces résultats est bien confirmé par les calcules de facteur de séparation (α) entre le RC et le VNB (voir **Figur 9**), qui nous montre que le RC est le colorant le plus sélective (α >1).

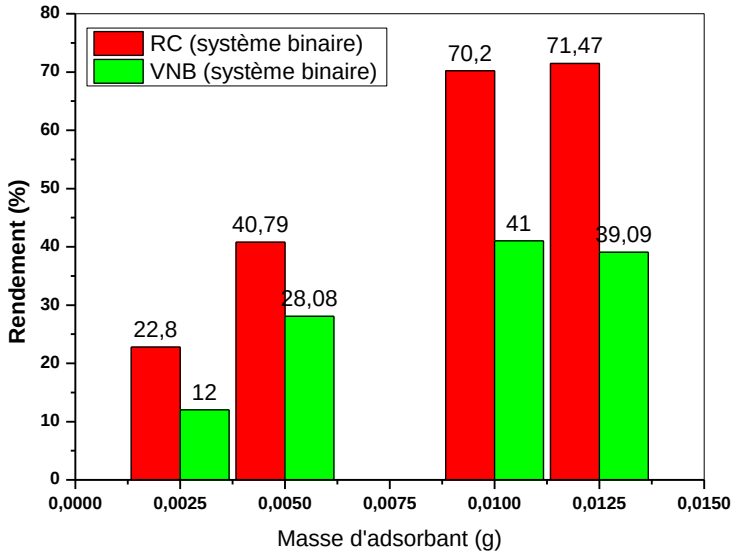


Figure 8 : *Effet de la masse d'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption des deux colorants*

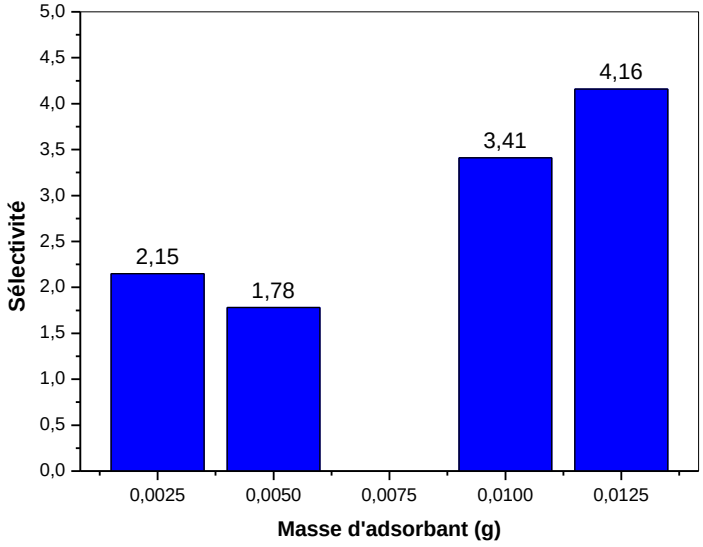


Figure 9 : *Influence de la masse d'adsorbant sur la sélectivité*

III.4 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'ADSORPTION PAR LA METHODOLOGIE DU PLAN D'EXPERIENCES

Les conditions expérimentales des 30 expériences du PCCavec les réponses correspondantes sont inclusesdans le **Tableau 4**

Tableau 4: *Matrice de PCC de l'adsorption des colorants par Le matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt avec les réponses*

N°	Paramètres				Réponses			
	pH	m (g)	$C_{0,RC}$ (mg/L)	$C_{0,VNB}$ (mg/L)	R_{RC} (%)		R_{VNB} (%)	
					Observé	Prédit	Observé	Prédit
1	8	0,005	10	20	40,2	45,71	1,0	0,79
2	4	0,005	20	20	39,65	40,12	35,94	35,22
3	6	0,0075	25	15	50,61	50,99	13,91	15,33
4	8	0,01	10	20	41,89	42,40	2,02	1,03
5	8	0,01	20	20	31,28	33,29	1,2	0,44
6	6	0,0025	15	15	26,43	27,65	10,0	11,02
7	4	0,005	20	10	43,59	40,43	43,37	42,89
8	4	0,01	20	20	57,68	58,39	33,24	32,48
9	4	0,01	20	10	71,56	70,54	41,32	40,91
10	6	0,0075	15	5	51,52	51,35	15,05	16,04
11	4	0,005	10	20	40,86	37,22	29,09	28,17
12	6	0,0075	15	15	39,8	39,72	5,92	4,72
13	8	0,005	20	10	28,85	31,82	1,08	0,18
14	4	0,01	10	10	64,7	63,94	35,67	34,48
15	6	0,0075	15	15	37,82	39,72	4,44	4,72
16	6	0,0075	15	25	44,42	42,74	7,0	8,10
17	4	0,005	10	10	33,82	36,30	35,8	35,94
18	10	0,0075	15	15	34,03	29,56	1,0	2,13
19	8	0,005	10	10	45,52	42,17	1,0	0,29
20	6	0,0075	15	15	35,14	39,72	4,22	4,72
21	8	0,005	20	20	36,02	34,13	1,0	0,72
22	6	0,0075	15	15	41,18	39,72	3,74	4,72
23	2	0,0075	15	15	46,17	48,79	68,85	69,81
24	6	0,0075	5	15	58,2	55,97	8,3	8,97
25	8	0,01	10	10	46,69	50,71	1,2	1,30
26	6	0,0125	15	15	57,52	54,45	8,22	9,28
27	4	0,01	10	20	51,49	53,01	25,59	25,94
28	6	0,0075	15	15	39,58	39,72	4,89	4,72
29	6	0,0075	15	15	44,79	39,72	5,13	4,72
30	8	0,01	20	10	41,81	42,81	1,16	0,61

III.4.1 Analyse statistique

Les résultats de l'analyse de la variance permettent de tester la pertinence des variables impliquées dans le plan expérimental et de représenter graphiquement l'importance de chaque paramètre sur la réponse obtenue (rendement d'adsorption du colorant).Le principe de l'analyse consiste à comparer la variance desexpériences réalisées entre elles de manière à évaluer si elles diffèrent ou non de la moyenne.Il faut alors comparer la variance de diverses répétitions d'un échantillon à la variance desmoyennes entre tous les échantillons **[6].**Le rapportentre ces deux variances est appelé "ratio-*F*". Ainsi, la pertinence statistique de chaquefacteur est déterminée et peut être représentée dans le **Tableau 5** La valeur "ratio-*F*" dépend du nombre de degrés de liberté (DL) impliqués dans lemodèle et représentée dans la colonne valeur-*P* à un niveau de confiance de 95% parréférence à une table statistique. De ce fait, les effets inférieurs à 0,05 dans cette colonne sont considérés comme significatifs.La PCC, en tant que méthode la plus conventionnelle, est utilisée pour ajuster un modèle quadratique qui exprime l'interaction entre les paramètres et représente simultanément l'idée de la contribution de chaque paramètre à la réponse avec un nombre minimum d'expériences **[7]**.L'équation de régression polynomiale pour l'analyse de la corrélation entre les variables et les réponses étudiées a été réalisée à l'aide de la PCC et donne des informations sur l'effet individuel et synergique de quatre facteurs, notamment le pH, la quantité d'adsorbant, la concentration de RC et de VNB et leur pourcentage d'élimination en tant que réponses.

L'analyse de la variance, le coefficient de détermination R^2, la valeur de probabilité p (niveau de confiance à 95 %) et le test de Fisher ont été utilisés pour évaluer la significativité statistique et les caractéristiques de fiabilité de l'analyse. Les termes significatifs pour les deux réponses avec coefficient dans l'équation de régression polynomiale sont indiqués par les équations **(1)** et **(2).**

$$R_{RC}\ (\%) = 39{,}72 - 4{,}81X_1 + 6{,}70X_2 - 2{,}15X_4 - 4{,}78X_1X_2 - 3{,}62X_1X_3 - 2{,}96X_2X_4 + 3{,}44X_3^2 + 1{,}83X_4^2 \quad \textbf{(1)}$$

$$R_{VNB}\ (\%) = 4{,}72 - 16{,}92X_1 + 1{,}59X_3 - 1{,}98X_4 + 0{,}6175X_1X_2 - 1{,}78X_1X_3 + 2{,}07X_1X_4 + 7{,}81X_1^2 + 1{,}36X_2^2 + 1{,}86X_3^2 + 1{,}84X_4^2 \quad \textbf{(2)}$$

Les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) et des coefficients de régression de RC et VNB (**Tableau 5**) suggèrent une grande efficacité du modèle quadratique ($P < 0{,}05$) pour l'interprétation des données expérimentales.

- Pour le RC, les termes X_1, X_2, X_4, X_1X_2, X_1X_3, X_2X_4, X_3^2 et X_4^2 se sont révélés significatifs. Les paramètres pH, la quantité d'adsorbant et la concentration de VNB influencent

l'élimination du RC de manière linéaire. De plus, les interactions pH-masse d'adsorbant et pH-concentration du RC sont très significatives avec un effet antagoniste sur le procédé d'élimination du RC en milieu combiné.

- Pour le VNB, les termes X_1, X_3, X_4, X_1X_2, X_1X_3, X_1X_4, X_1^2, X_2^2, X_3^2 , X_4^2 étaient significatifs. Le pH et la concentration de deux colorants influencent l'élimination du VNB de manière linéaire et l'interaction entre le pH et la concentration des colorants étaient très significatives. Les coefficients positifs et négatifs indiquent la direction de la contribution correspondante des termes.

Tableau 5 : *Adéquation du modèle testé et de l'analyse de la variance pour les résultats expérimentaux du PCC.*

Réponse		**R_{RC} (%)**				**R_{VNB} (%)**			
Source	DL	Carré moyenne	Ratio-F	Valeur-P	Remarque	Carré moyenne	Ratio-F	Valeur-P	Remarque
Model	14	207,45	14,99	< 0.0001	S.	632,59	493,32	< 0.0001	S.
X_1-pH	1	554,59	40,07	< 0.0001		6870,20	5357,70	< 0.0001	
X_2-m	1	1076,96	77,81	< 0.0001		4,54	3,54	0,0794	N. S.
X_3-$C_{0,RC}$	1	37,28	2,69	0,1216	N.S.	60,67	47,32	< 0.0001	
X_4-$C_{0,VNB}$	1	111,24	8,04	0,0125		94,49	73,68	< 0.0001	
X_1 X_2	1	365,10	26,38	0,0001		6,10	4,76	0,0455	
X_1 X_3	1	209,89	15,16	0,0014		50,77	39,59	< 0.0001	
X_1 X_4	1	6,90	0,4988	0,4909		68,39	53,34	< 0.0001	
X_2 X_3	1	6,06	0,4381	0,5181		0,2652	0,2068	0,6558	
X_2 X_4	1	140,24	10,13	0,0062		0,5929	0,4624	0,5069	
X_3 X_4	1	1,49	0,1080	0,7470		0,0110	0,0086	0,9273	
X_1^2	1	0,5053	0,0365	0,8510		1673,48	1305,06	< 0.0001	
X_2^2	1	3,04	0,2198	0,6460		50,53	39,41	< 0.0001	
X_3^2	1	324,68	23,46	0,0002		94,49	73,69	< 0.0001	
X_4^2	1	92,03	6,65	0,0210		92,46	72,11	< 0.0001	

S. Signifiant, N.S. Non signifiant

III.4.2 Diagnostic et précision du modèle

Le tracé des valeurs expérimentales (observées) par rapport aux valeurs prédites ont été présentés à la **Figure 10** Les valeurs prédites pour les deux colorants basées sur les équations **(1)** et **(2)** étaient en bon accord avec leurs valeurs expérimentales correspondantes pour l'adsorption des colorants. Le carré de valeur du coefficient de corrélation (R^2) pour le RC et VNB était de 0,933 et 0,997, respectivement, indiquant que seulement 6,7 % et 0,3% des variations totales ne pouvaient pas être expliquées sur la base du modèle : ce qui suggère que

le modèles(Eq **(2)**)ont une grande fiabilité pour prédire leurs données expérimentales correspondantes.

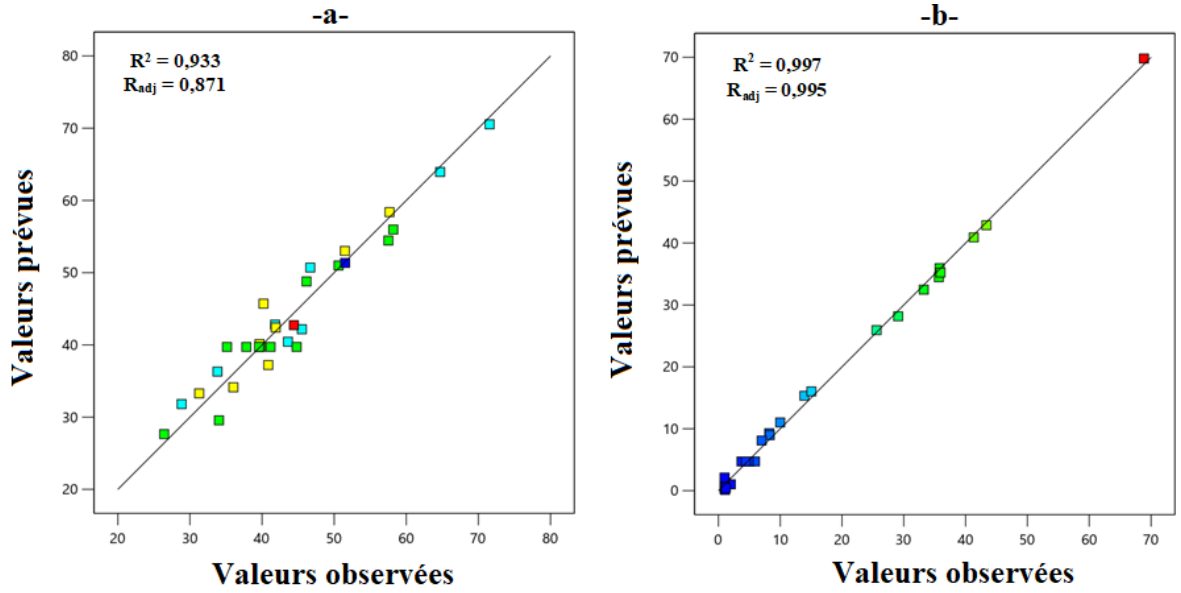


Figure 10 : *Comparaison du pourcentage d'élimination de colorant prévu et observé pour (a) RC et (b)VNB*

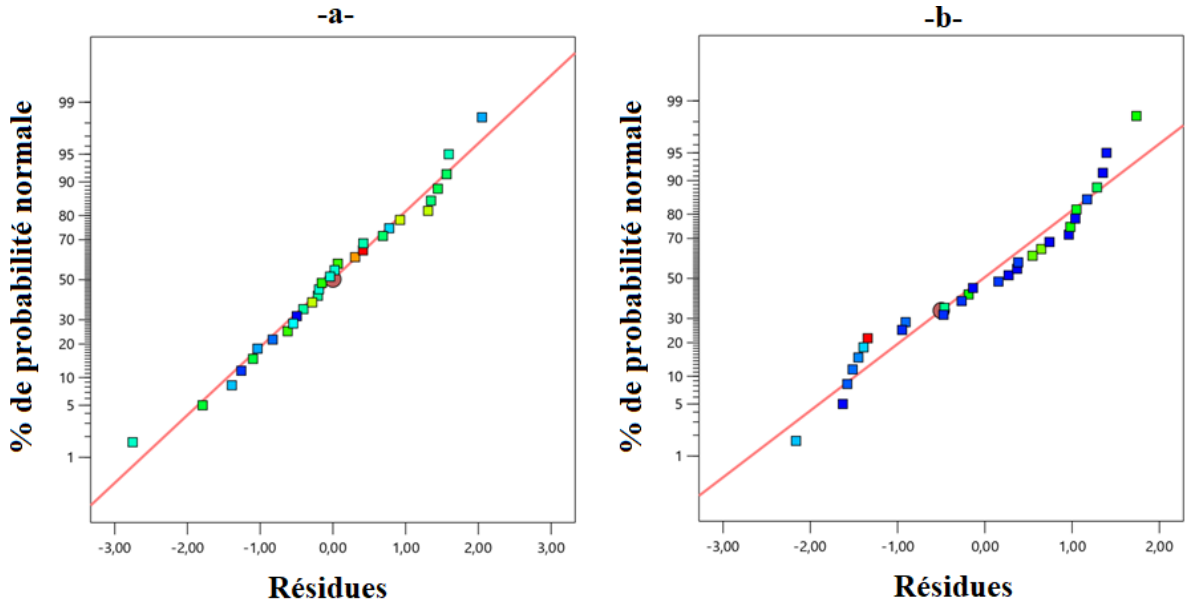


Figure 11: *Graphique de probabilité en fonction de résidus d'adsorption du (a) RC et (b)VNB*

Les graphiques de probabilité normale, illustrés dans la **Figure11**, présente le pourcentage de probabilité normale en fonction des résiduels. Ces graphiques permet d évaluer dans quelle mesure les modèles satisfait aux hypothèses de l'analyse de la variance (ANOVA).

Les points des données s'alignent sur la ligne droite indiquent qu'il n'y a pas des problèmes évidents de normalité.

III.4.3Analyse de la surface de réponse

Le RSM a démontré les effets combinés des paramètres et identifié leurs interactions effectives sur l'élimination des colorants RC et VNB en mode batch. Les paramètres, notamment la concentration initiale de chaque colorant, la quantité d'adsorbant et le pH, ont été représentés par des graphiques tridimensionnels (3D) afin d'étudier les interactions entre les paramètres.

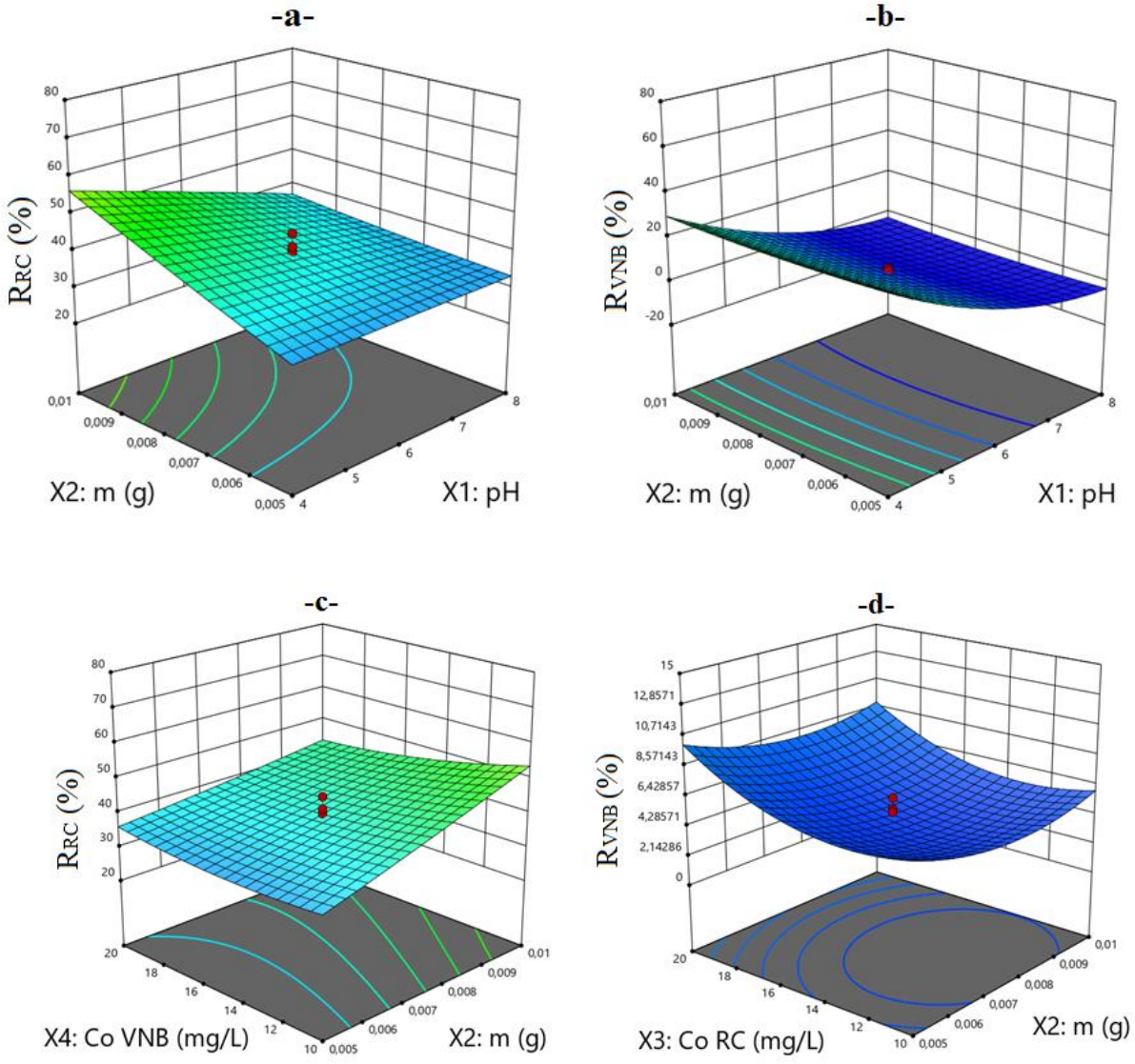


Figure 12 **:**Graphiques de surface de réponse pour le pH, masse d'adsorbant et concentration de chaque colorant pour l'élimination simultané de RC et VNB par*Fe_3O_4-DTMA-Bt*

La **Figure 12** (a et b) montrent l'impact de deux variables : le pH et la masse d'adsorbant sur l'efficacité d'élimination des deux colorants. Il est clair qu'à pH bas, le pourcentage d'élimination du VNB augmente quelque soit la masse du matériau magnétique utilisé. En revanche, l'élimination du CR est très remarquable avec des masse plus importantes d'adsorbant et à pH acide.

Les Co-effets de la masse de l'adsorbant et des concentrations initiales de RC et de VNB sur les réponses R_{RC} (%) et R_{VNB} (%) sont présentés dans la **Figure 12** (c et d).Comme on l'a vu, à faible concentration de VNB, l'efficacité d'élimination est considérable à des masses importantes du matériau, mais à concentration élevée en VNB, le pourcentage d'adsorption diminue. Cela peut être attribué à l'élimination compétitive des deux colorants, c.-à-d., le VNB entre en compétition avec le RC ce qui entraine la diminution de l'adsorption du RC **Figure 12** (c). En revanche, l'augmentation de la concentration du RC dans le mélange binaire favorise un peu l'élimination du VNB **Figure 12** (d), quel que soit la quantité d'adsorbant ajouté.

III.4.4 Optimisation numérique avec la fonction de désirabilité et validation des modèles

Après avoir calculé la relation entre les paramètres dépendants et l'efficacité d'élimination, les équations du modèle ajusté ont été optimisées. Une fonction de désirabilité a été appliquée pour trouver une combinaison de niveaux de paramètres d'adsorption permettant d'évaluer les réponses souhaitables à l'élimination du colorant dans le cadre des contraintes. La fonction de désirabilité, en tant qu'outil mathématique, varie de 0 à 1, illustrant une réponse défavorable à une réponse idéale du procédé. Des expériences de validation ont été réalisées dans des conditions optimales pour vérifier la précision des modèles. Les valeurs optimales et le pourcentage d'élimination correspondant sont résumés dans le **Tableau 6**. Dans ces conditions, trois expériences répétées ont été menées pour vérifier l'efficacité du logiciel prédisant les valeurs optimales.

Les pourcentages d'adsorption souhaitables ont été trouvés à 65,50 % et 41,85 % pour RC et VNB, respectivement, avec une désirabilité globale de 0,758. Les conditions optimales ont été trouvées à la fois pour le pH de la solution (pH 4), la quantité d'adsorbant (0.01g) et les concentrations initiales de colorant (20 mg/L pour RC et 10 mg/L pour VNB).

Tableau 6 :*Les conditions optimales d'adsorption des colorants par Fe_3O_4-DTMA-Bt*

Valeur réel				R_{RC} (%)		R_{VNB} (%)		α
pH	m (g)	$C_{0\ RC}$ (mg L^{-1})	$C_{0\ VNB}$ (mg L^{-1})	Théorique	Expérimentale	Théorique	Expérimentale	
4	0,01	20	10	70,54	65,50	40,91	41,85	3,17

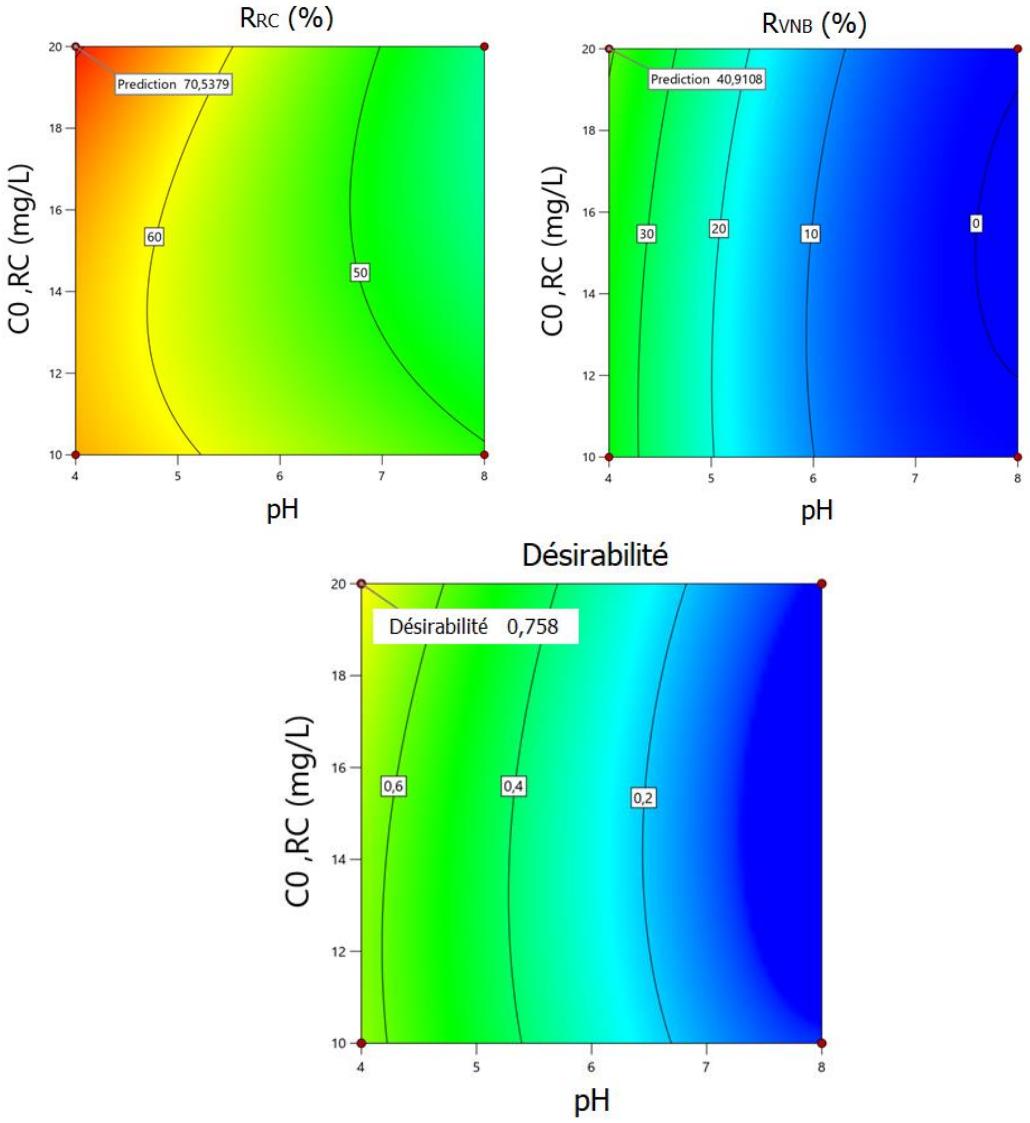


Figure 13 : Graphiques de désirabilité et de pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale du RC et de pH pour optimiser le processus d'adsorption des colorants (RC & VNB) par le *Fe_3O_4-DTMA-Bt*

Ces résultats montrent une variation marginale dans les rendements d'élimination entre les expériences, ce qui indique une bonne répétabilité. La différence entre les pourcentages d'élimination théoriques et expérimentaux peut être considérée comme négligeable, confirmant ainsi l'adéquation et la validité du modèle simulant l'élimination des colorants. Les niveaux optimaux des variables fournis par le logiciel sont donc appropriés pour une élimination maximale des colorants rouge Congo et vert naphtol B.

La sélectivité (facteur de séparation) pour une solution de colorant binaire a suggéré l'affinité plus élevée de Fe3O4-DTMA-Bt vers le RC, où il a atteint une valeur de 3,17 dans les conditions optimales. Les contours 2D (**Figure 13**) présentent des graphiques de désirabilité et de pourcentage d'élimination en fonction de la concentration initiale du RC et de pH pour optimiser le processus d'adsorption des colorants (RC & VNB). Cette présentation montre clairement l'effet d'interaction de ces deux paramètres vis-à-vis l'efficacité d'élimination et l'évaluation du pourcentage de satisfaction (désirabilité).

REFERANCES BIBIOGRAPHIQUES III

[1] M. Tajbakhsh, M. Bazzar, S.F. Ramzanian, M. Tajbakhsh, (2014) Sulfonated nanoclay minerals as a recyclable eco-friendly catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives in green media, Applied Clay Science, 88(178-185).

[2] M. Fayazi, M. Ghanbarian, (2020) One-pot hydrothermal synthesis of polyethylenimine functionalized magnetic clay for efficient removal of noxious Cr (VI) from aqueous solutions, Silicon, (12)125-134.

[3] A.A. Tireli, I.d.R. Guimarães, J.C.d.S. Terra, R.R. da Silva, M.C. Guerreiro, (2015) Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation, Environmental Science and Pollution Research, (22) 870-881.

[4] Z. Wang, X. Yang, T. Qin, G. Liang, Y. Li, X. Xie, Efficient removal of oxytetracycline from aqueous solution by a novel magnetic clay–biochar composite using natural attapulgite and cauliflower leaves, Environmental Science and Pollution Research, 26 (2019) 7463-7475.

[5] R. Khalili, M. Ghaedi, M. Parvinnia, M.M. Sabzehmeidani,(2021), Simultaneous removal of binary mixture dyes using Mn-Fe layered double hydroxide coated chitosan fibers prepared by wet spinning, Surfaces and Interfaces23 ,10097.

[6] M.Zarei,D.Salari,A.Niaei,A.R.Khataee,(2010),Applicationof response surface methodology for optimization of peroxi-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube-PTFE cathode. J. Hazard. Mater. 173, 544–551.

[7] H. Mazaheri, M. Ghaedi, A. Asfaram, S. Hajati,(2016), Performance of CuS nanoparticle loaded on activated carbon in the adsorption of methylene blue and bromophenol blue dyes in binary aqueous solutions: using ultrasound power and optimization by central composite design, Journal of Molecular Liquids 219 ,667.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans cette étude, la synthèse de la bentonite magnétique (Fe_3O_4-DTMA-Bt) modifiée par un surfactant cationique a été réalisée en utilisant le bromure de dodecyltriéthylammonium (DTMA) comme modificateur organique et les nanoparticules de Fe_3O_4 comme magnétisant. Le matériau composite modifié a été ensuite caractérisé à l'aide d'analyse FT-IR. L'objectif principal de cette étude était d'évaluer l'efficacité de la bentonite magnétique dans l'élimination simultanée de deux colorants anioniques (le rouge Congo, RC & le vert naphtol B, VNB) et d'optimiser les paramètres physico-chimiques en utilisant la méthodologie des plans d'expériences basées sur le plan composite centrale (PCC).

L'étude paramétrique a montré que le pH de la solution aqueuse a un effet déterminant sur l'efficacité d'adsorption. Cette efficacité diminue avec l'augmentation du pH en raison des répulsions électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les molécules de colorant.

Dans l'effet du temps de contacte, l'adsorption évolue rapidement durant les 30 premières minutes avant de ralentir pour atteindre l'équilibre après 120 minutes dans le cas du système binaire avec des rendements d'élimination de 73,12 % et 49,5% pour RC et VNB, respectivement. L'équilibre est atteint après 60 min pour le système seul, les rendements d'élimination à l'équilibre sont de 87 % et 70,62 % pour le RC et VNB, respectivement.

L'efficacité d'élimination s'améliore avec l'augmentation de la masse d'adsorbant :

71,47 % pour le RC avec 0,0125 g, et 41 % pour le VNB avec 0,01 g. Au-delà de ces masses, une baisse d'efficacité est observée en raison de la saturation des sites actifs. Les résultats confirment aussi une sélectivité plus élevée du RC par rapport au VNB (facteur de séparation ($\alpha > 1$).

L'optimisation de l'élimination RC et VNB en solution binaire par Fe_3O_4-DTMA-Bt a été réalisée grâce à la méthodologie des plans d'expériences base sur le plan composite centrale (PCC). Cet outil s'est avéré très efficace, nous permettant d'identifier les variables les plus cruciales et leurs interactions au cours du procédé avec un effort expérimental minimal. Le processus a consisté à évaluer l'impact de quatre paramètres clés : le pH, la masse de l'adsorbant et les concentrations des deux colorants. Cette analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel Design Expert 13.

Le modèle quadratique développé pour prédire le rendement maximal d'adsorption du colorant par le matériau magnétique synthétisé a obtenu une bonne précision avec un niveau de confiance de 95%.

L'analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique a suggéré que les valeurs prévues pour le pourcentage d'élimination des colorants du mélange étaient en bon accord avec les valeurs expérimentales avec R^2> 93% pour les deux colorants.
Les effets linéaires du pH et la concentration initiale du colorant VNB sont très signifiants avec un effet négatif sur l'efficacité d'adsorption.

L'élimination du RC en milieu mixte et affecté par les interactions pH-masse d'adsorbant et pH-concentration du RC avec un effet antagoniste. En revanche, Les interactions pH – concentration du RC et pH –concentration du VNB étaient très significatives sur le procédé d'élimination du VNB.
L'optimisation numérique a donné une adsorption maximale de RC (70,5%) et de VNB (40,9%) par Fe_3O_4-DTMA-Bt à 20 ° C après 120 min avec 0,01 g d'adsorbant, pH 4 et 20 mg / L RC, 10 mg / L de VNB avec une désirabilité combiné de 0,758.
La sélectivité pour une solution de colorant binaire a suggéré l'affinité plus élevée du matériau magnétique vers le RC, où il a atteint une valeur de 3,17 dans les conditions optimales.
Le PCC basé sur RSM a confirmé que la présence de différents colorants dans une solution a créé une compétition pour les sites adsorbants.

Parmi les perspectives de cette étude, il est proposé de :

- Tester l'adsorption sur de véritables effluents industriels, tels que ceux issus du textile ou du tannage, car cela permettra de mesurer l'efficacité du matériau face à d'autres contaminants, ions et d'autres substances organiques.
- Développer l'étude cinétique, étudier l'isotherme d'adsorption et l'étude thermodynamique.
- Evaluer la stabilité et la réutilisabilité du matériau Fe_3O_4-DTMA-Bt sur plusieurs cycles d'adsorption, tout en étudiant l'évolution de ses performances après chaque cycle.
- Explorer d'autres modifications de surface pourrait améliorer sa sélectivité, sa capacité et sa stabilité vis-à-vis de ces colorants spécifiques.

ANNEX

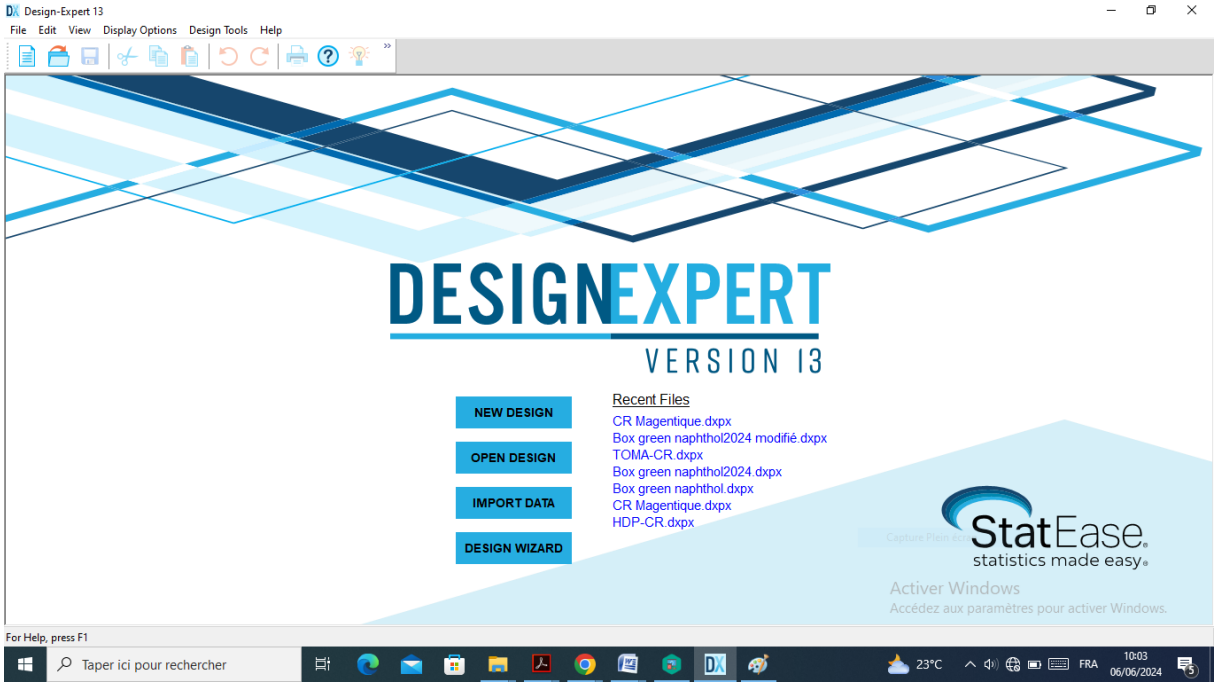


Figure 1 : *Fenêtre d'accueil de Design Expert 13*

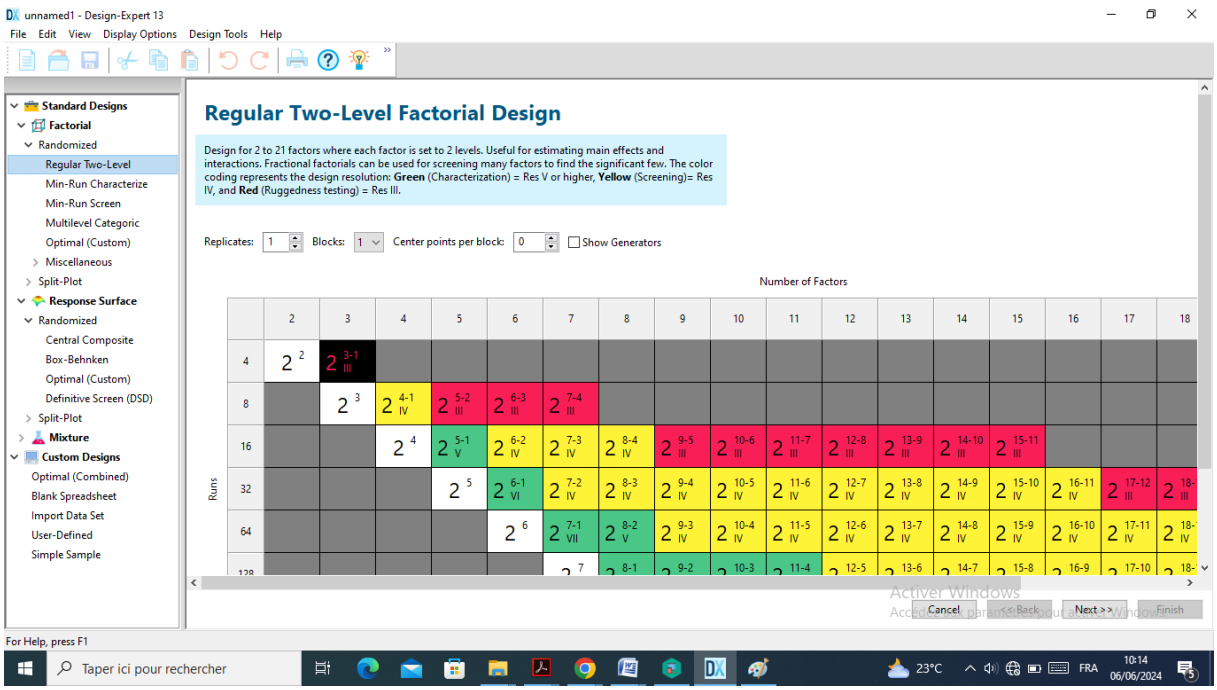


Figure 2 : *Fenêtre permettant d'indiquer les options du plan*

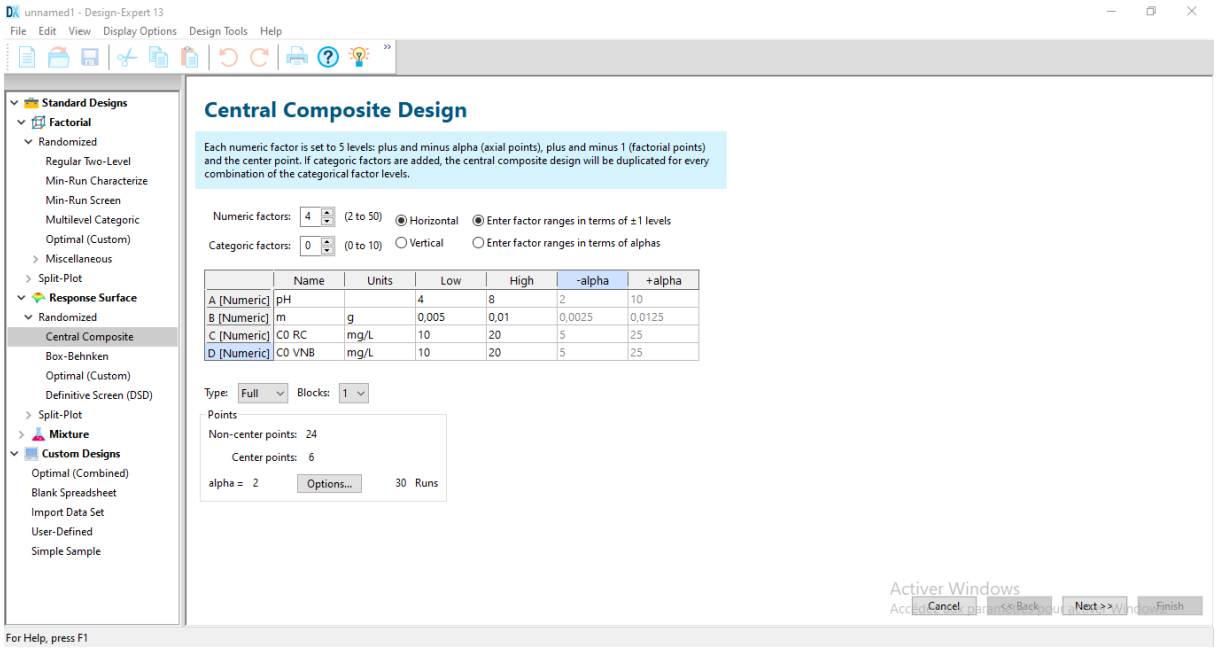


Figure 3 : *Fenêtre permettant de choisir le plan et d'entrer les facteurs*

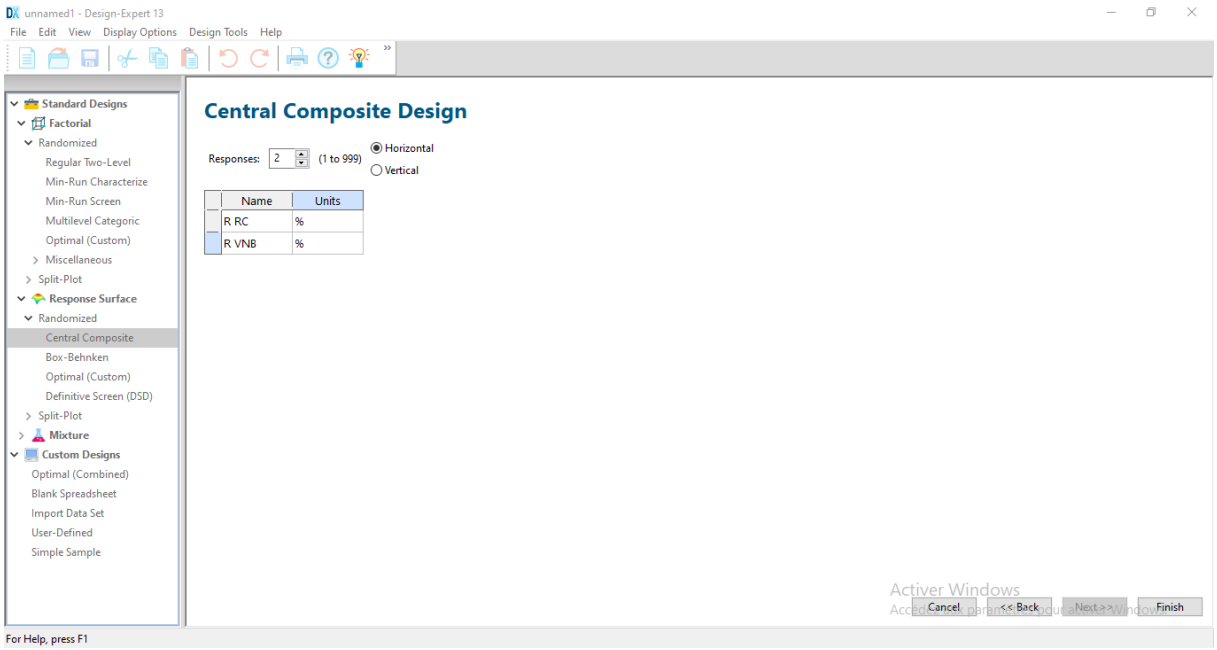


Figure 4 :*Fenêtre permettant d'entrer les réponses*

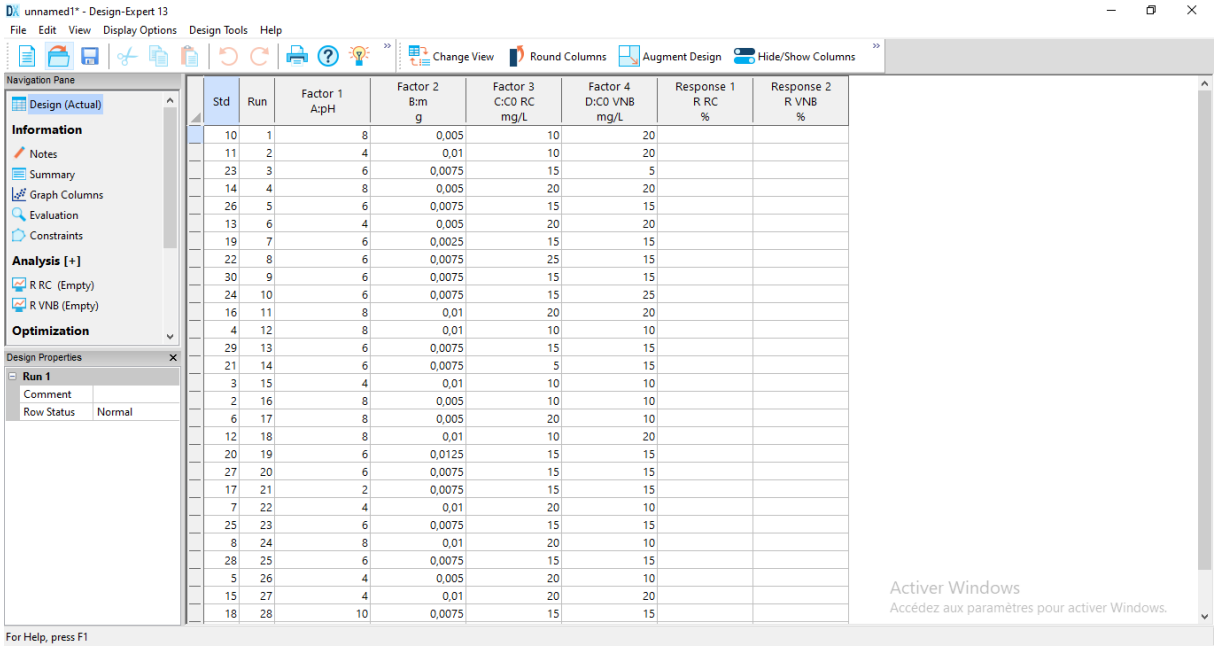


Figure 5 : *La matrice de plan composite centrale (PCC) à réaliser au laboratoire*

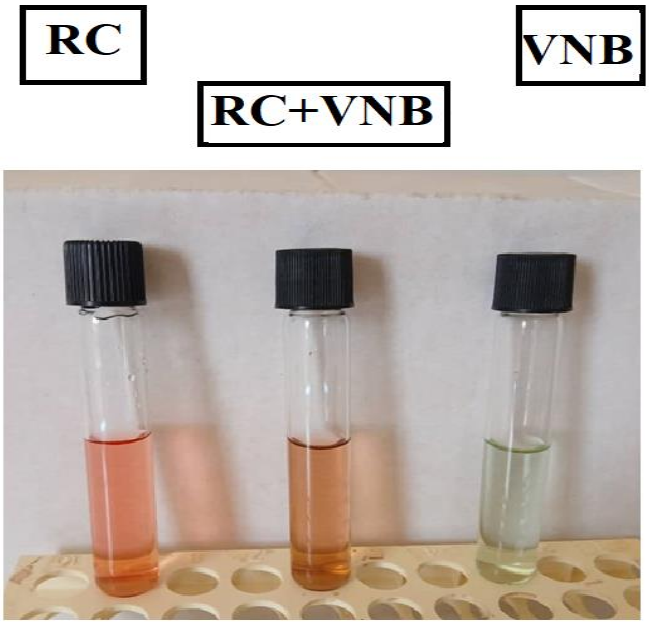


Figure 6 : *les colorants rouge congo (RC) et le vert naphtol B (VNB) et le melange (RC+VNB)*

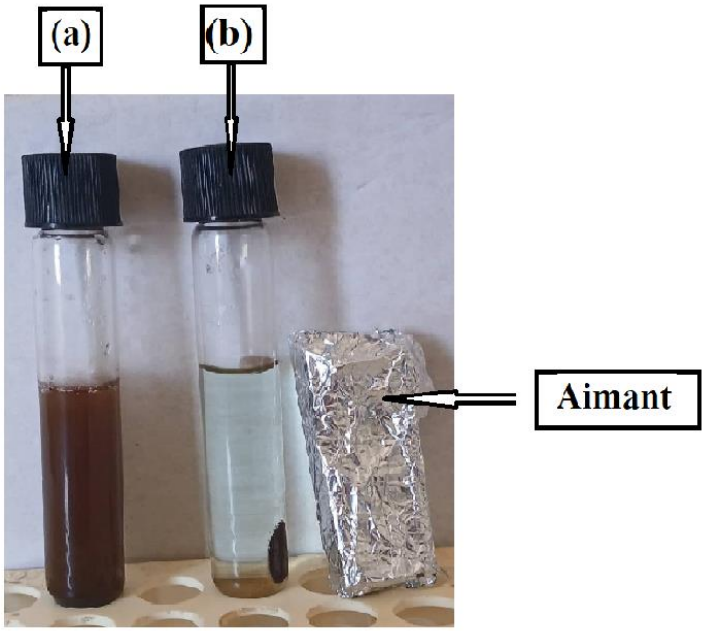


Figure 7 *: Séparation par un champ magnétique*

(a)Avant adsorption , (b) Apres adsorption

Résume :

La décoloration d'un mélange complexe de deux colorants textiles anioniques, le rouge Congo (RC) et le vert naphtol B (VNB), simulant une des conditions les plus importantes dans les effluents textiles réels, a été étudiée sur la bentonite organo-magnétique (Fe_3O_4-DTMA-Bt). La méthodologie de surface de réponse (RSM) basée sur un plan composite centrale (PCC) a été appliquée avec succès pour optimiser le processus d'élimination du RC et du VNB dans des solutions de colorants binaires. L'adsorption maximale du RC (70,5 %) et du VNB (40,9 %) par Fe_3O_4-DTMA-Bt a été obtenue à 20 °C après 120 min avec 0,01 g d'adsorbant, un pH de 4, et 20 mg/L de RC, 10 mg/L de VNB, avec une désirabilité composite de 0,758. L'analyse de variance (ANOVA) du modèle quadratique a suggéré que les valeurs prédites pour le pourcentage d'élimination des colorants du mélange étaient en bon accord avec les valeurs expérimentales, avec un $R^2 > 93$ % pour les deux colorants. La sélectivité (facteur de séparation) pour une solution de colorants binaires a suggéré une affinité plus élevée de Fe_3O_4-DTMA-Bt envers le RC par rapport au VNB, atteignant une valeur de 3,17 dans des conditions optimales. Le RSM basé sur le PCC a confirmé que la présence de différents colorants dans une solution créait une compétition pour les sites d'adsorption.

Mots clés : Méthodologie de surface de réponse, Bentonite organo-magnétique, Colorant binaire, Adsorption, Optimisation , Sélectivité.

Abstract :

Decolorisation of a complex mixture of two anionic textile dyes, Congo red (CR) and green naphthol B (GNB), simulating one of the most important condition in real textile effluent, was investigated onto magnetic-organo bentonite (Fe_3O_4-DTMA-Bt). The response surface methodology (RSM) based on central composite design (CCD) was successfully applied to the optimization of CR and GNB removal process in binary dye solutions. Maximum adsorption of CR (70,5%) and GNB (40,9%) by Fe_3O_4-DTMA-Bt was obtained at 20 °C after 120 min with 0,01 g of adsorbent, pH 4, and 20 mg/L CR, 10 mg/L GNB with composite desirability of 0,758. Analysis of variance (ANOVA) of the quadratic model suggested the predicted values for percentage removal of dyes from the mixture were in good agreement with the experimental values with $R^2 > 93\%$ for both the dyes. The selectivity (separation factor) for an binary dye solution suggested the higher affinity of Fe_3O_4-DTMA-Bt towards CR over GNB, as it reached a value of 3,17 under the optimum conditions. RSM-based CCD confirmed that the presence of different dyes in a solution created a competition for the adsorbent sites.

Keywords: Response surface methodology, Magnetic-organo bentonite, Binary dye, Adsorption, Optimization, selectivity.

ملخص:

أُجريت دراسة لإزالة لون خليط معقد من صبغتين نسيجيتين أنيونيتين، هما أحمر(RC) ونفثول ب الأخضر (VNB)، وذلك لمحاكاة أحد أهم الظروف في نفايات النسيج الحقيقية، على بنتونيت عضوي مغناطيسي (Fe_3O_4-DTMA-Bt). طُبقت منهجية سطح الاستجابة (RSM) القائمة على تصميم المركب المركزي (PCC) بنجاح لتحسين عملية إزالة RCوVNB في محاليل الصبغة الثنائية. تم الحصول على أقصى امتزاز لـ RC (70.5%) وVNB (40.9%) بواسطة Fe_3O_4-DTMA-Bt عند درجة حرارة 20 درجة مئوية بعد 120 دقيقة باستخدام 0.01 غرام من المادة المازة، ودرجة حموضة 4، و20 ملغ/لتر من RC و10 ملغ/لتر من VNB، مع استحسان مركب قدره 0.758. أشار تحليل التباين (ANOVA) للنموذج التربيعي إلى أن القيم المتوقعة لنسبة إزالة الأصباغ من الخليط كانت متوافقة تمامًا مع القيم التجريبية، حيث كانت قيمة $R^2 > 93\%$ لكلا الصبغتين. وأشارت الانتقائية (معامل الفصل) لمحلول الصبغة الثنائية إلى ارتفاع ألفة Fe_3O_4-DTMA-Bt تجاه RC مقارنةً بـ VNB، حيث بلغت قيمتها 3.17 في الظروف المثلى. وأكد تحليل PCC المعتمد على RSM أن وجود أصباغ مختلفة في المحلول أدى إلى تنافس على مواقع الامتزاز.

الكلمات المفتاحية: منهجية سطح الاستجابة, بنتونيت عضوي مغناطيسي، الصبغة الثنائية ، الامتزاز، التحسين، الانتقائية.