

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université D^r. Tahar Moulay SAIDA

Faculté de Technologie

Département de génie des procédés



جامعة الطاهر مولاي سعيدة

كلية التكنولوجيا

قسم هندسة الطرق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

Option: Génie des Procédés des Matériaux

Présenté par :

M^r BOUDAA Slimane & M^ele OUICI Houda

Optimisation de l'adsorption d'un colorant par un matériau argileux magnétique en utilisant la méthodologie du plan d'expériences

Soutenu le 24/06/2024

Devant le jury :

Mr A. BENHELIMA

Maître de Conférences A

Université de Saida

Président

Mme O. BELARBI

Maître Assistante A

Université de Saida

Examinateuse

Mr B. GUEZZEN

Maître de Conférences A

Université de Saida

Rapporteur

Année Universitaire : 2023 - 2024

Remercîments

S'il a fallu beaucoup de motivation, de rigueur et d'enthousiasme pour mener à bien ce mémoire, ce travail de recherche a également bénéficié de la contribution de nombreuses personnes que nous tenons à remercier chaleureusement.

Tout d'abord, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à Dieu le Tout-Puissant, qui nous a accordé la santé et la force nécessaires pour mener ce projet à son terme.

Nous souhaitons également remercier notre encadreur, Monsieur Dr. Guezzen Brahim, Maître de conférences A, pour ses précieux conseils, son écoute attentive et sa disponibilité constante. Terminer ce mémoire n'a pas été une tâche facile, et nous n'aurions pas pu y parvenir sans ses conseils avisés et sa force de persuasion. Son soutien indéfectible a été une source de motivation et de confiance tout au long de ce parcours.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur **Abdelkader BENHELIMA** et à Madame **O. BELARBI** pour avoir accepté de juger notre travail de mémoire. Leur expertise et leurs retours constructifs ont été d'une grande aide.

Nous exprimons notre reconnaissance à Monsieur **Boudou Farouk**, Madame **Lahreche Saadia**, et Mademoiselle **Djelouli Zohra** pour leur aide pratique, leur soutien moral et leurs encouragements constants.

Enfin, nous remercions chaleureusement tous nos collègues et amis du laboratoire,. Nous leur adressons notre profonde sympathie et leur souhaitons une réussite éclatante.

À toutes et à tous, nous adressons nos vœux de bonne santé et de succès à la hauteur de votre grande et noble mission.

.....Boudaa Slimane & Ouici Houda

Dédicace

Après un parcours d'études rempli de fatigue et de joie, me voici aujourd'hui à l'aube de ma remise de diplôme. Louange à Dieu pour l'opportunité des débuts et l'atteinte des fins. Je tiens à dédier ce modeste travail :

À mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études, qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

À mes chers frères, pour leur appui et leurs encouragements, et qui n'ont cessé d'être là pour moi, des exemples de persévérance, de courage et de générosité.

À ma petite famille et particulièrement à ma chère épouse qui m'a soutenu et a été d'une aide précieuse pour moi, ainsi qu'à mes chers enfants Arij, Marwa, Mohamed Ayoub, et le petit Rayan Abdeladhim. Que Dieu les protège tous et les garde en sécurité.

À tous mes amis d'études, en particulier mon ami Mohamed Khalil, ainsi qu'à tous mes collègues de travail sans exception.

À tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin, j'exprime ma gratitude...

.....**Boudaa Slimane**

Dédicace

*À ma très chère mère à qui, de devrai toute la reconnaissance, pour tout ce qu'elle a fait et donné pour moi depuis mon naissance, jusqu'à ce que je puisais atteindre ce niveau-là,
mes sœurs (Manar et Hanadi) et mon frère (Rida kamel) .
Et tous les membres des familles (Ouici) et (Nacel) sans oublier les amies et camarades avec les quels j'avais partagé des moments inoubliables.*

.....*Ouici Houda*

Abréviations

Na-Bt : Bentonite sodique

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

DTMA : Dodécyl Triméthyle Ammonium

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

VNB : Vert de Naphtol B

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

CEC: Capacité d'échange cationique

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

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

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

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

K_F : Constante de Freundlich

K_L : Constante de Langmuir

K_T : Constante de Temkin

C₀: Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat

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

T : Température (°K)

λ : longueur d'onde (nm)

PBB : Plan de Box-Behnken

RSM : Méthodologie de Surface de Réponse

X² : Test de chi carré

R² : Coefficient de détermination

Liste des figures

Figure	Titre	Page
	Chapitre I : Etude Bibliographique	
I-1	(a) Structure générale des colorants azoïques (b) Structure du rouge Congo	06
I-2	(a) Structure générale des colorants xanthènes (b) Structure de phloxine B	06
I-3	(a) Structure générale des colorants anthraquinoniques (b) Structure du disperse violet 1	07
I-4	(a) Structure générale des colorants triphénylméthanes. (b) Structure du violet cristal	07
I-5	(a) Structure général des colorants indigoïdes (b) Structure d'indigo carmine	08
I-6	Structure générale des colorants phtalocyanines	08
I-7	Structure générale des colorants nitrés et nitrosés	09
I-8	Structure chimique des colorants acides ou anioniques	10
I-9	Structure chimique des colorants basiques ou cationiques	10
I-10	Structure chimique des colorants de cuves	11
I-11	Structure d'un colorant dispersé	11
I-12	Structure chimique des colorants mordants	12
I-13	Structure de colorants directs	12
I-14	Structure du colorant Vert de Naphtol B	14
I-15	Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile	16
I-16	Structure générale des phyllosilicates	17
I-17	Structure de la bentonite	19
I-18	Domaines industriels d'utilisation des bentonites	20
I-19	Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles	22
I-20	Structure de DTMA ⁺ Br ⁻	23
I-21	Représentation du Phénomène d'adsorption	25
I-22	Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur	26
I-23	Les types d'adsorption	26
I-24	Schéma de l'adsorption physique	27
I-25	Different modes de retention d'un élément métallique au sein d'un solide	28
I-26	classification des isothermes d'adsorption	31
I-27	description du système étudié	36
I-28	Le domaine de variation d'un facteur	37
I-29	Illustration de l'effet d'un facteur	37
I-30	Illustration d'une interaction	38
I-31	Espace expérimental pour deux axes	38
I-32	le domaine d'étude	39
I-33	Représentation de la surface de réponse	41
	Chapitre II : Etude Expérimental	
II-1	Bentonite sodique (Na-Bt)	43
II-2	Synthèse de la Bentonite intercalée (DTMA-Bt)	44

II-3	Synthèse du matériau magnétique (FeBt-DTMA)	45
II-4	les étapes de la préparation du matériau hybride magnétique	46
II-5	Domaine spectral du visible	47
II-6	Les essais du plan PBB	50
Chapitre III : Résultats et Discussions		
III-1	Spectre FT-IR des différents matériaux argileux	53
III-2	Détermination de λ_{\max} du colorant VNB	55
III-3	Courbe d'étalonnage du colorant VNB	56
III-4	Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	57
III-5	Effet du temps de contact sur les capacités d'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	58
III-6	Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	60
III-7	Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	62
III-8	Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	63
III-9	Effet du pH sur le rendement d'élimination du VNB par FeBt-DTMA	64
III-10	Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du VNB par les matériaux Na-Bt et FeBt-DTMA	65
III-11	Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du VNB par FeBt-DTMA	66
III-12	Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich, Langmuir et Temkin) de l'adsorption du vert de naphtol B par FeBt-DTMA	67
III-13	Régression linéaire d'ajustement à la loi de Freundlich	67
III-14	Régression linéaire d'ajustement à la loi de Langmuir	68
III-15	Régression linéaire d'ajustement à la loi de Temkin	68
III-16	Diagramme de Pareto	72
III-17	Diagrammes de diagnostic: (a) Comparaison du pourcentage d'élimination de colorant prévu et observé, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'adsorption.	73
III-18	Surfaces des réponses de rendement d'adsorption du colorant par FeBt-DTMA, (a) m/v = 1g/L, (b) C ₀ = 80mg/L, (c) pH = 7	75

Liste des Tableaux

Tableau	Titre	Page
	Chapitre I : Etude Bibliographique	
I.1	Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	04
I.2	longueur d'onde des couleurs	04
I.3	Principales caractéristiques physico- chimique du VNB	14
I.4	Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	18
I.5	Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	28
I.6	Differents types des plans d'expériences	36
	Chapitre II : Etude Expérimental	
II.1	Récapitulatif des réactifs utilisés	42
II.2	Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation	49
II.3	Matrice de PBB de l'adsorption du VNB par FeBt-DTMA	50
	Chapitre III : Résultats et Discussions	
III.1	Etalonnage du colorant VNB	55
III.2	Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques non-linéaires pour l'adsorption de VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	61
III.3	Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques linéaires pour l'adsorption de VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant	62
III.4	Paramètres d'adsorption des isothermes utilisant la regression linéaire et nonlinéaire	69
III.5	Matrice de PBB de l'adsorption du VNB par FeBt-DTMA	70
III.6	Les paramètres statistiques de la matrice de PBB des résultats de l'adsorption du VNB par FeBt-DTMA	71
III.7	Les conditions optimales d'adsorption du colorant par FeBt-DTMA	76

Tables des matières

Liste des Figures.....	I
Liste des Tableaux.....	II
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I-1 LES COLORANTS	3
I.1.1 Introduction	3
I.1.2 Définition	3
I.1.3 Les types des colorants.....	4
I.1.3.1 Colorants naturels	4
I.1.3.2 Colorants synthétiques.....	5
I.1.4 Utilisation des colorants	5
I.1.5 Classification	5
I.1.5.1 Classification chimique	5
I.1.5.2 Classification tinctoriale	9
I.1.6 Toxicité des colorants.....	12
I.1.6.1 Toxicité sur la santé humaine	12
I.1.6.2 Toxicité et impact environnemental	13
I.1.7 Présentation du colorant Vert Naphtol B (VNB)	13
I.2 LES ARGILES.....	15
I.2.1 Introduction	15
I.2.2 Définition	15
I.2.3 Propriétés et applications	15
I.2.4 Classification et structure de minéraux argileux	16
I.2.4.1 Constituants Chimiques	16
I.2.4.2 Structure cristalline des argiles	16
I.2.4.3 Classification des minéraux argileux.....	17
I.2.5 Les argiles montmorillonitiques (les bentonites)	18
I.2.5.1 Généralités	18
I.2.5.2 Classification de la Bentonite	19
I.2.5.3 L'utilisation de la bentonite.....	20
I.2.6 Les argiles modifiées.....	21
I.2.6.1 Intercalation	21
I.2.6.2 Les argiles pontées ou à piliers	21

I.2.6.3 Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques.....	22
I.2.6.4 Nanoparticules magnétiques	23
I.2.6.5 Travaux scientifiques de quelques chercheurs dans le domaine des matériaux magnétiques	24
I.3 GENERALITES SUR L'ADSORPTION.....	24
I.3.1 Introduction	24
I.3.2 Définition	25
I.3.3 Différents types d'adsorption	26
a) La physisorption (adsorption physique).....	26
b) La chimisorption (adsorption chimique).....	27
I.3.4 Isothermes d'adsorption	29
I.3.4.1 Capacité d'adsorption	29
I.3.4.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption	29
I.3.4.3 Isothermes d'adsorption	30
I.3.4.4 Classification des isothermes selon Giles.....	31
I.3.4.5 Modèles d'isothermes d'adsorption.....	32
I.3.5 Principaux facteurs influant sur l'adsorption.....	34
I.4 INITIATION AUX PLAN D'EXPERIENCES.....	35
I.4.1 Généralités.....	35
I.4.2 Définition d'un plan d'expérience	35
I.4.3 Classification des plans d'expérience	35
I.4.4 Terminologie	36
I.4.5 Matrice de Box-Behnken	39
I.4.6 Avantage du modèle de Box-Behnken.....	40
I.4.7 Méthode des surfaces de réponse (RSM)	40

Chapitre II : Etude expérimentale

II.1 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES.....	42
II.1.1 Réactifs utilisés	42
II.1.2 Appareils et instruments utilisés	43
II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS ARGILEUX	43
II.2.1 Obtention de la bentonite sodique.....	43
II.2.2 Préparation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium	44
II.2.3 Préparation d'un matériau argileux modifié par nano-oxyde de fer magnétique	44
II.3 CARACTERISATIONS.....	46
II.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)	46

II.4 ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU VERT NAPHTHOL B	46
II.4.1 Expérience d'adsorption	46
II.4.2 Procédure de dosage	47
a) Spectroscopie d'absorption UV-Visible	47
b) Détermination de λ_{max}	47
c) Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	48
II.4.3 Etude paramétrique d'adsorption	48
a) Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale du VNB	48
b) Effet du rapport solide/solution (m/v)	48
c) Effet de pH initial de la solution	48
d) Effet de la concentration initiale du colorant.....	48
II.5 OPTIMISATION D'ADSORPTION PAR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES	49
II.5.1 Préparation des plans d'expérience.....	49
II.5.1.1 Objectif.....	49
II.5.1.2 Détermination des facteurs et du domaine d'étude	49
II.5.1.3 Réponses.....	50
II.5.1.4 Analyse statistique.....	51
II.6 EVALUATION	51
II.6.1 Efficacité d'adsorption.....	51
II.6.2 Analyse de la fonction d'erreur	51
□ Coefficient de détermination (R^2)	52
□ Test du Chi carré (χ^2)	52

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Caractérisations des échantillons argileux par infra rouge.....	53
III.2 Etude de la sorption du colorant VNB	54
III.2.1 Détermination de λ_{max} du VNB et établissement de la courbe d'étalonnage	54
III.2.1.1 Détermination de λ_{max} à différents pH	54
III.2.1.2 Courbe d'étalonnage.....	55
III.2.2 Cinétique d'adsorption	56
III.2.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du VNB sur l'efficacité d'adsorption	56
III.2.2.2 Modalisation de la cinétique d'adsorption du VNB	59
□ Régression non-linéaire.....	59
□ Régression linéaire	61

III.2.3 Etude paramétrique	63
III.2.3.1 Effet du pH initial de la phase aqueuse	63
III.2.3.2 Effet du rapport solide/solution	64
III.2.3.3 Effet de la concentration initiale du VNB	65
III.2.4 Etude de l'isotherme d'adsorption	66
III.2.4.1 Régression non-linéaire	67
III.2.4.2 Régression linéaire	67
III.2.5 Optimisation des paramètres par la méthodologie de plans d'expérience	70
III.2.5.1 Analyse statistique	70
III.2.5.2 Contribution des effets.....	71
III.2.5.3 Diagnostic et précision du modèle.....	73
III.2.5.4 Analyse de la surface de réponse.....	73
III.2.5.5 Validation et confirmation du modèle	76
Références Bibliographiques	79
Annexe	
Résumé	

Introduction

Générale

L'eau est bien plus qu'une ressource, elle est la source de la vie elle-même. Considérée comme un patrimoine universel, elle doit être protégée, défendue et traitée avec le plus grand soin. Nous partageons tous la responsabilité de garantir un approvisionnement en eau sain, sûr et durable pour l'humanité, l'environnement et l'économie [1, 2].

L'eau est indispensable pour les usages domestiques, industriels et agricoles, qui requièrent tous une eau de qualité en grande quantité. Cependant, au cours de ces diverses utilisations, l'eau est souvent contaminée. Le rejet d'effluents pollués dans le milieu naturel peut avoir des conséquences graves à court et à long terme, tant sur la santé publique et l'hygiène que sur l'environnement, entraînant également des répercussions économiques significatives [3].

Les industries textile et de la tannerie, en particulier les secteurs de la teinture, de l'impression et du finissage, sont parmi les plus grandes consommatrices d'eau. Ces activités produisent des eaux résiduaires fortement polluées par des colorants acides ou basiques, des sels et des adjuvants peu ou non biodégradables, ce qui nuit gravement à la flore et à la faune aquatiques, ainsi qu'à la santé humaine via la chaîne alimentaire [4].

La sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public, accompagnée de réglementations de plus en plus strictes, encourage le développement de technologies propres et la dépollution systématique des effluents liquides. Cela permettrait de préserver ce qui peut encore l'être [5]. Pour éviter les effets toxiques de ces substances et protéger l'environnement, il est essentiel de traiter ces effluents avant leur rejet dans le milieu naturel.

Pour ce faire, plusieurs procédés performants de dépollution des eaux sont utilisés, reposant sur des méthodes physiques, chimiques et biologiques. Parmi elles, on trouve la coagulation et la floculation, la biodégradation, la filtration membranaire, l'oxydation chimique, l'échange ionique, les méthodes électrochimiques et l'adsorption. L'adsorption se distingue comme étant l'une des méthodes les plus simples, efficaces et économiques pour réduire une large gamme de polluants minéraux et organiques [6].

Parmi les techniques d'adsorption, le charbon actif est largement utilisé pour éliminer les polluants organiques en raison de sa grande surface spécifique et de sa capacité d'adsorption élevée. Toutefois, ses principaux inconvénients sont son coût élevé et la difficulté de sa régénération. En plus du charbon actif, d'autres sorbants non conventionnels tels que les fibres de tronc de banane, les graines de durian, l'annona squamosa[7], le galactomyces geotrichum, l'eichornia crassipes[8], le kaolin [9] , le feldspath [10] et la poudre d'écorce d'arbre [11] ont été étudiés pour éliminer des colorants tels que le vert de naphtol B

des solutions aqueuses. De nos jours, l'intérêt se porte sur l'utilisation de sorbants à faible coût pour capter les colorants des solutions aqueuses.

L'utilisation des argiles comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels. Ceci est justifié par l'importance de la surface développée par ce matériau, par la présence de charges négatives sur la surface, par la possibilité d'échange des cations et par une large disponibilité dans la nature.

Cependant, l'utilisation de matériaux composites offre des moyens plus simples, plus efficaces, réutilisables et faciles pour éliminer efficacement les polluants des milieux aqueux.

De plus, L'application de la technologie d'adsorption magnétique pour résoudre les problèmes environnementaux a reçu une attention considérable de nos jours car après que les adsorbants magnétiques adsorbent les contaminants de l'eau, ils peuvent être facilement séparés et collectés du milieu par un simple système d'aimant.

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 Fe_3O_4 modifiées par un tensioactif ont été utilisées comme adsorbant pour éliminer le vert de naphtol B en solution aqueuse. Ce colorant anionique a été choisi comme polluant modèle pour évaluer la capacité d'adsorption de ce matériau en raison de son importance dans le traitement de l'eau.

Pour mener à bien ce manuscrit nous l'avons divisé en trois chapitres :

Chapitre I : Une étude bibliographique composée de quatre parties :

- La première partie présente des notions générales sur les colorants.
- La seconde partie est consacrée à la description générale des argiles, notamment la bentonite.
- La troisième partie aborde le phénomène d'adsorption.
- La quatrième partie est dédiée à la méthodologie des plans d'expérience.

Chapitre II : Présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Chapitre III : est consacré à la présentation et la discussion des différents résultats obtenus.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I-1 LES COLORANTS

I.1.1 Introduction

La principale cause de la pollution de l'eau réside dans le rejet de divers produits chimiques toxiques, tels que les colorants, les métaux, les produits organiques et les médicaments. Les industries du textile, du cuir, du papier, du plastique, des cosmétiques, de l'alimentation et des minéraux sont responsables du rejet de grandes quantités d'effluents colorés, constituant ainsi un problème environnemental majeur [12]. Le déversement non traité des eaux usées contenant des colorants industriels dans les rivières et les lacs engendre de nombreux problèmes. Certains colorants possèdent des propriétés mutagènes, cancérogènes ou tératogènes, en plus de colorer les masses d'eau, affectant également les algues et le phytoplancton des lacs et des rivières. Une gestion inadéquate des eaux usées favorise des perturbations de la solubilité du gaz, entraînant des dommages pour les organismes aquatiques et perturbant leurs zones de reproduction et de refuge [13, 14]. Dans ce contexte, ce chapitre se concentrera sur une revue bibliographique des grandes familles chimiques de colorants, qui représentent une part importante du marché des colorants industriels, ainsi que sur leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement.

I.1.2 Définition

Un colorant est défini comme un produit ayant la capacité de teindre une substance de manière durable [15]. Ces substances peuvent être des composés chimiques colorés, qu'ils soient d'origine naturelle ou synthétique et sous forme organique. Ces composés sont largement utilisés pour colorer une variété de matériaux tels que les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc [16]. Les colorants possèdent des groupements responsables de leur couleur, appelés chromophores, ainsi que des groupements facilitant leur fixation, appelés auxochromes [15].

Le Tableau I.1 présente les groupements chromophores classifiés selon leur intensité décroissante. Les chromophores, qui sont des systèmes impliquant des liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition, jouent un rôle crucial dans la couleur des composés. En plus de ces chromophores, il existe des groupements auxochromes, d'autres groupes d'atomes du chromogène, qui peuvent intensifier ou modifier la couleur induite par le chromophore. Les colorants se distinguent les uns des autres par les combinaisons spécifiques d'orbitales moléculaires. En considérant les transitions énergétiques post-absorption de la lumière, chaque molécule présente des niveaux d'énergie propres, ce qui explique la diversité des couleurs observées [17].

Tableau I.1 Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (- NH₂)
Nitroso (-NO ou N-OH)	Méthylamino (-NHCH₃)
Carbonyl (C=O)	Diméthyamino (-N(CH₃)₂)
Vinyl (-CH=CH₂)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure -C=S	Groupes donneurs d'électrons

Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La conversion de la lumière blanche en lumière colorée, que ce soit par réflexion sur une surface, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes connus sous le nom de chromophores. La molécule colorante elle-même est appelée chromogène. En général, plus le groupement chromophore libère facilement un électron, plus la couleur est intense [18].

Tableau I.2 longueur d'onde des couleurs

Longueur d'onde (nm)	Champ chromatique	Couleur	Longueur d'onde (nm)	Champ chromatique	Couleur
380 — 449	Violet	445	573 — 575	Jaune-vert	574
449 — 466	Violet-bleu	455	575 — 579	Jaune	577
466 — 478	Bleu-violet	470	579 — 584	Jaune-orangé	582
478 — 483	Bleu	480	584 — 588	Orangé-jaune	586
483 — 490	Bleu-vert	485	588 — 593	Orangé	590
490 — 510	Vert-bleu	500	593 — 605	Orangé-rouge	600
510 — 541	Vert	525	605 — 622	Rouge-orangé	615
541 — 573	Vert-jaune	555	622 — 780	Rouge	650

I.1.3 Les types des colorants

Il existe deux types de colorants : naturels et synthétiques.

I.1.3.1 Colorants naturels

Les colorants naturels sont dérivés de diverses sources, notamment les plantes (bois, racines, grains, fleurs, fruits, etc.), et parfois même des corps d'animaux. Les colorants jaunes

sont les plus abondants parmi eux. On distingue deux catégories principales de colorants naturels: les colorants à mordant et les colorants de cuve. Il est à noter que seuls les premiers présentent une faible solubilité dans l'eau.

I.1.3.2 Colorants synthétiques

Les propriétés des colorants synthétiques peuvent être spécifiquement ajustées en fonction de leur application. La synthèse de ces colorants est principalement réalisée à partir de produits pétroliers, en particulier du benzène et de ses dérivés tels que le toluène, le naphtalène, le xylène et l'anthracène [19]. Leur utilisation dans l'industrie de la coloration et du textile est en constante augmentation en raison de leurs couleurs qui sont souvent considérées comme plus vibrantes par rapport aux colorants naturels [20].

I.1.4 Utilisation des colorants

Les colorants trouvent des applications étendues dans plusieurs domaines, notamment :

- Le textile et l'industrie du cuir.
- L'industrie des matières plastiques, où ils sont utilisés comme pigments.
- Le secteur du bâtiment, notamment dans la fabrication de peintures en tant que pigments.
- L'industrie pharmaceutique, où ils sont utilisés comme colorants.
- L'industrie cosmétique.
- L'industrie agroalimentaire, où ils sont utilisés comme colorants alimentaires.
- Diverses industries, notamment celles liées aux carburants et aux huiles[21].

I.1.5 Classification

En règle générale, on peut classifier les colorants selon deux modes distincts [22]:

- Classification chimique: se base sur leur composition chimique.
- Classification tinctoriale: se base sur les méthodes d'application sur divers substrats [23].

I.1.5.1 Classification chimique

Le classement des colorants peut être établi en fonction de leur structure chimique, en se basant soit sur le groupe chromophore responsable de leur couleur, soit sur leur groupement auxochrome facilitant leur fixation [24], ainsi en peut distinguer:

a) Colorants azoïques

Les colorants azoïques se définissent par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques [22]. On les classe en mono-azoïques, bis azoïques et poly azoïques en fonction du nombre de chromophores [25]. Actuellement prédominante, cette catégorie représente plus de la moitié de la production mondiale de matières colorantes (plus de 50 %) [26] (**Figure I-1**).

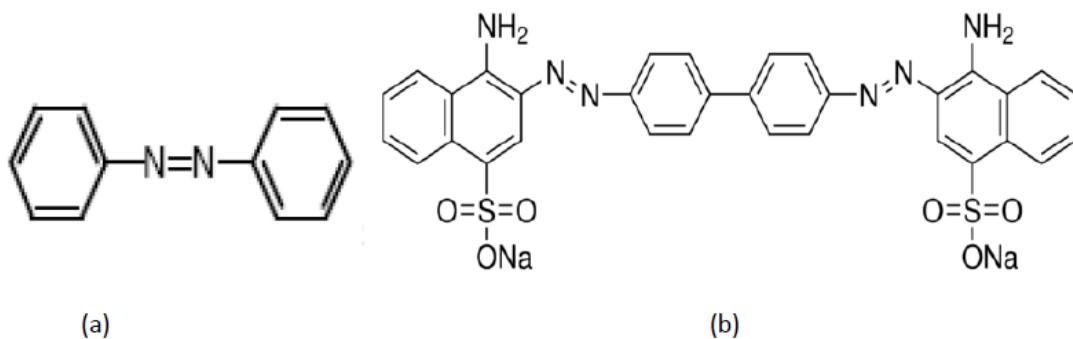


Figure I-1 (a) Structure générale des colorants azoïques
(b) Structure du rouge Congo

b) Colorants xanthènes

Le chromophore xanthène se compose d'un cycle pyrone constitué de deux noyaux aryles reliés par un atome d'oxygène (**Figure I-2**)^[27]. Ces composés sont des dérivés de la fluorescéine halogénée et se caractérisent par une fluorescence intense. Les colorants xanthènes sont largement employés dans l'industrie alimentaire, cosmétique, textile et d'impression en tant qu'agents colorants ^[28].

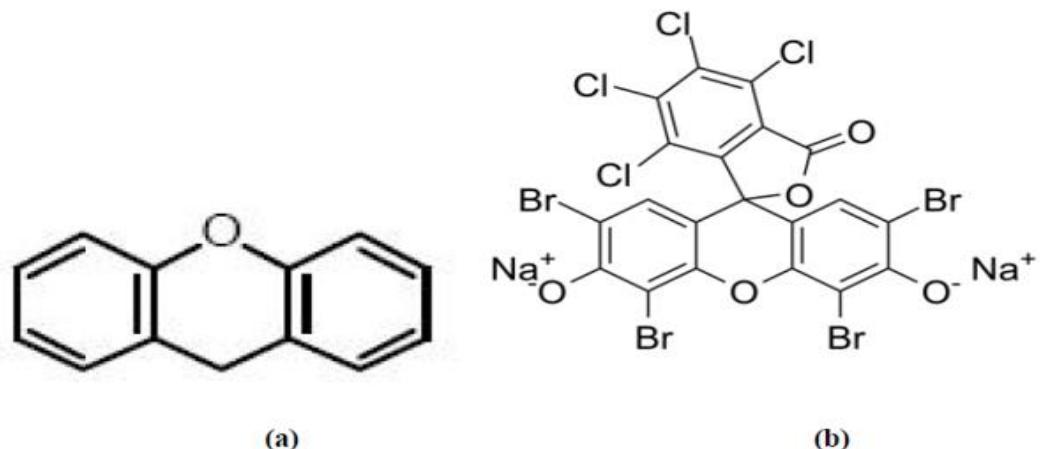


Figure I-2 (a) Structure générale des colorants xanthènes
 (b) Structure de phloxine B

c) Colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont des dérivés de l'anthracène, ces composés démontrent que leur chromophore est un noyau quinonique auquel peuvent se lier des groupes hydroxyles ou amino. Les chromophores dans ces composés se manifestent sous la forme de groupes carbonyles (**Figure I-3**)[29].

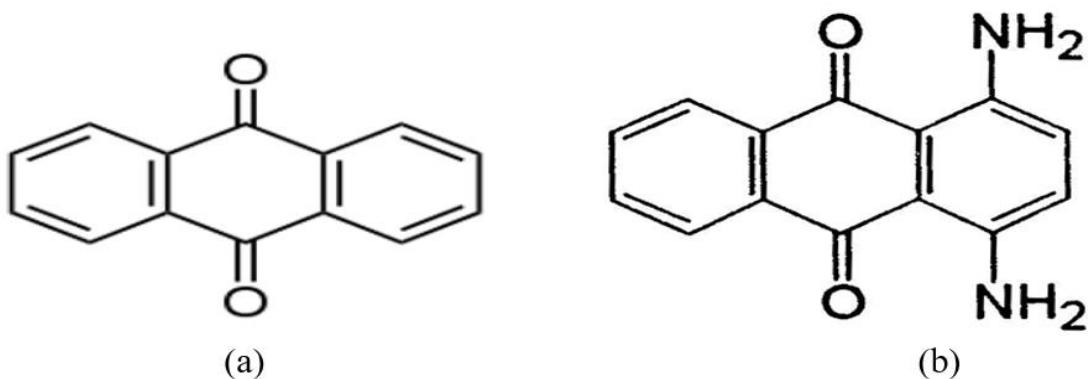


Figure I-3 (a) Structure générale des colorants anthraquinoniques
 (b) Structure du disperse violet 1

d) Colorants triphénylméthanes

Le triphénylméthane, dérivé du méthane, est un hydrocarbure caractérisé par la présence de trois cycles phényle reliés à un carbone central (**Figure I-4**). Il est largement employé dans l'industrie du papier et du textile pour la coloration de divers matériaux tels que le nylon, la laine, la soie et le coton. Parallèlement, il trouve des applications médicales en tant que marqueur biologique et en tant qu'agent antifongique, principalement utilisé dans l'élevage de poissons et de volailles [30]. Ces propriétés font du triphénylméthane un composé polyvalent aux usages variés et importants dans plusieurs secteurs.

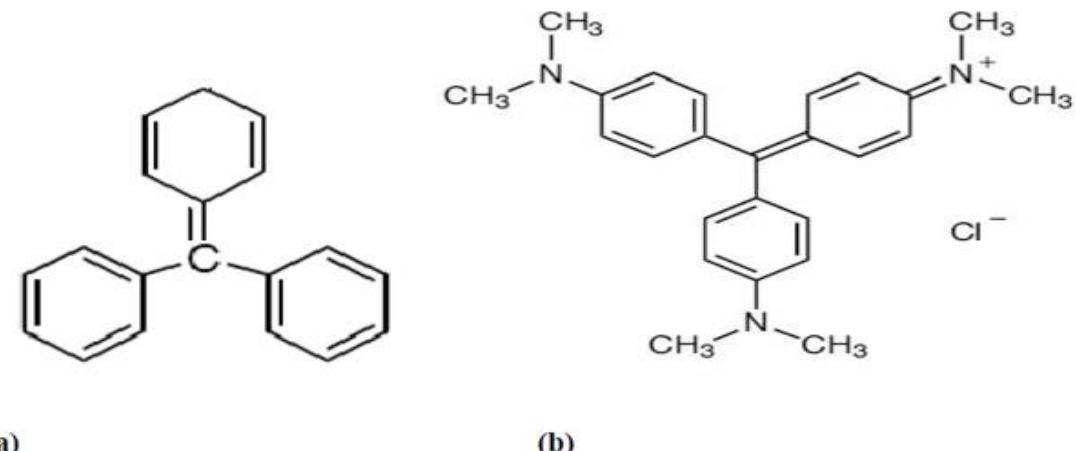


Figure I-4 (a) Structure générale des colorants triphénylméthanes.
 (b) Structure du violet cristal

e) Colorants indigoïdes

Leur nom est dérivé de l'indigo, à partir duquel ils sont issus (**Figure I-5**). Les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du Bleu Indigo induisent des effets hypsochromes significatifs, offrant une gamme de couleurs allant de l'orange au turquoise [31]. Les colorants indigoïdes sont largement utilisés dans l'industrie textile, en tant qu'additifs dans les produits pharmaceutiques et la confiserie, ainsi que dans le domaine des diagnostics médicaux [32].

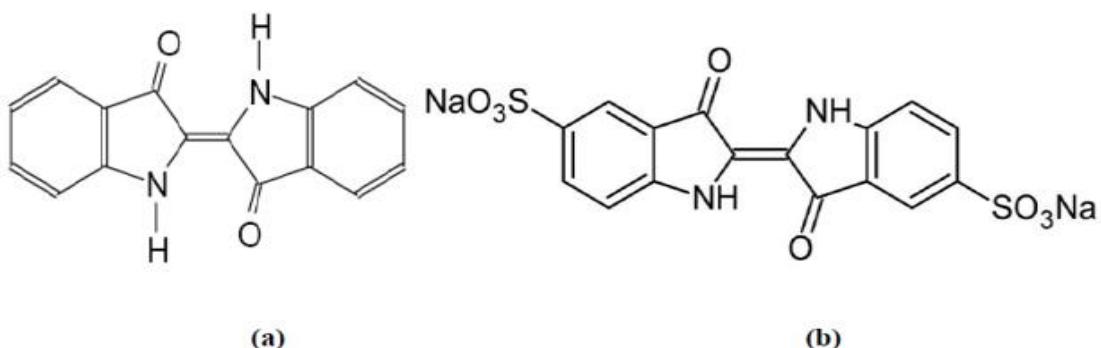


Figure I-5 (a) Structure général des colorants indigoïdes
(b) Structure d'indigo carmine

f) Colorants phtalocyanines

Dérivées d'un colorant industriel utilisé depuis le début du **20^{ème}** siècle dans la formulation des encres [33], les phtalocyanines ont également attiré un vif intérêt dans le domaine des nanomatériaux, en raison de leur capacité à s'auto-assembler par le biais d'interactions π - π [34]. Ces composés présentent une structure complexe centrée sur l'atome de cuivre. Les colorants de la famille des phtalocyanines sont obtenus par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) (**Figure I-6**) [35].

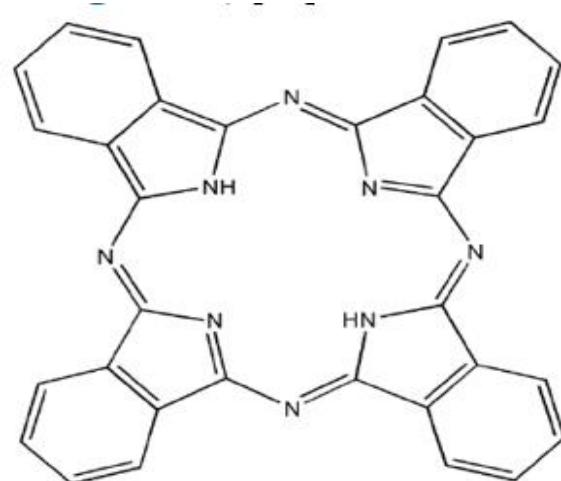


Figure I-6 Structure générale des colorants phtalocyanines

g) Colorants nitrés et nitrosés

Leur utilisation persiste en raison de leur coût très abordable, attribuable à la simplicité de leur structure moléculaire qui se caractérise par la présence d'un groupe nitro (-NO_2) en position ortho par rapport à un groupe électrodonneur tel qu'un hydroxyde ou des groupes aminés (**Figure I-7**) [36].

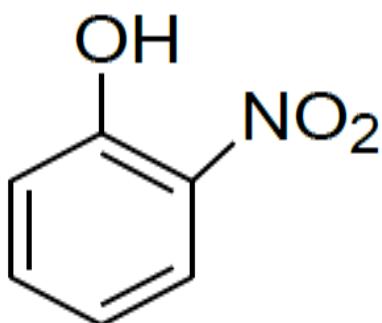


Figure I-7 Structure générale des colorants nitrés et nitrosés

I.1.5.2 Classification tinctoriale

Bien que la classification chimique demeure cruciale pour le fabricant de teintures, le teinturier préfère souvent une classification basée sur les applications spécifiques. Cette approche fournit des informations essentielles sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité envers différentes fibres, ainsi que le type de fixation. La force de cette fixation varie en fonction du caractère ionique, hydrogène, van der Waals ou covalent de la liaison entre le colorant et le substrat. Plusieurs catégories de colorants sont classées selon leur mode opératoire, notamment les colorants acides, les colorants directs, les colorants mordants, les colorants basiques, les colorants pigmentaires, les colorants de cuve, les colorants soufrés, les colorants réactifs et les colorants dispersés. Certains de ces colorants, tels que les pigments, sont insolubles dans l'eau [24].

Voici Les différentes classes correspondantes de la classification tinctoriale :

a) Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont des composés qui se dissolvent dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils tirent leur nom de leur capacité à teindre certaines fibres (telles que les fibres animales protéïniques et les polyamides) dans un milieu acide. L'affinité élevée entre le colorant et la fibre est le résultat de liaisons ioniques formées

entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino présents dans les fibres textiles (Figure I-8) [37].

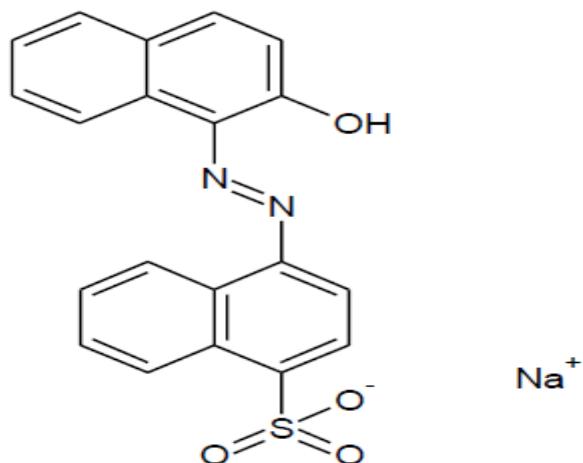


Figure I-8 Structure chimique des colorants acides ou anioniques

b) Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques se caractérisent par leur excellente solubilité dans l'eau, étant donné qu'ils sont des sels d'amines organiques. Les liaisons se forment entre les sites anioniques des fibres et les sites cationiques des colorants. Ces colorants ont la capacité de teindre directement la laine, la soie, les fibres acryliques, et autres (Figure I-9) [38].

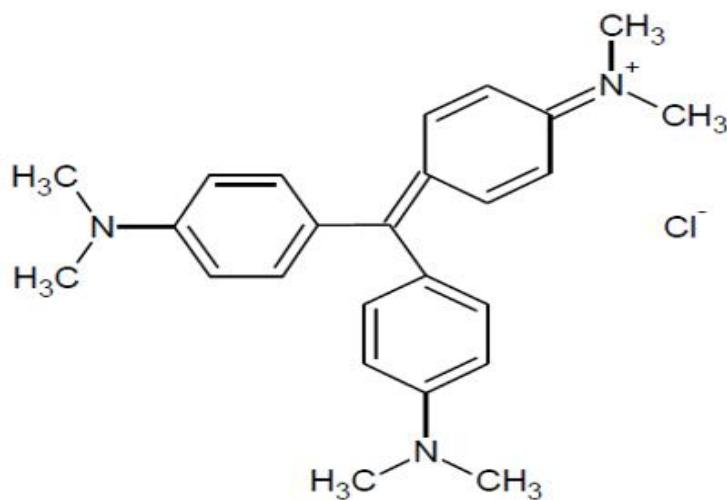


Figure I-9 Structure chimique des colorants basiques ou cationiques

c) Les colorants de cuves

Les colorants de cuves ne se dissolvent pas dans l'eau. Ils sont couramment employés, tel que l'indigo pour teindre les articles en jean. Le processus commence par une réduction alcaline du colorant, ce qui engendre la formation de leuco-dérivés (forme soluble). Ensuite,

le colorant est ré-oxidé *in situ* pour retrouver sa forme insoluble initiale, ce qui permet sa fixation sur les fibres (**Figure I-10**) [39].

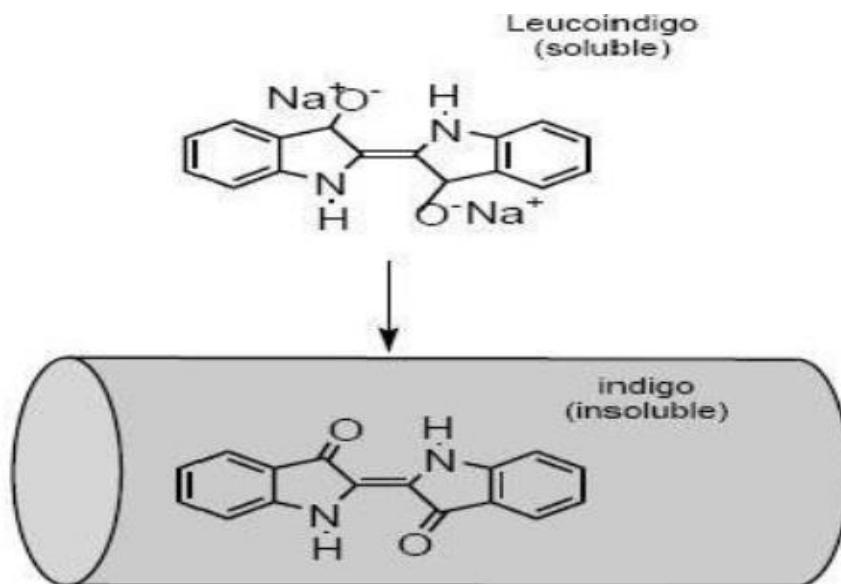


Figure I-10 Structure chimique des colorants de cuves

d) Les colorants dispersés

Les colorants dispersés présentent une faible solubilité dans l'eau et sont utilisés sous forme de poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Ils sont principalement utilisés pour teindre les fibres artificielles et synthétiques (**Figure I-11**) [40].

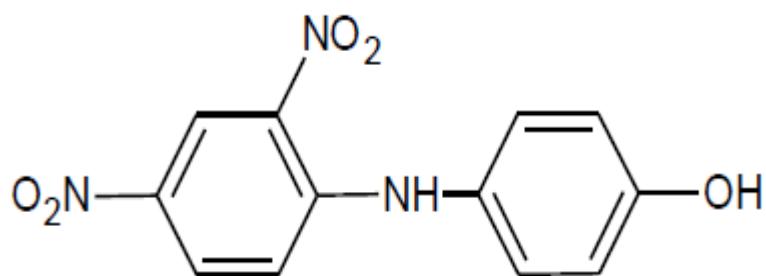


Figure I-11 Structure d'un colorant dispersé

e) Colorants à mordant

Ces colorants sont solubles et exigent un traitement de mordançage afin d'adhérer aux fibres textiles grâce à l'utilisation d'oxydes de certains métaux tels que l'aluminium, le fer, le cobalt et le chrome. Le chrome est largement préféré, de sorte que les colorants à mordant sont souvent désignés sous le nom de colorants au chrome ou colorants chromatables (**Figure I-12**) [41].

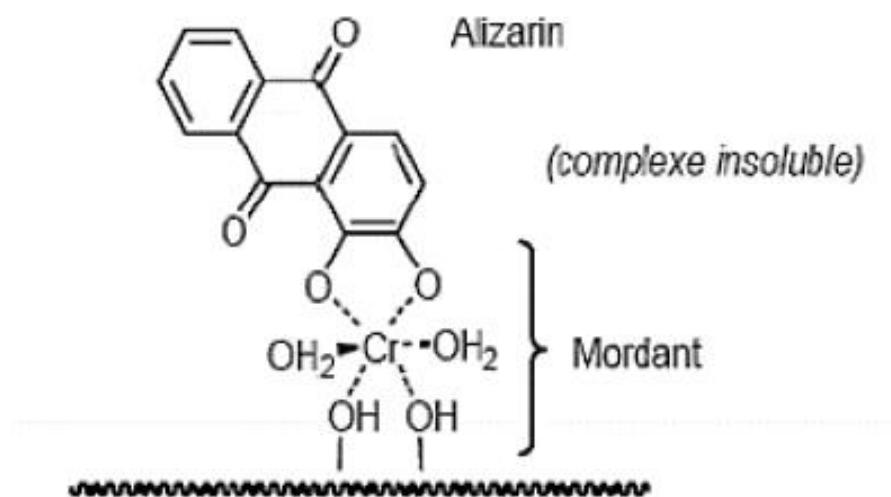


Figure I-12 Structure chimique des colorants mordants

f) Les colorants directs

Ces colorants anioniques tirent leur appellation de leur capacité à se lier directement aux fibres cellulosiques. Leur fixation sur les fibres se fait par des liaisons faibles, ce qui explique leur faible résistance aux conditions humides telles que l'eau et le lavage (**Figure I-13**) [42].

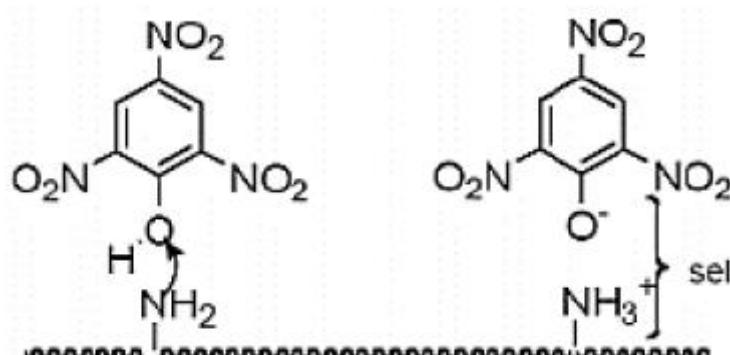


Figure I-13 Structure de colorants directs

I.1.6 Toxicité des colorants

I.1.6.1 Toxicité sur la santé humaine

Diverses études de recherche ont approfondi les effets néfastes des colorants sur la santé humaine, révélant qu'ils possèdent plusieurs propriétés préoccupantes. Ces colorants sont associés à des risques de génotoxicité et de mutagénicité, ainsi qu'à une potentialité d'induire des cancers de la thyroïde et des tumeurs des glandes surrénales. De plus, ils

renferment des composés cancérigènes et peuvent impacter le fonctionnement du système nerveux central. Leur action inhibitrice sur certaines enzymes est également documentée, tout comme leur capacité à accroître la perméabilité intestinale, entraînant ainsi des préoccupations supplémentaires pour la santé [36].

I.1.6.2 Toxicité et impact environnemental

Les déversements de colorants provenant des industries textiles dans les cours d'eau présentent un danger significatif pour la biodiversité. En effet, ces substances toxiques peuvent altérer l'équilibre des écosystèmes aquatiques en réduisant la quantité d'oxygène dissous dans l'eau. Leur présence prolongée peut perturber les processus naturels de régénération des rivières et des zones aquatiques, affectant ainsi la capacité d'auto-épuration des milieux aquatiques et entravant la croissance des plantes aquatiques. De plus, ces colorants peuvent nuire à différentes espèces animales, y compris les poissons et les microorganismes, entraînant des effets dommageables sur la chaîne alimentaire et la biodiversité globale des écosystèmes aquatiques. Il est donc impératif de traiter efficacement les effluents chargés en colorants pour préserver l'environnement et maintenir l'équilibre des écosystèmes aquatiques [43].

I.1.7 Présentation du colorant Vert Naphtol B (VNB)

Ces colorants contiennent des groupes nitro (-NO_2) ou nitroso (-NO) en tant que chromophores, et des groupes hydroxyles (-OH) en tant qu'auxochromes. Les colorants nitroso sont des dérivés complexes métalliques de nitrosophénols ou de naphtols.

Le vert naphtol B (VNB), de formule moléculaire $\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$, est un colorant nitroso vert commercial important, un indicateur complexométrique avec trois groupes SO_3^{2-} et une structure de naphtalène lui conférant une excellente solubilité dans l'eau et une bonne stabilité. Ce colorant n'est pas biodégradable et sa présence dans l'eau est 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 agit comme colorant acide et possède d'excellentes caractéristiques redox. Ce type de colorant est capable de subir une électro polymérisation en solution aqueuse, produisant une couche stable redox active. Le VNB provoque une irritation cutanée et une irritation oculaire grave, peut provoquer une irritation respiratoire et est nocif pour la vie aquatique avec des effets durables [44].

Le sel de sodium du vert de naphtol Y, soluble dans l'eau, est une autre forme de ce colorant utilisée dans diverses industries de teinture. Sa présence dans les masses d'eau affecte

négativement la photosynthèse et d'autres processus métaboliques, imposant un stress aux biotes aquatiques[45, 46]. Par conséquent, l'élimination du colorant vert naphtol B des eaux polluées est d'une importance capitale.

Dans le cadre de recherches en cours, l'élimination du colorant vert de Naphtol B est étudiée en utilisant un nanomatiériaux argileux magnétique comme adsorbant. L'optimisation des caractéristiques de sorption vise à maximiser l'efficacité de l'élimination du colorant (**Figure I-14**)

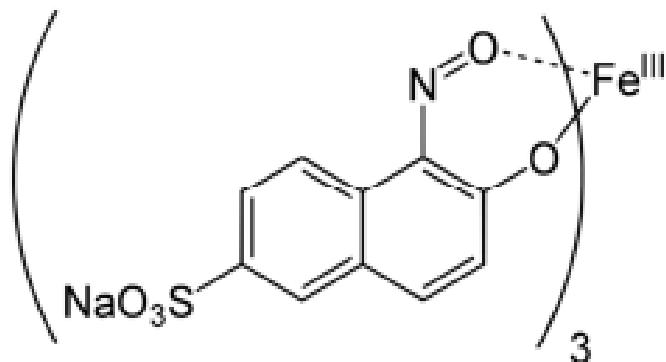


Figure I-14 Structure du colorant Vert de Naphtol B

Le colorant vert naphtol B a été choisi dans l'étude en raison de ses propriétés physiques et chimiques indiquées dans le **Tableau I.3** :

Tableau I.3 Principales caractéristiques physico-chimique du VNB

Nom	Vert naphtol B
Formule brute	C ₃₀ H ₁₅ FeN ₃ Na ₃ O ₁₅ S ₃
Appellation chimique	Tri sodium 6-hydroxy-5-nitrosonaphtalène-2-sulfonate fer
Utilisation	Teinture textiles, papier, savon, indicateur complexométrique.
Solubilité dans l'eau	Soluble
Poids moléculaire (g/mol)	878,58
λ _{max}	714 nm
Précautions	Toxique pour l'environnement, irritant pour la peau, les yeux et les voies respiratoires.

I.2 LES ARGILES

I.2.1 Introduction

Depuis des millénaires, les matériaux argileux sont parmi les matières premières les plus utilisées par l'homme en raison de leur abondance naturelle et de leur disponibilité. Leur utilisation s'étend à divers domaines tels que la poterie, la construction, la pétrochimie, l'alimentation, l'industrie, la protection de l'environnement et le domaine de la santé. Ces matériaux ont prouvé leur efficacité à maintes reprises au fil du temps [47].

Les argiles présentent des propriétés et une composition variables en fonction de leurs conditions de formation. La diversité des argiles trouve son origine dans l'altération progressive de différentes roches au cours des temps géologiques [48].

Les termes "argiles", "matériaux argileux", "substrat argileux" et "roches argileuses" sont des synonymes qui désignent un matériau naturel présent sous forme de gisements ainsi que de quantités variables dans les sols et les sédiments [49].

I.2.2 Définition

Le terme "argile" englobe différentes significations selon les domaines tels que la mécanique des sols, la mécanique des roches ou la physique du sol. Il peut faire référence à divers éléments : une diversité de minéraux, une catégorie de roches, un type de sol ou encore une classification granulométrique. Malgré cette variété, ces matériaux partagent tous la présence de minéraux argileux, composés principalement de silicates, qui leur confèrent des caractéristiques spécifiques, notamment en ce qui concerne leur réaction à l'eau, par rapport à d'autres sols ou roches.

Les argiles sont des minéraux fins d'origine minérale. Le terme "argile" dérive du mot grec "argilos", qui signifie blanc, les céramistes classent les matériaux en fonction de leur réaction à la chaleur [50]. Ces minéraux sont des silicates d'aluminium, composés de feuillets empilés, d'où leur appellation de phyllite ou d'agrégats fibreux ayant une taille moyenne de 2 µm [51]. L'hydratation et le gonflement des argiles sont principalement dus à la présence de charges électriques en surface et à l'échange de cations inter foliaires.

I.2.3 Propriétés et applications

Les propriétés polyvalentes des argiles, telles que le gonflement-retrait, l'adsorption, l'échange d'ions et la nature de leurs surfaces, déterminent leurs diverses applications. Leur nature colloïdale, associée à l'eau, permet leur façonnage pour créer des matériaux céramiques

utilisés en décoration et en cuisine après séchage et cuisson. En les combinant avec du calcaire à haute température, elles deviennent des ciments. Associées à des minéraux riches en alumine, elles servent de matériaux réfractaires. Leurs propriétés colloïdales sont également exploitées dans diverses industries telles que la papeterie et la cosmétique. Leur capacité d'adsorption est cruciale en agriculture pour les échanges d'ions minéraux et en industrie pour la purification des eaux et d'autres procédés. Les argiles ont aussi des propriétés catalytiques grâce à leurs microcristaux étendus, et elles jouent des rôles essentiels dans le milieu naturel, notamment dans l'amélioration de la fertilité des sols, la rétention des polluants, la formation de barrières pour le stockage des déchets, et dans les propriétés rhéologiques des boues de forage. Elles sont également utilisées comme traceurs pour divers processus géochimiques et pétroliers [52].

I.2.4 Classification et structure de minéraux argileux

I.2.4.1 Constituants Chimiques

La composition chimique des argiles est très semblable à la composition moyenne de la surface terrestre. Celle-ci est composée d'au moins de 50 % de silicates d'alumine plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme des oxydes et hydroxydes de fer, carbonates, quartz [53].

I.2.4.2 Structure cristalline des argiles

Le réseau cristallin de base est composé de deux éléments cruciaux : le silicium et l'aluminium, entourés d'oxygène et d'hydroxyle. Dans ce réseau, le silicium occupe le centre d'un tétraèdre tandis que l'aluminium est au centre d'un octaèdre. L'agencement de plusieurs tétraèdres ou octaèdres forme des couches respectives. (**Figure I-15**)

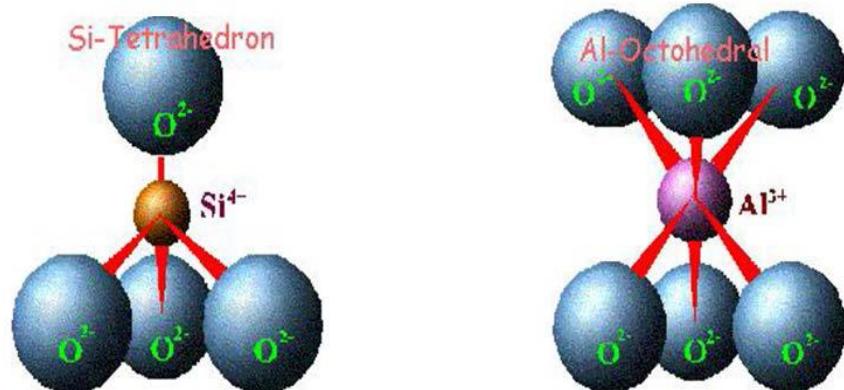


Figure I-15 Structure tétraédrique et octaédrique des couches d'argile

L'organisation en couches tétraédriques et octaédriques donne naissance à un feuillet élémentaire, souvent séparé par un espace inter foliaire (**Figure I-16**). Cet espace peut être vide ou contenir des cations alcalins ou alcalino-terreux ainsi que des molécules d'eau. Les cations présents dans l'espace inter foliaire peuvent être facilement remplacés par d'autres cations [54].

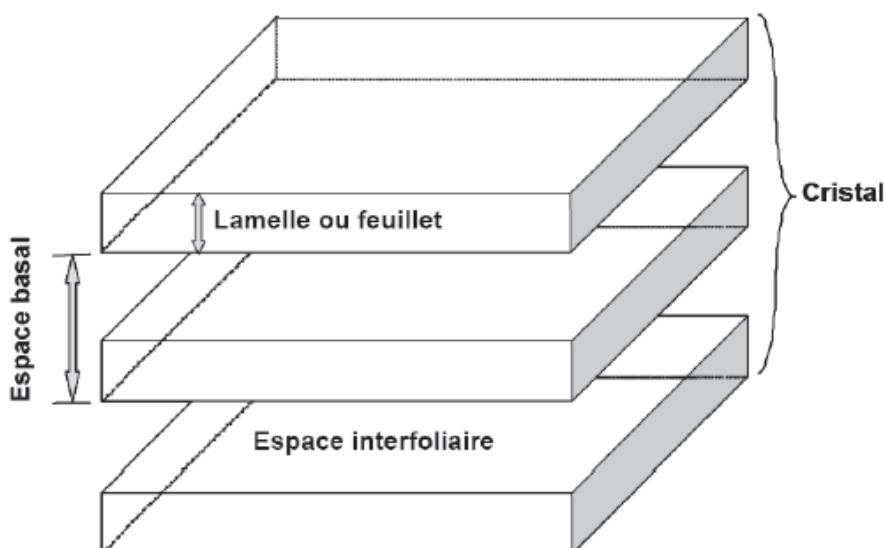
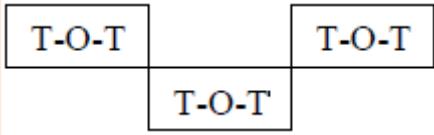


Figure I-16 Structure générale des phyllosilicates

I.2.4.3 Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux repose sur des caractéristiques structurales, notamment le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Les minéraux argileux appartenant au groupe des phyllosilicates se composent de couches élémentaires organisées de façon spécifique : tétraèdres (SiO) et octaèdres (Al/MgO-OH). Le **Tableau I.4** présente la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [55].

Tableau I.4 Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H ₂ O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux en lattes 

I.2.5 Les argiles montmorillonitiques (les bentonites)

I.2.5.1 Généralités

En 1898, Knight a introduit le terme "bentonite" pour décrire une argile plastique extrêmement colloïdale et très gonflante provenant de la région de Fort Benton dans le Wyoming, aux États-Unis d'Amérique [56]. Ce terme a ensuite été généralisé pour englober les matériaux naturels principalement composés de smectites et présentant des propriétés similaires.

Plus spécifiquement, la bentonite est une argile dont le composant principal est la montmorillonite. Ce nom a été proposé pour la première fois en 1847 pour désigner une argile plastique découverte à Montmorillon, en France [57].

La Bentonite contient plus de 75 % de Montmorillonite. Les principaux gisements économiquement significatifs de Bentonite en Algérie se situent dans la région de l'Oranie, à l'ouest du pays. En particulier, la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) possède des réserves estimées à un million de tonnes, tandis que celle de Mostaganem (M'Zila) a des réserves de deux millions de tonnes [55].

Après un traitement chimique, ces produits sont utilisés dans les boues de forage et pour la décoloration des huiles. Une fois traitées mécaniquement, les bentonites trouvent également des applications dans divers domaines tels que la fonderie, les engrains, les pesticides, le génie civil et la céramique, entre autres [58].

I.2.5.2 Classification de la Bentonite

Il existe deux types de Bentonite :

- la Bentonite sodique ou à base de sodium (Na-bentonite) qui augmente de volume lorsqu'elle est humide et qui peut absorber plusieurs fois sa masse en eau.
- La Bentonite calcique (Ca-bentonite).

La Bentonite est une alumino-silicate phylliteuse, c'est une smectite avec des feuillets élémentaires de type (2:1) séparés par des molécules d'eau (Figure I-17) [58].

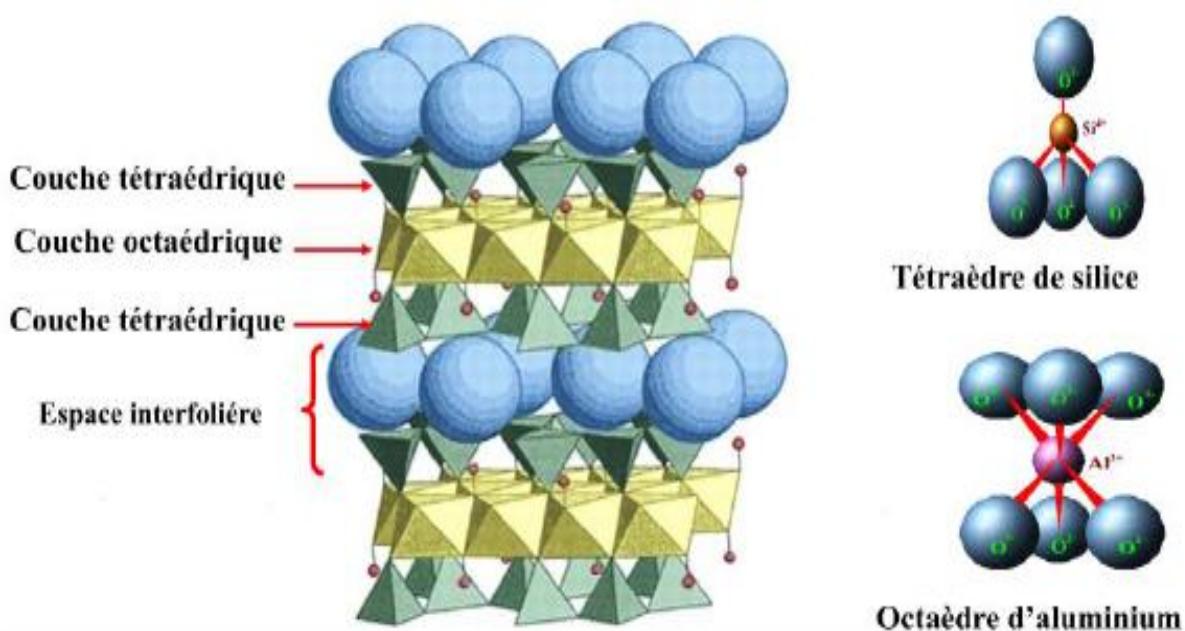


Figure I-17 Structure de la bentonite

Le cristal est constitué par une couche médiane d'ions de silicium situé à tétraèdre dont le sommet est occupé par des atomes d'oxygènes. Les ions aluminiums sont situés à l'intérieur d'octaèdre dont les sommets sont quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyyles [58].

I.2.5.3 L'utilisation de la bentonite

La bentonite présente des propriétés spéciales telles que l'hydratation, le gonflement, l'absorption d'eau, la viscosité et la thixotropie, ce qui en fait un matériau précieux pour diverses utilisations et applications. Voici quelques exemples:

- Dans le domaine du génie civil, la bentonite est traditionnellement utilisée comme agent thixotropique, de soutien et de lubrifiant pour les murs.
- Ses capacités d'adsorption/absorption sont très bénéfiques pour la purification des eaux usées, conformément aux directives environnementales qui recommandent l'utilisation de sols à basse perméabilité contenant naturellement de la bentonite pour étancher les constructions et réhabiliter les remblais afin de protéger les eaux souterraines des polluants.
- Elle est également utilisée comme composant de boues pour le forage de puits pétroliers.
- En médecine, la bentonite est utilisée comme antidote en cas d'empoisonnement par des métaux lourds.
- Les catalyseurs chimiques à base d'argile modifiée trouvent des applications variées où la catalyse acide est essentielle, notamment dans les processus d'alkylation pour produire des additifs de carburant [59].

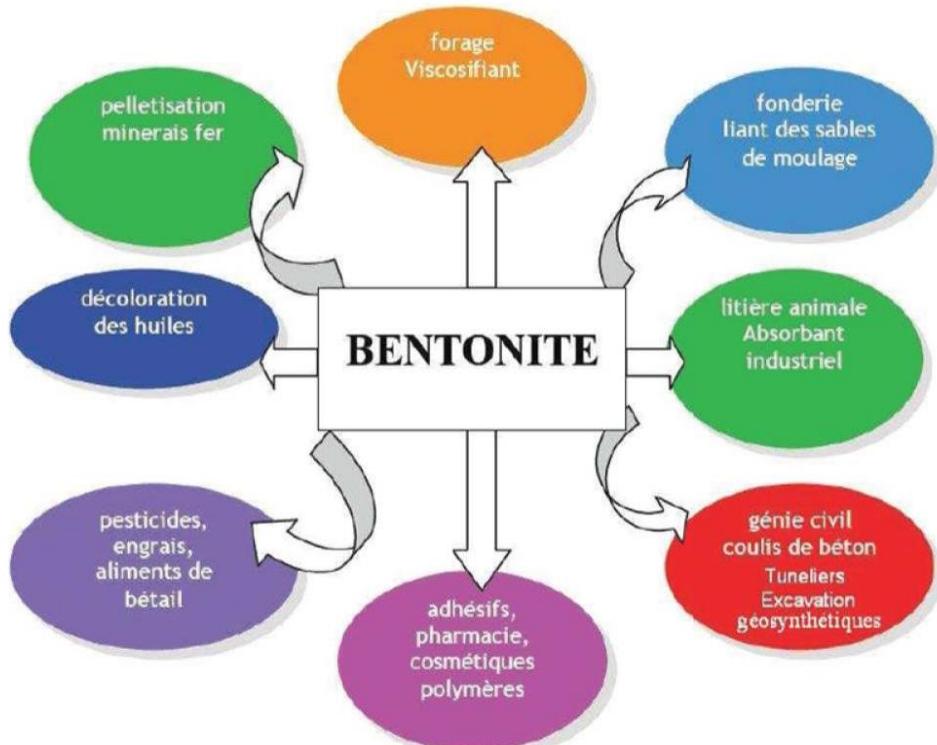


Figure I-18 Domaines industriels d'utilisation des bentonites

I.2.6 Les argiles modifiées

La modification de la bentonite permet d'élargir ses domaines d'application. La composition chimique des minéraux argileux varie en fonction de leur origine, influençant la charge des couches, la capacité d'échange cationique, la capacité d'adsorption et la morphologie. Ces facteurs jouent un rôle important dans la modification des bentonites naturelles.

Le terme d'activation fait référence aux traitements chimiques et physiques employés pour améliorer les capacités d'adsorption des bentonites. Il existe différentes méthodes pour la modification de la bentonite, telles que le pontage [60], l'ajout de polymère [61], le traitement avec un tensioactif cationique [62], l'activation acide [63] et le traitement thermique [64]. L'objectif de ces modifications est d'améliorer les propriétés physico-chimiques, la capacité d'adsorption et d'exploiter les propriétés exceptionnelles de ce matériau à l'échelle industrielle

I.2.6.1 Intercalation

L'intercalation est une insertion d'espèces chimiques entre les feuillets des argiles, qui voit le plus souvent son espace inter foliaire augmenté. Ceci se traduit alors par le déplacement des distances d (001) observées par la diffraction des rayons X (DRX).

I.2.6.2 Les argiles pontées ou à piliers

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais). Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations inter foliaires du minéral argileux avec des poly cations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à une température élevée (300–500°C) pour transformer les poly cations en piliers d'oxydes métalliques (**Figure I-19**). La distance basale inter lamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de poly cations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la d'hydroxylation et la déshydratation mise en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces inter foliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de

plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes [65].

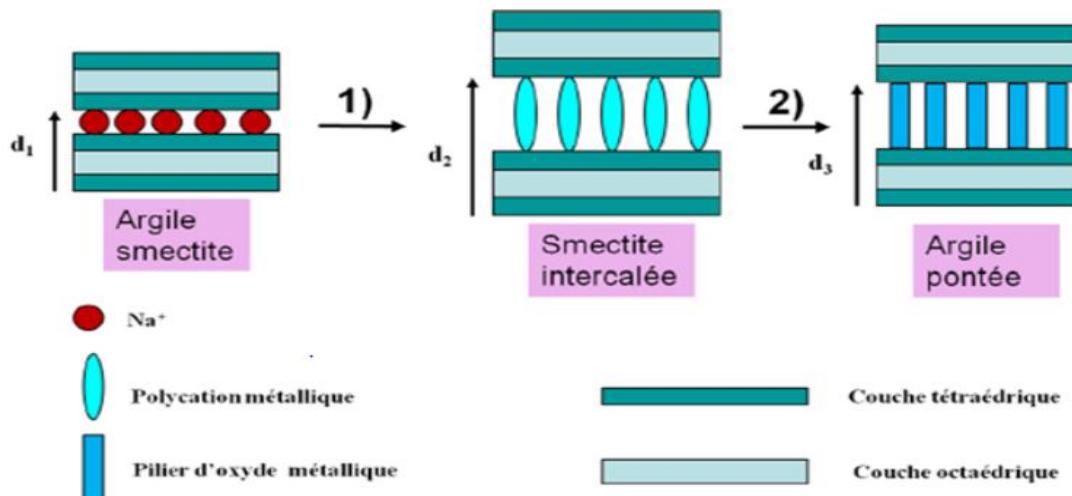


Figure I-19 Les étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles,
 $d_1 < d_3 < d_2$.

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal, **Etape 2 :** calcination

1.2.6.3 Bentonites modifiées avec des tensioactifs cationiques

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de la forme $(CH_3)_3NR^+$ (où R est un groupement alkyle) [66] sont couramment utilisés pour la formulation des bentonites organiques. La préparation des bentonites organophiles à partir de tensioactifs cationiques met en jeu un échange de cations avec la bentonite et des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du tensioactif. Lorsque la concentration des tensioactifs cationiques est faible, seul l'échange d'ions a lieu en formant une monocouche. La formation de bicouche a lieu lorsque la concentration des tensioactifs cationiques augmente à mesure que les interactions de van der waals deviennent importantes entre les chaînes hydrocarbonées. Tohdee et al. ont étudié l'adsorption de l'ion cuivre (II) et du zinc (II) sur la bentonite modifiée par le chlorure de cétkonium (chlorure de benzylhexadécylidiméthylammonium) [62]. Les résultats montrent que les capacités d'adsorption maximales étaient de 50,76 et 35,21 mg/g pour le cuivre (II) et le zinc (II), respectivement, comparées à 19,76 et 15,46 mg/g pour la bentonite naturelle. Ceci a été attribué à l'effet du traitement par tensioactif cationique de la bentonite en modifiant les groupes fonctionnels de la bentonite naturelle et en augmentant à la fois la capacité d'adsorption et l'affinité cationique de la bentonite.

Dans cette étude notre argile a été modifié par un tensioactif de bromure dodécytriméthylammonium qui est utilisé comme surfactant, comme émulsifiant de caoutchouc et d'asphalte et comme agent antistatique de fibres synthétiques. Il agit comme un surfactant ionique et utile dans la préparation des nanoparticules d'or avec le dodécylsulfate de sodium. Il est également utilisé comme décapants pour peinture et stabilisateurs moussants. Il est utilisé pour préparer le bromure de dodécytriméthylammonium.

Le bromure de dodécytriméthylammonium (**DTMA⁺ Br⁻**) est un surfactant cationique possédant une tête d'ammonium quaternaire et un bromure comme contre ion (voir figure I 20). Il est soluble dans l'eau à température ambiante à tout pH. L'utilisation de ce surfactant est liée à ses propriétés tensioactives comme assouplissant des fibres synthétiques, coton, laine et fibre cellulosiques ou additif adoucissant pour produit capillaires de l'industrie cosmétique.

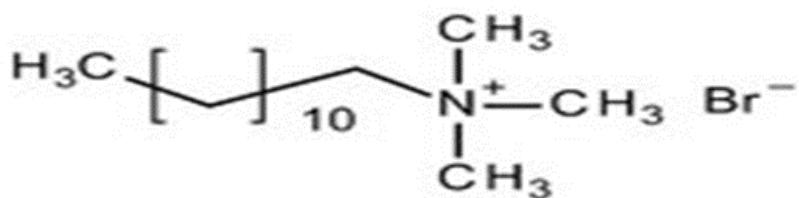


Figure I-20 Structure de DTMA⁺Br⁻

I.2.6.4 Nanoparticules 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, dans divers domaines scientifiques, pharmaceutiques et industriels. Ces matériaux présentent de nombreuses propriétés uniques, telles que leur inertie chimique, leur non-toxicité, leur stabilité thermique adéquate, leur capacité à être conçus et fonctionnalisés pour diverses utilisations, leur caractère respectueux de l'environnement, leur ratio surface/volume élevé, leur grande efficacité et leur facilité de séparation à l'aide d'un aimant externe.

Certains usages de ces nanomatériaux incluent la dégradation des polluants organiques, la production de biocarburants, le contrôle de la fonction des enzymes, la bioanalyse [67], leur utilisation dans les supercondensateurs à papier pour le stockage d'énergie, l'imagerie par résonance magnétique (IRM) [68], le stockage et la conversion

d'énergie, la délivrance de médicaments, ainsi que la catalyse dans les transformations organiques.

Les nanoparticules de Fe₃O₄ sont des nanoparticules super paramagnétiques [69, 70]. Ces caractéristiques uniques ont suscité un vif intérêt pour leur application dans diverses industries telles que les fluides magnétiques, les dispositifs électroniques, le stockage d'informations et les dispositifs biomédicaux. Cependant, pour être efficaces dans ces applications, ces nanoparticules doivent présenter des caractéristiques telles qu'une haute stabilité chimique et une excellente dispersion en solution.

I.2.6.5 Travaux scientifiques de quelques chercheurs dans le domaine des matériaux magnétiques

De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent de la modification chimique des argiles et de leurs applications dans le domaine de l'élimination des polluants en solution aqueuse. M. A. Yagubov et coll. ont étudié les propriétés magnétiques des argiles intercalées avec des ions métalliques. Ils ont démontré que l'intercalation d'ions métalliques dans les argiles améliore leurs propriétés magnétiques [71]. S. Senoussi et coll. ont travaillé sur la synthèse et les propriétés magnétiques des nanocomposites à base d'argiles intercalées avec des nanoparticules magnétiques. Ils ont réussi à synthétiser des nanocomposites où des nanoparticules magnétiques sont intercalées dans des matrices d'argile [72]. Xianran Xing a travaillé sur la synthèse et les propriétés des matériaux argileux intercalés magnétiques, en mettant l'accent sur leurs applications potentielles dans la séparation magnétique et la catalyse. Il a développé des méthodes pour synthétiser des matériaux argileux intercalés avec des propriétés magnétiques améliorées [73].

I.3 GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.3.1 Introduction

Le processus de séparation par adsorption est aujourd'hui l'une des techniques les plus importantes utilisées. Son principe repose sur la capacité des solides à retenir certaines substances polluantes sur leur surface. Cette méthode est largement employée dans divers secteurs tels que les industries pétrolières, pétrochimiques, chimiques, pharmaceutiques et dans des applications environnementales pour la dépollution et la purification [71]. L'adsorption se produit lorsque des molécules de gaz ou de vapeur (appelées adsorbats) sont attirées par une force provenant d'une surface solide (appelée adsorbant). Ces forces attractives peuvent être électrostatiques, telles que les forces de Van der Waals, conduisant à

des liaisons physiques (physisorption). Si ces forces sont de nature coulombienne, elles créent des liaisons chimiques (chimisorption) [72].

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influents sur l'adsorption.

I.3.2 Définition

L'adsorption est un phénomène d'interface qui se produit lorsque des molécules se fixent à la surface d'un solide, que ce soit entre un solide et un gaz ou entre un solide et un liquide. Ce phénomène est universel pour toutes les surfaces. Aux interfaces, les forces d'attraction entre les molécules ne sont pas compensées dans toutes les directions, laissant subsister des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces créent une énergie superficielle par unité de surface similaire à la tension superficielle des liquides. Lorsque des particules mobiles (gaz ou soluté) se fixent à la surface, ces forces sont neutralisées, ce qu'on appelle l'adsorption [73].

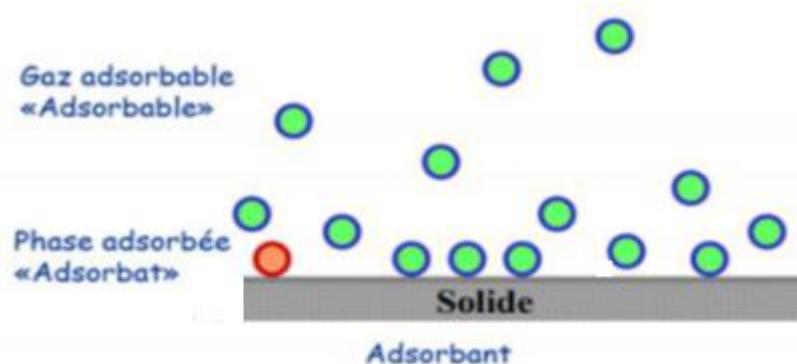


Figure I-21 Représentation du phénomène d'adsorption [73].

Le terme "adsorption" a été introduit pour la première fois par Kayser en 1881 afin de distinguer la condensation du gaz à la surface d'un solide de l'absorption du gaz, où les molécules pénètrent dans la masse du solide. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène physique ou chimique où des molécules présentes dans un liquide ou un gaz se fixent à la surface d'un solide. Ce processus dépend à la fois de l'interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât.

Les forces à la surface du solide, qu'elles soient de nature physique ou chimique, sont responsables de ce phénomène. Elles engendrent deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [74] .

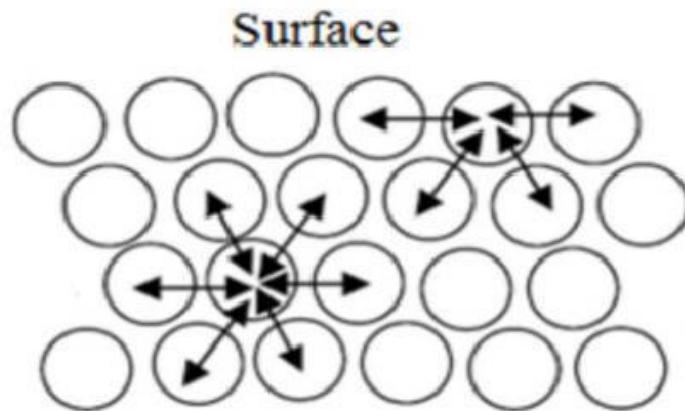


Figure I-22 Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur

I.3.3 Différents types d'adsorption

La force d'adsorption et les liens entre les molécules adsorbées et le solide varient considérablement selon les systèmes. On peut toutefois distinguer deux types d'adsorption :

- L'adsorption physique, également appelée physisorption.
- L'adsorption chimique, aussi connue sous le nom de chimisorption.

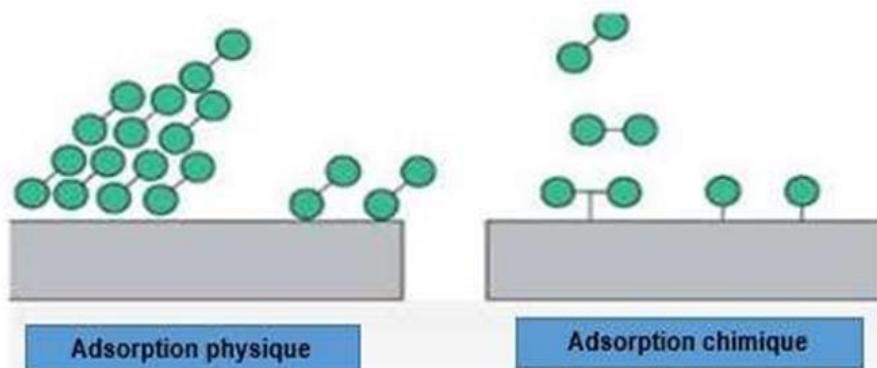


Figure I-23 Les types d'adsorption

a) La physisorption (adsorption physique)

L'adsorption physique, également appelée physisorption, implique des interactions très faibles entre les entités moléculaires telles que les forces de Van der Waals et les forces résultant des interactions électrostatiques de polarisation. Ce type d'adsorption est réversible, peu spécifique, rapide et généralement limité par les phénomènes de diffusion [75].

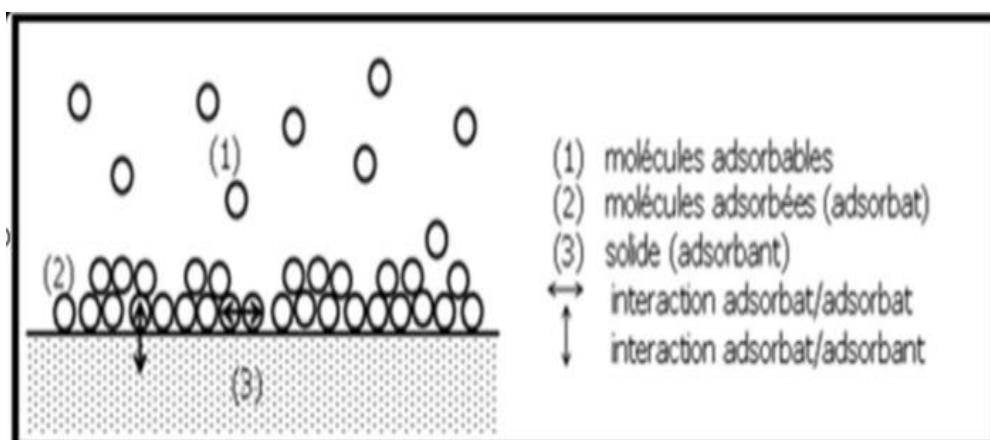


Figure I-24 Schéma de l'adsorption physique

b) La chimisorption (adsorption chimique)

L'adsorption chimique, ou chimisorption, implique la formation de liaisons covalentes ou ioniques entre le gaz et le substrat, créant ainsi de nouvelles espèces chimiques en surface. Avec l'augmentation de la température, la chimisorption se produit principalement sur des sites spécifiques de la surface, appelés sites de chimisorption.

La chimisorption est généralement considérée comme une adsorption activée, bien que la présence d'une énergie d'activation ne soit pas un critère nécessaire car elle peut se produire sans elle. De plus, l'absence d'une énergie d'activation n'indique pas nécessairement une adsorption physique (non activée). Dans le cas de l'adsorption activée, le système consomme une quantité d'énergie (énergie d'activation) qui est ensuite libérée lors de l'adsorption. En l'absence d'énergie d'activation, les deux types d'adsorption sont distingués par leurs caractéristiques cinétiques [76].

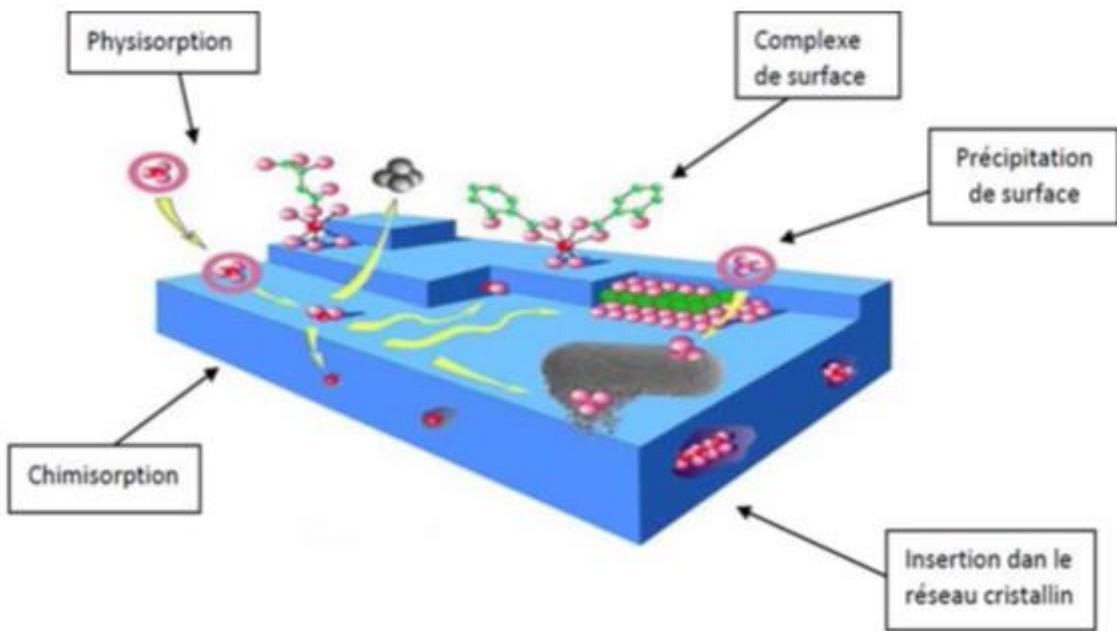


Figure I-25 Différent modes de rétention d'un élément métallique au sein d'un solide

Tableau I.5 Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van der Waals	Liaison chimique
Temperature du processus	Relativement faible comparée à la T d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la T d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de T	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Énergie mise en jeu	Faible	Élevée
Type de formation	Formation en multicouches	Formation en monocouche

I.3.4 Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption décrit la variation de la quantité adsorbée, q_{eq} , en fonction de la concentration à l'équilibre, C_{eq} , du composé adsorbable sur un solide à une température donnée. Cette relation, $q_{eq} = f(C_{eq})$, permet de comprendre comment un soluté se répartit entre la phase liquide et la phase solide à l'équilibre. La quantité adsorbée à l'équilibre peut être exprimée dans différentes unités; cependant, pour l'adsorption en phase aqueuse, on utilise principalement le mg/g. Cette mesure permet de quantifier l'efficacité de l'adsorbant et de comparer les performances de différents matériaux dans des conditions variées.

I.3.4.1 Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant se définit comme la quantité de substrat (en masse ou en volume) adsorbée par unité de poids de l'adsorbant à une température donnée. Cette capacité dépend de nombreux paramètres, tant du côté de l'adsorbat (comme la taille des molécules, la solubilité dans l'eau, etc.) que de celui de l'adsorbant (tels que la surface spécifique, la structure, et le type de particules qui le composent, etc.) [77]. Elle est généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{I-1})$$

Sachant que :

q_e : capacité d'adsorption (mg/g).

C_0 : concentration initiale du substrat (mg/L) à t=0.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/L).

V : volume de la solution (L).

m : masse du solide (g).

I.3.4.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on mesure la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est généralement atteint après une certaine durée de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. La constante de vitesse est alors déterminée à partir du modèle établi par Lagergren [78]. Ce modèle mathématique est privilégié non seulement pour sa simplicité, mais aussi pour son efficacité démontrée dans l'étude de l'adsorption des composés organiques sur divers adsorbants.

➤ **Modèle cinétique de pseudo-premier ordre**

Lorsque l'adsorption est précédée par une diffusion à travers une couche limite, la cinétique suit une équation de vitesse de pseudo-premier ordre qui s'exprime sous la forme suivante [14] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (I-2)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_e , l'équation (2) devient :

$$\log (q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{k_1}{2.303} \right) t \quad (I-3)$$

➤ **Modèle cinétique de pseudo-second ordre**

D'après Putra et coll [79], le modèle de pseudo-second ordre est un modèle cinétique fréquemment utilisé, dont la forme générale est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (I-4)$$

Après intégration entre $t = 0$ et t , d'une part, et $q_t = 0$ et q_e , on obtient la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I-5)$$

Avec :

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

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

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

k_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg).

t : temps de contact (min).

Il a été possible aussi d'estimer la grandeur de la vitesse initiale d'adsorption h (mg.g⁻¹.min⁻¹).

$$h = k_2 q_e^2 \quad (I-$$

6)

I.3.4.3 Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbat ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent étudiés à travers leur comportement isotherme. Les

isothermes d'adsorption décrivent la relation à l'équilibre entre la quantité de soluté adsorbée et la concentration de ce soluté dans un solvant donné, le tout à une température constante.

Ces courbes permettent de comprendre et de modéliser l'efficacité de l'adsorption en fonction des conditions spécifiques du système étudié.

I.3.4.4 Classification des isothermes selon Giles

Selon la classification la plus utilisée proposée par Giles et coll. en 1974, il existe quatre principaux types d'isothermes d'adsorption en fonction de la forme initiale de la courbe d'isotherme. Ces types sont désignés par les lettres C (Partition Constante), L (Langmuir), H (Haute affinité) et S (Sigmoïde), comme illustré dans la **Figure I-27**.

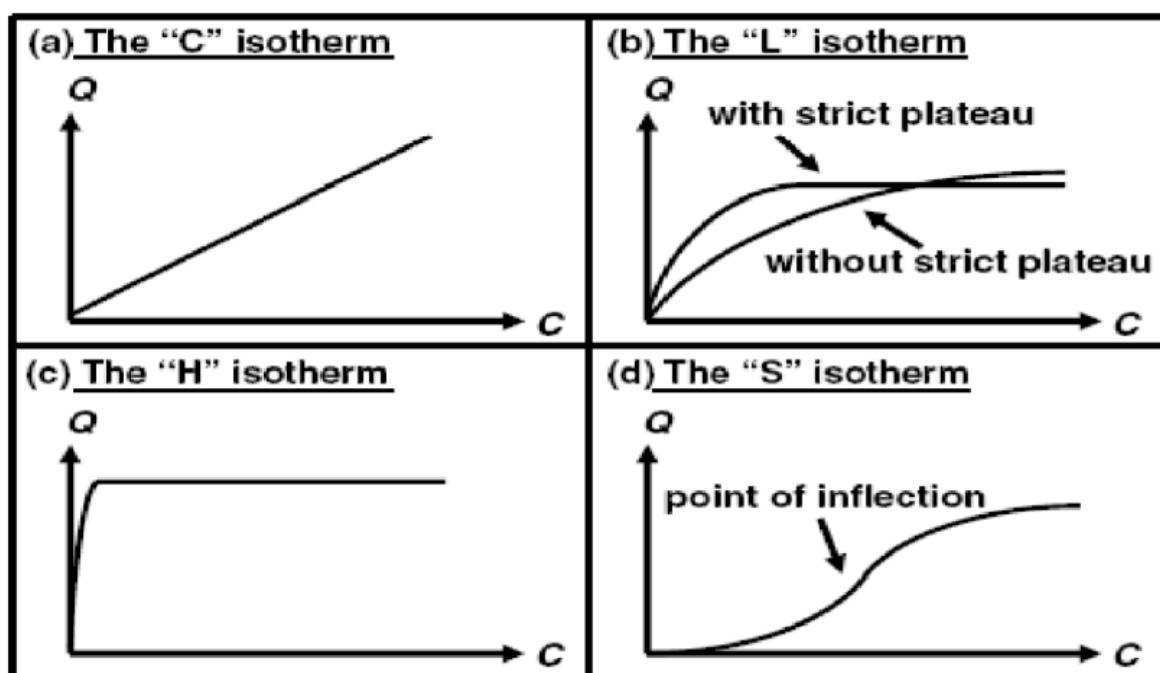


Figure I-26 Classification des isothermes d'adsorption

- **La Classe S (Sigmoïdale)** se manifeste lorsque les molécules du soluté (adsorbat) se lient au solide (adsorbant) par un seul groupe. Cette isotherme montre l'adsorption de la première couche de soluté suivie de l'ajout de plusieurs couches supplémentaires.
- **La Classe L (Langmuir)** présente une courbe concave vers le bas pour de faibles concentrations de soluté (adsorbat) en solution. Ce phénomène survient lorsque la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible ou lorsque ces molécules sont alignées horizontalement plutôt que verticalement.
- **La Classe H (Haute affinité)** ressemble étroitement à la Classe L. Elle se produit lorsqu'il existe une interaction très forte entre les molécules du soluté, se caractérisant

par la chimisorption des solutés.

- **La Classe C (Partition constante)** est représentée par des lignes droites passant par zéro. Cela indique que le nombre de sites vacants reste constant pendant l'adsorption. En d'autres termes, la répartition entre la solution et le substrat reste constante jusqu'à atteindre un plateau.

I.3.4.5 Modèles d'isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation à l'équilibre, pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été développées pour expliquer ces isothermes. Parmi les plus connus, on trouve les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles permettent de mieux comprendre et de prédire le comportement des systèmes d'adsorption dans diverses conditions.

➤ **Modèle de Freundlich**

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées en utilisant le modèle de Freundlich. Freundlich a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption [80]. Sa théorie repose sur l'idée que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution varie en fonction des concentrations. L'isotherme d'adsorption de Freundlich est exprimée par l'équation suivante:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (I-7)$$

Où :

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

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

K_F : Constante de Freundlich (L/g) .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra fournir des informations essentielles sur les mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide. En fonction de la valeur de $1/n$, différentes formes d'isothermes peuvent être observées, offrant ainsi des indications précieuses sur les mécanismes d'adsorption. Parmi ces formes définies précédemment, on distingue :

- Si $1/n$ est proche de **zéro**, cela indique une adsorption favorisée à basse concentration.

- Si $1/n$ est égal à 1, cela suggère une adsorption linéaire où chaque site d'adsorption est identique et indépendant.
- Si $1/n$ est supérieur à 1, cela reflète une adsorption défavorisée où les sites d'adsorption deviennent moins accessibles à mesure que la concentration augmente.

Ces variations permettent d'identifier et de comprendre les interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-8) en $\ln q_e$ en fonction de $\ln C_e$ permettent de déterminer K_F et n .

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I-8})$$

➤ Modèle de Langmuir

L'équation du modèle de Langmuir [81], initialement développée à partir d'études cinétiques, repose sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre défini de sites d'adsorption homogènes, chacun ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site peut fixer une seule molécule de substrat, de manière identique aux autres sites, sans interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir est utilisé pour déterminer la capacité maximale d'adsorption, même si celle-ci n'est pas atteinte durant l'expérience. Il se base sur l'hypothèse suivante: la capacité d'adsorption maximale correspond à la formation d'une monocouche d'adsorption, avec une énergie d'adsorption uniformément répartie sur toute la surface de l'adsorbant. L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I-9})$$

Avec:

q_m : la capacité d'adsorption à saturation (caractéristique de la formation de la monocouche de molécules adsorbées).

K_L : constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation (I-10) en $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ permettent de déterminer q_m et K_L .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \times \frac{1}{C_e} \quad (\text{I-10})$$

➤ Modèle de Temkin

L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules de la couche de recouvrement diminue de manière linéaire avec le recouvrement, en raison de la diminution des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ainsi, l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface [82]. L'isotherme de Temkin est exprimée sous la forme suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T} \right) \ln (K_T \cdot C_e) \quad (\text{I-11})$$

Ou sous la forme linéaire :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (\text{I-12})$$

Avec :

b_T (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_T (L/g), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale.

I.3.5 Principaux facteurs influant sur l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption des substances sur les supports. Dans les plus importants sont:

- Température: Affecte à la fois le taux d'adsorption et la concentration [83] .
- pH de la solution: dépend principalement des interactions électrostatiques entre les ions présents dans la solution et la surface de l'adsorbant. Le pH de la solution affecte la solution aqueuse et les sites de liaison de surface du sorbant.
- Type de solvant, type de substance dissoute (adsorbat).
- La structure et la distribution de la taille des pores.
- Polarité, taille et solubilité des molécules adsorbées.
- La nature des groupements fonctionnels à la surface de l'adsorbant.

I.4 INITIATION AUX PLAN D'EXPERIENCES

I.4.1 Généralités

La méthode expérimentale est aussi ancienne que la science elle-même, mais la planification expérimentale, qui vise à optimiser la collecte de données, est un concept plus récent apparu au XXe siècle. Cette approche, en constante évolution, est devenue un outil incontournable pour obtenir efficacement des informations précises lors du traitement des données expérimentales. Les plans d'expériences sont aujourd'hui au cœur des pratiques industrielles modernes [84], offrant aux chercheurs un moyen efficace de mener des essais précis et fiables, tout en réduisant le nombre d'essais nécessaire.

Les avantages de la planification expérimentale sont multiples [85]:

- Réduction significative du nombre d'essais requis.
- Exploration plus approfondie des facteurs ou des niveaux de facteurs.
- Prise en compte des interactions possibles entre les facteurs.
- Recherche de la réponse optimale.
- Modélisation simple des résultats.
- Grande précision dans la détermination des résultats.

Cependant, il est important de noter que le modèle expérimental demeure valide uniquement dans les limites des variations prévues des facteurs contrôlés.

I.4.2 Définition d'un plan d'expérience

La planification expérimentale consiste à évaluer les effets de plusieurs variables sur une réponse spécifique dans des environnements expérimentaux définis, dans le but de les optimiser. Pour élaborer un plan d'expérience, il faut générer un nombre suffisant de combinaisons à partir du domaine d'étude afin d'estimer avec précision, tout en minimisant l'incertitude, les coefficients d'un modèle mathématique comme un modèle polynomial. Cette méthode prend également en compte les contraintes liées à l'étude, qu'elles soient d'ordre technique ou économique [86].

I.4.3 Classification des plans d'expérience

Les plans d'expériences se déclinent en différents types, regroupés en deux grandes familles [87].

Tableau I.6 Différents types des plans d'expériences

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 mélange
/	Plans de plaquette et Burmane

I.4.4 Terminologie

L'étude du phénomène consiste à trouver la fonction f qui relie la réponse Y aux différents facteurs (X_1, X_2, \dots, X_i) [88] (**Figure I-28**). Pour approfondir cette approche, il est nécessaire d'introduire quelques notions spécifiques et une terminologie propre aux plans d'expériences. Voici quelques-unes de ces notions :

➤ **La réponse**

La réponse du système est le paramètre mesuré pour évaluer l'influence des facteurs sur le système (par exemple, le rendement d'une réaction) [89].

➤ **Les facteurs**

Ce sont des paramètres ou des états du système étudié, dont les variations peuvent influencer le fonctionnement de ce système [90].

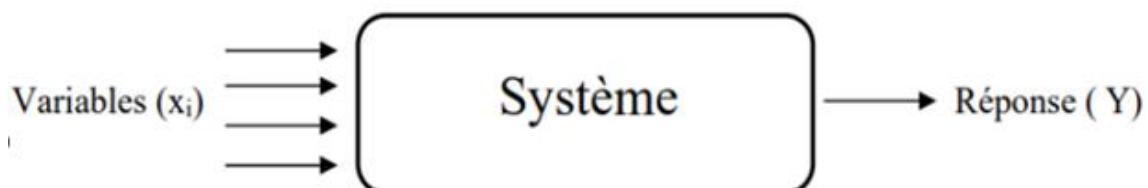


Figure I-27 description du système étudié

➤ Domaine d'un facteur

Un facteur généralement fluctue entre deux bornes, la limite basse (souvent notée **-1**) et la limite haute (souvent notée **+1**) (**Figure I-29**). L'ensemble des valeurs que peut prendre le facteur entre ces deux limites est appelé le domaine de variation ou le domaine de facteur [88].

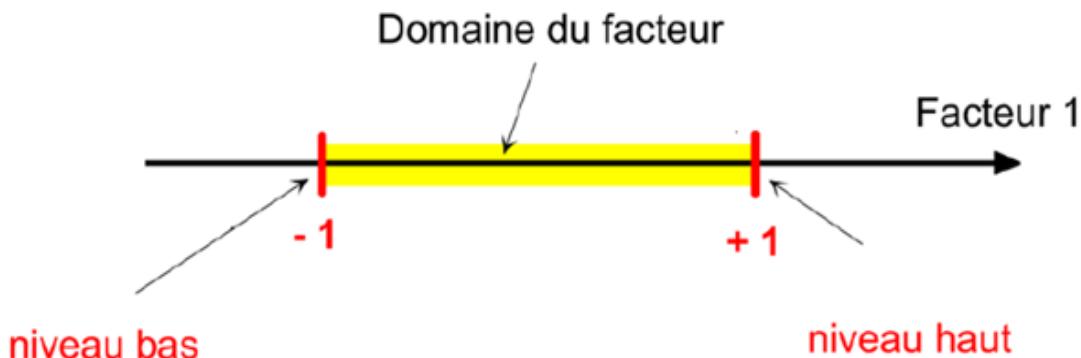


Figure I-28 Le domaine de variation d'un facteur

➤ Effet d'un facteur

L'effet d'un facteur X correspond à la variation de la réponse Y lorsque X passe d'une valeur au niveau (-1) à une autre valeur au niveau (+1), comme indiqué sur la graphiquement, plus l'inclinaison est forte, plus l'effet est important, et cela donne déjà des Indications (**Figure I-30**).

Réponse Y

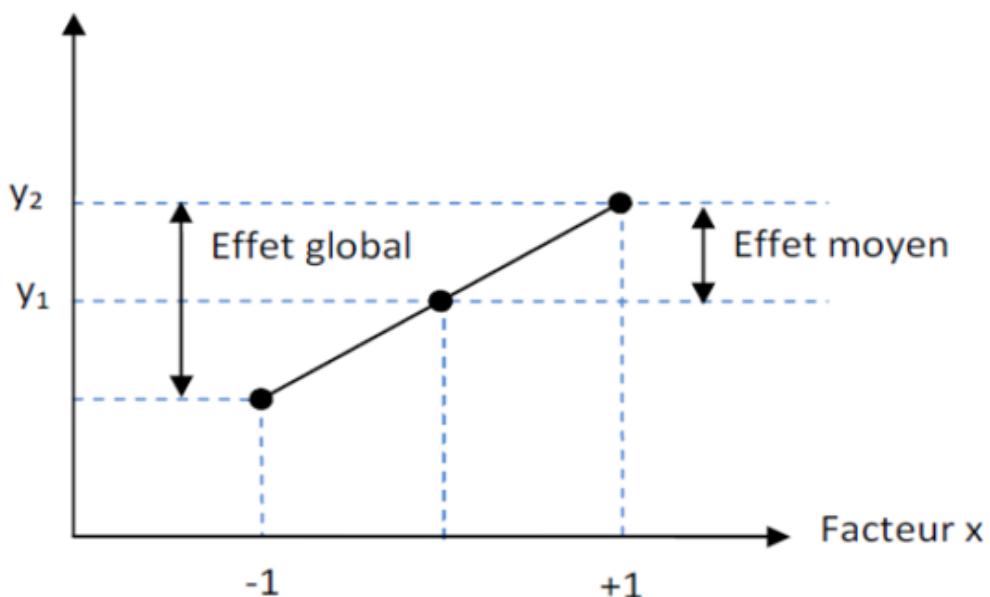


Figure I-29 Illustration de l'effet d'un facteur

➤ L'interaction

L'interaction entre deux facteurs se produit lorsque l'effet d'un facteur dépend de la valeur prise par un autre facteur. Cette interaction se manifeste graphiquement par des droites non parallèles sur un diagramme (**Figure I-31**). Plus ces droites s'écartent de la parallèle, plus l'intensité de l'interaction est forte [90].

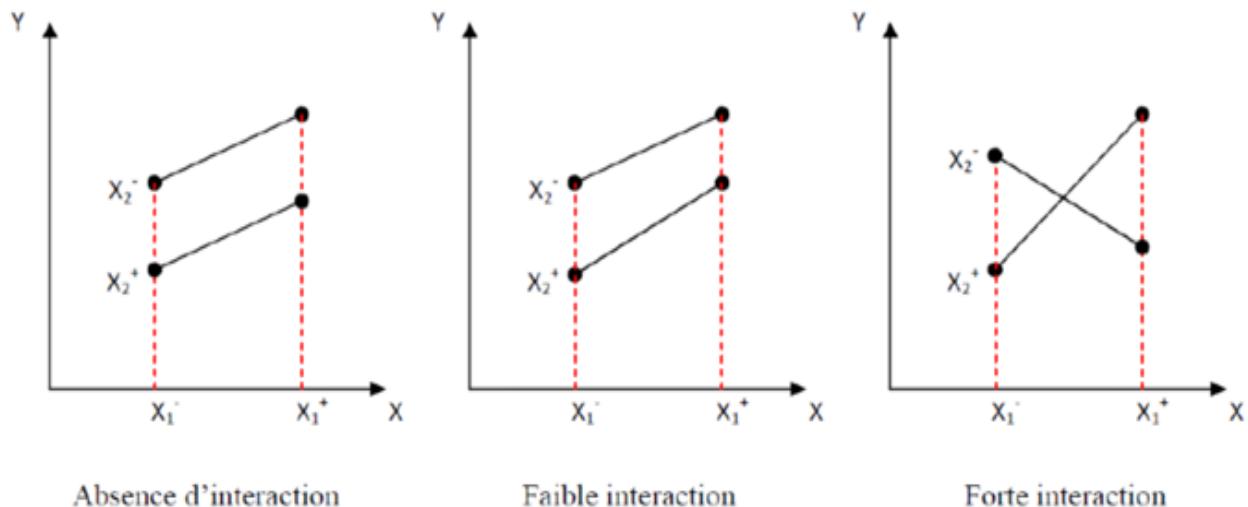


Figure I-30 Illustration d'une interaction

➤ L'espace expérimental

Est un espace où chaque facteur est représenté par un axe, et les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux [90] (**Figure I-32**).



Figure I-31 Espace expérimental pour deux axes

➤ Le domaine d'étude

Le domaine d'étude est défini par les niveaux supérieurs et inférieurs de tous les facteurs, et il peut également être délimité par des contraintes inter-facteurs [88] (Figure I-33).

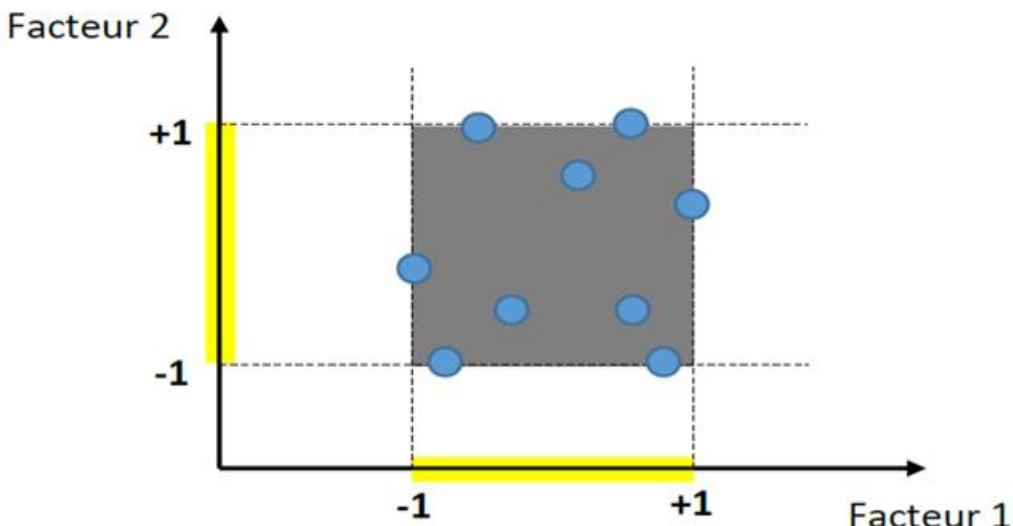


Figure I-32 le domaine d'étude

➤ Matrice d'expérience

La matrice d'expérience est une représentation mathématique des expériences à effectuer, qu'elle soit codée ou non. Elle se présente sous la forme d'un tableau avec n lignes correspondant aux n expériences et K colonnes correspondant aux K variables étudiées. Chaque élément X_{ij} de cette matrice représente la valeur des niveaux pris par la jème variable lors de la ième expérience [88].

I.4.5 Matrice de Box-Behnken

Box et Behnken ont proposé en 1960 [91], ces matrices qui permettent d'établir des modèles du second degré. En effet, tous les facteurs ont trois niveaux : **-1** ; **0** ; **+1**. Ces matrices sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. On peut entreprendre l'étude des "k" premiers facteurs en se réservant la possibilité d'en ajouter sans perdre les résultats des essais déjà effectués.

Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube, tandis que ceux pour quatre et cinq facteurs sont basés sur des hypercubes à quatre et cinq dimensions respectivement. Lorsque le nombre de dimensions dépasse trois, nous utilisons le terme "n-cube" pour décrire l'espace. Par exemple, un hypercube à quatre dimensions est appelé un 4-cube.

Dans ces plans, les points expérimentaux ne sont pas placés aux coins du cube ou de l'hypercube, mais plutôt au milieu des arêtes, c'est-à-dire au centre des faces pour les cubes. Cette disposition assure que tous les points expérimentaux sont à égale distance du centre du domaine d'étude. En d'autres termes, ils se trouvent sur une sphère dans un espace tridimensionnel et sur une hypersphère dans des espaces de dimensions supérieures.

Cette approche est stratégique car elle réduit l'erreur de prévision en concentrant les points expérimentaux autour du centre du domaine d'étude. Cela permet d'obtenir une représentation équilibrée des interactions entre les facteurs étudiés et de maximiser la précision des résultats prédictifs [92].

I.4.6 Avantage du modèle de Box-Behnken

Le modèle de Box-Behnken offre l'avantage de réduire les coûts en termes de temps et de ressources nécessaires pour mener des expérimentations, grâce à son nombre d'essais limité. Toutefois, il ne permet pas de tester toutes les combinaisons où tous les facteurs sont simultanément au niveau élevé ou bas. La matrice de Box-Behnken évite ainsi les extrémités du domaine de variation des facteurs où les réponses sont souvent non satisfaisantes [93].

Cette approche est bénéfique lorsque les combinaisons extrêmes de niveaux de facteurs sont coûteuses ou impossibles à tester en raison de contraintes physiques du processus. Ce plan est largement utilisé dans divers domaines scientifiques, notamment en chimie (analytique, spectrophotométrie, chromatographie, etc.) pour optimiser différents processus chimiques et physiques [94, 95]. En microbiologie et en phytopathologie, il est également employé pour évaluer l'impact des facteurs environnementaux sur la croissance des micro-organismes agroalimentaires [96, 97].

I.4.7 Méthodologie de surface de réponse (RSM)

La méthodologie de surface de réponse (RSM) repose sur l'utilisation d'un plan de second degré pour évaluer les relations entre différentes réponses et facteurs. Elle fait partie des techniques d'expérimentation utilisées pour optimiser les processus, en offrant une approche empirique pour comprendre les liens entre les facteurs contrôlés et les résultats observés. La RSM utilise plusieurs plans factoriels pour analyser les données, notamment les plans de Box-Behnken, les plans de Doehlert et les plans composites centrés [98]. L'équation associée à cette méthode est formulée selon la formule suivante :

$$Y = a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \dots + \sum a_{ii} X_i^2 + \dots + \sum a_{ij\dots z} X_i X_j \dots X_z \quad (\text{I-13})$$

Où :

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

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

a_0, a_i, a_{ii}, a_{ij} Sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

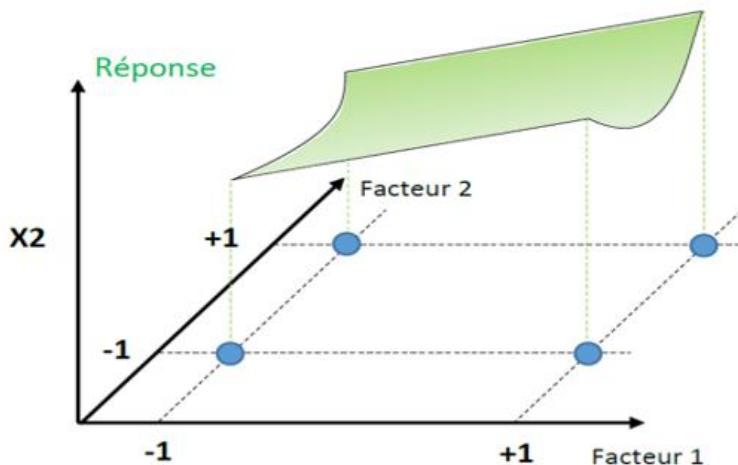


Figure I-33 Représentation de la surface de réponse

Chapitre II

Etude Expérimentale

Ce chapitre se focalise sur la description des expériences menées et des méthodes d'analyse employées. Nous avons étudié la synthèse d'un matériau hybride magnétique à partir de la bentonite sodique et de la bentonite modifiée avec du bromure de dodecyltriméthylammonium ($\text{DTMA}^+ \text{Br}^-$). De plus, nous avons examiné son utilisation pour éliminer un colorant anionique, le vert du naphtol B.

L'optimisation des paramètres physico-chimiques a été aussi étudiée par la méthodologie des plans d'expériences basées sur le plan Box-Behnken (PBB).

II.1 REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

II.1.1 Réactifs utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les réactifs dont les données sont récapitulées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 Récapitulatif des réactifs utilisés

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Vert de naphtol B	$\text{C}_{30}\text{H}_{15}\text{FeN}_3\text{Na}_3\text{O}_{15}\text{S}_3$	Biochem	100
Bentonite	-	ENOF	-
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Haen	100
Dodecyl triméthyle ammonium bromide	$\text{C}_{15}\text{H}_{34}\text{Br}$	Biochem	98
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Haen	35
Nitrate d'argent	AgNO_3	Riedel-de Haen	100
Chlorure ferrique Hexahydraté	$\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$	Biochem	100
Sulfate de fer (II) heptahydraté	$\text{FeSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	Biochem	100
Solution aqueuse d'ammoniac	NH_4OH	Biochem	25

II.1.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 ».
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu à transformé de fourier (FTIR-8036).
- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetquestirer)
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT.
- pH-mètre Type HANNA HI 83141.
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.

II.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS ARGILEUX

II.2.1 Obtention de la bentonite sodique

L'échantillon de bentonite naturelle (Na-Bt) a été fourni par une entreprise locale (Enof). Il a été obtenu par traitement industriel avec du carbonate de sodium d'une argile naturelle provenant des champs de Hammam Bougrara-Maghnia, en Algérie.

La composition minéralogique est d'environ 80 % en poids de montmorillonite, 10 % de quartz, 3,0 % de cristobalite et moins de 1 % de beidellite. Sa composition chimique est 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 , et 8,20 % de perte au feu à 950 °C. Les résultats confirment que la bentonite se compose essentiellement de montmorillonite, puisque le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est égal à 3,77 et appartient à la famille des phyllosilicates. La capacité d'échange cationique est de 80 meq/100 g d'argile avec une surface spécifique de 27 m^2/g [99].

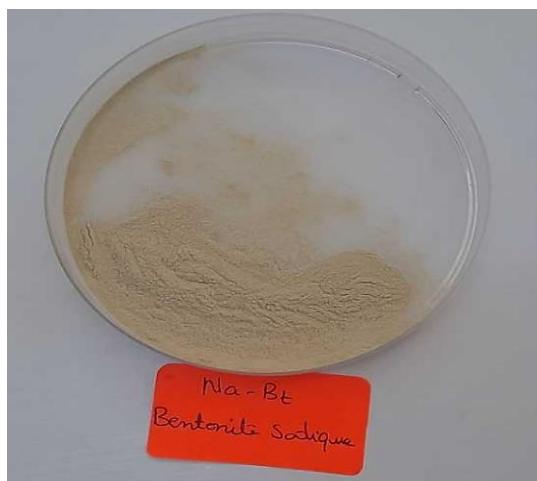


Figure II-1 Bentonite sodique (Na-Bt)

II.2.2 Préparation de la bentonite modifiée par un sel d'ammonium

Pour obtenir l'échantillon argileux intercalé, nous avons suivi la procédure de synthèse suivante : 10 g de bentonite sodique (Na-Bt) ont été mélangés avec 250 mL d'eau distillée et agités pendant une heure. Ensuite, une quantité stoechiométrique de bromure de dodecyltriméthylammonium ($\text{DTMA}^+ \text{Br}^-$), équivalant à 100% de la capacité d'échange cationique de Na-Bt, a été dissoute dans de l'eau distillée et ajoutée goutte à goutte à la suspension d'argile. Cette suspension a été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures à une température de 20°C (température ambiante). L'échantillon argileux modifié a été récupéré par centrifugation, lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée (test négatif pour les ions bromures avec AgNO_3), puis séché à 80°C pendant 48 heures. Ce matériau est désigné par la suite sous le nom de bentonite intercalée (DTMA-Bt).

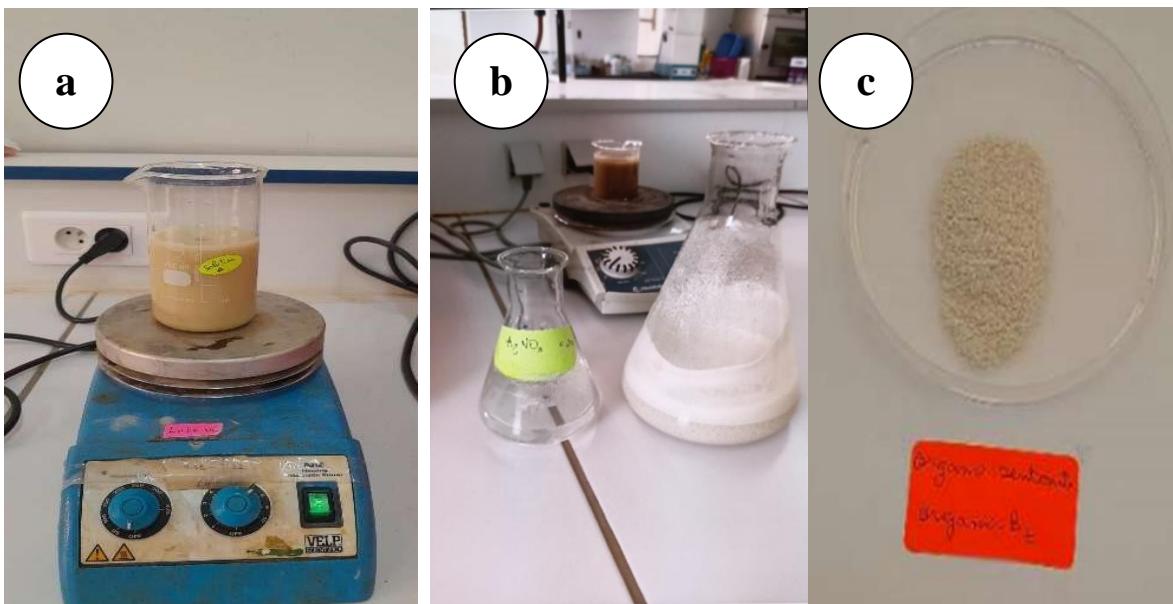


Figure II-2 Synthèse de la Bentonite intercalée (DTMA-Bt)

II.2.3 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 coprécipitation :

- Dans un ballon bicol, on fait dissoudre $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (8,12 g, 15 mmol) et $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (4,06 g, 7,3 mmol) dans 300 mL d'eau distillée à 70°C.
- On ajoute à la solution 2,6 g de l'organo-bentonite (DTMA-Bt).

- A cette suspension, on ajoute une solution de NH₄OH (100 mL, 5 mol/L) goutte à goutte et on ajuste le pH à 10-11 pour précipiter les oxydes de fer.
- On continue l'agitation à 70-80 °C pendant 2 heures.
- Après refroidissement, on lave les nanoparticules de fer obtenues à plusieurs fois avec de l'eau distillée.
- Après séparation magnétique par un aimant, on sèche le matériau obtenu dans une étuve à 110°C. Ce matériau est désigné par FeBt-DTMA.

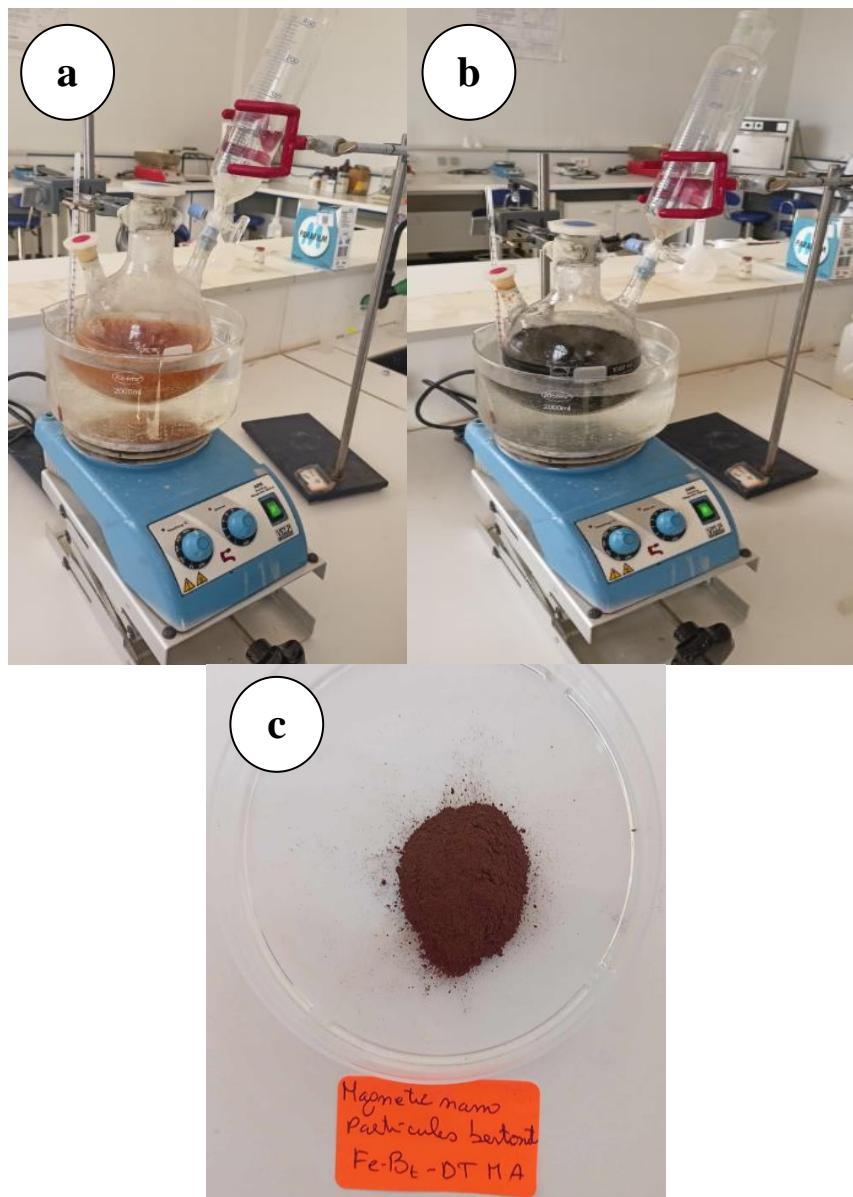


Figure II-3 Synthèse du matériau magnétique (FeBt-DTMA)

La figure II-4 suivante présente un organigramme simplifié qui montre les différentes étapes de la préparation du matériau hybride magnétique.

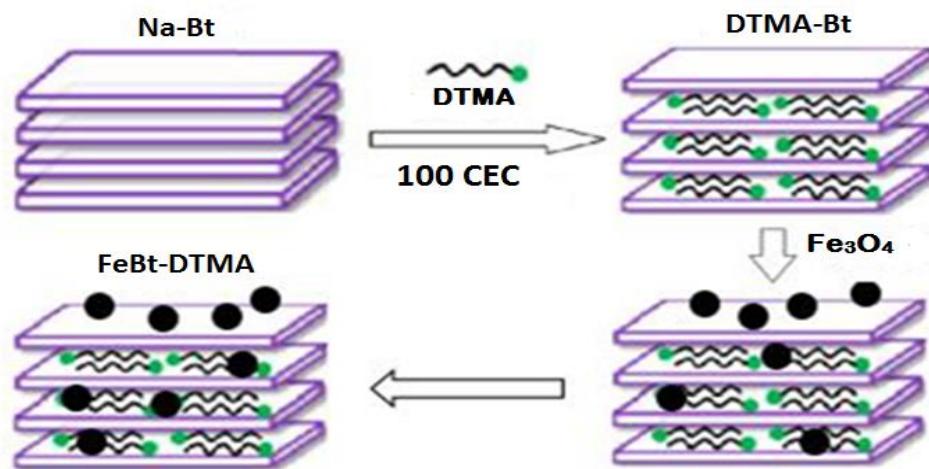


Figure II-4 les étapes de la préparation du matériau hybride magnétique

II.3 CARACTERISATIONS

II.3.1 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (IR)

La spectroscopie Infra-Rouge est considérée comme une moyenne d'étude de la structure des argiles et par conséquent comme une moyenne d'identification des minéraux argileux. Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Les échantillons argileux (Na-Bt, DTMA-Bt et Fe Bt-DTMA) ont été analysés à l'état solide sous forme de pastille fine.

II.4 ETUDE PARAMETRIQUE DE L'ADSORPTION DU VERT NAPHTOL B

II.4.1 Expérience d'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25 mL de la solution aqueuse du colorant VNB et une masse bien déterminé de la phase solide, cela pendant un temps suffisant au transfert du soluté d'une phase à l'autre jusqu'à atteindre l'équilibre déterminé par une étude cinétique. La séparation des deux phases ce fait par centrifugation pendant 10 min à 3000 tr/min. Le pH initial des solutions (pHi) 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.4.2 Procédure de dosage

a) Spectroscopie d'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.

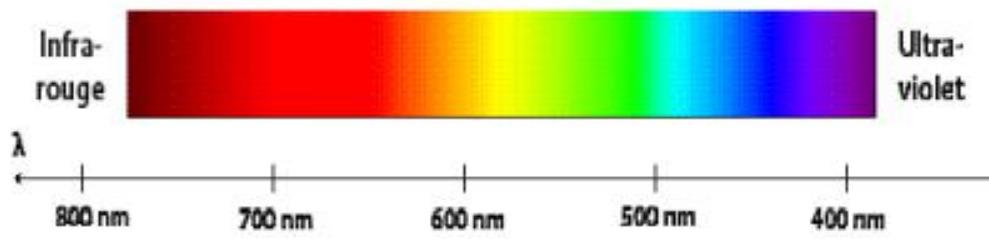


Figure II-5 Domaine spectral du visible

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 :

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad (\text{II-1})$$

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

$$A = \epsilon L C \quad (\text{II-2})$$

Avec :

A : Absorbance.

ε : Coefficient d'extinction molaire en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

L: Largeur de la cuve en centimètre et **C** la concentration de l'élément concerné en mol/L.

b) Détermination de λ_{\max}

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

Une concentration de 50 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

c) Etablissement de la courbe d'étalonnage

Nous avons établi une courbe d'étalonnage pour le colorant afin de déterminer le domaine de concentration où la loi de Beer-Lambert est valide (obtention d'une relation linéaire). Les mesures ont été réalisées sur des solutions diluées (de 2 à 50 mg/L) préparées à partir d'une solution mère de colorant à 1 g/L.

II.4.3 Etude paramétrique d'adsorption

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, le rapport entre la quantité de matériau solide et la solution, le pH, et la concentration initiale du colorant vert du naphtol B.

a) Effet du temps de contact adsorbant-adsorbat et de la concentration initiale du VNB

Les cinétiques des réactions sont suivies à température 20°C. Une masse constante de 0.025g des matériaux (Bt-Na et FeBt-DTMA) et des solutions de colorant à des concentrations variables (25, 50 et 100 mg/L) ont été mise en contact. Les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

b) Effet du rapport solide/solution (m/v)

Les expériences des réactions sont suivies à 20°C pour une concentration initiale constante du colorant ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH}_i = 8,23$) et pour des rapports (m/v) variables des matériaux compris entre 0,1 et 2 g/L. Le temps d'agitation a été fixé à 60 min (temps d'équilibre).

c) Effet de pH initial de la solution

Les expériences des réactions sont suivies à température 20°C. Une masse de 0,025g d'adsorbant et d'une concentration initial constante du colorant ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$) à des pH variables compris entre 4 et 10, sous agitation pendant 60 min. Le pH de la solution est fixé par ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M).

d) Effet de la concentration initiale du colorant

Des volumes de 25 mL de concentrations différentes de colorant allant de (10 à 250 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 0,025g de l'adsorbant (m/v =1g/L) à 20°C. L'agitation est maintenue pendant 60 min.

II.5 OPTIMISATION D'ADSORPTION PAR LA METHODOLOGIE DES PLANS D'EXPERIENCES

II.5.1 Préparation du plan d'expériences

II.5.1.1 Objectif

Les conditions d'adsorption ont été optimisées grâce à un plan de Box-Behnken (PBB). Ce choix est notamment motivé par le faible coût demandé : 15 expériences doivent être réalisées. Ce nombre est faible par rapport à un plan factoriel complet à 3 niveaux par facteur, qui nécessiterait 27 expériences.

II.5.1.2 Détermination des facteurs et du domaine d'étude

Dans ce travail, les paramètres d'adsorption suivants ont été étudiés : (X_1) pH, (X_2) la concentration initiale du colorant (C_0), et (X_3) le rapport solide/solution (m/v).

Ces facteurs ainsi que leurs valeurs sont résumés dans le **Tableau II.2**.

Tableau II.2 Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation

Paramètres	Code	Niveaux		
		-1	0	+1
pH	X_1	4	7	10
C_0 (mg/L)	X_2	10	80	150
m/v (g/L)	X_3	0,5	1	1,5

Les niveaux bas, moyen et haut de chaque variable sont désignés par **-1, 0, +1**. Ces trois variables ainsi que leurs plages respectives ont été choisis sur la base des études paramétriques réalisés au niveau de laboratoire. Le nombre d'expériences (N) requis pour la matrice du PBB est défini comme :

$$N = 2k(k - 1) + n_0 \quad (\text{II-3})$$

où k est le nombre de paramètres et n_0 est le nombre de point central [100].

Avec trois facteurs, le modèle PBB par défaut se compose de 12 expériences et 3 répétitions au point central (n_0).

Le point central a été utilisé pour déterminer l'erreur expérimentale et la reproductibilité des données. Par conséquent, le nombre total de tests requis pour les trois variables indépendantes est de $2(3)(3-1) + 3 = 15$ expériences (voir le **Tableau II.3**).

Tableau II.3 Matrice de PBB de l'adsorption du VNB par FeBt-DTMA

N°	Facteurs codés			Facteur réel		
	X ₁	X ₂	X ₃	pH	C ₀ (mg/L)	m/v (g/L)
1	0	+1	+1	7	150	1,5
2	-1	-1	0	4	10	1
3	+1	0	-1	10	80	0,5
4	0	-1	+1	7	10	1,5
5	+1	-1	0	10	10	1
6	+1	0	+1	10	80	1,5
7	-1	0	+1	4	80	1,5
8	0	-1	-1	7	10	0,5
9	+1	+1	0	10	150	1
10	0	+1	-1	7	150	0,5
11	0	0	0	7	80	1
12	0	0	0	7	80	1
13	-1	+1	0	4	150	1
14	0	0	0	7	80	1
15	-1	0	-1	4	80	0,5

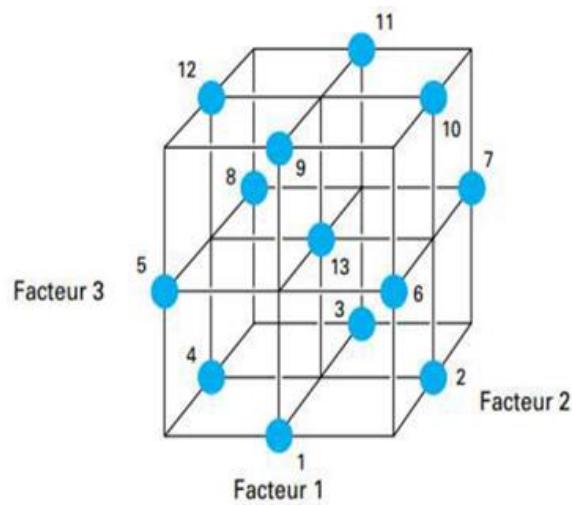


Figure II-6 Les essais du plan PBB

II.5.1.3 Réponses

Le rendement d'élimination du colorant (R) et a été choisis comme réponse à modéliser.

Un modèle polynomial de second ordre a été adapté aux résultats expérimentaux pour obtenir la relation mathématique entre les paramètres indépendants et la réponse dépendante. La relation entre la réponse et les paramètres a été formulée comme suit:

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^n \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{II-4})$$

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

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

II.5.1.4 Analyse statistique

Le logiciel design expert 13 (**voir l'Annex**) 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 du colorant VNB est déterminée par l'évaluation de la quantité d'adsorption q_t (mg/g) et le calcul du rendement (R%) d'élimination.

$$R(\%) = \left(1 - \frac{c_t}{c_0}\right) 100 \quad (\text{II-5})$$

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

$$q_t = (c_0 - c_t) \frac{V}{m} \quad (\text{II-6})$$

Où

q_t : La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant, C₀ et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

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

II.6.2 Analyse de la fonction d'erreur

Afin d'évaluer la pertinence d'une équation modèle aux résultats expérimentaux, une évaluation de la fonction d'erreur est généralement requise. Les fonctions d'erreur sont des équations statistiques utilisées pour mesurer l'écart entre les données prévues théoriquement et les

valeurs des données expérimentales réelles. Les modèles de sorption cinétique et d'isotherme d'équilibre ont été validées à l'aide de deux fonctions d'erreur statistique différentes, à savoir le coefficient de détermination (R^2) et le test de chi carré (χ^2). Le meilleur modèle est celui dont la valeur χ^2 est la plus faible et dans laquelle la valeur de R^2 est la plus proche de l'unité.

- **Coefficient de détermination (R^2)**

Le coefficient de détermination (R^2) représente le pourcentage de variabilité de la variable dépendante (la variance sur la moyenne). Il est utilisé pour analyser le degré d'adéquation de modèles isothermes et cinétiques avec les valeurs expérimentales [101].

Il fournit la meilleure adéquation quand sa valeur est la plus proche de l'unité. Son expression mathématique est donnée par la relation suivante :

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{\sum_{i=1}^n (q_{e,exp} - q_{m,exp})^2} \quad (\text{II-7})$$

Où

- $q_{e,exp}$ (mg/g) est la quantité de colorant adsorbée à l'équilibre obtenue à partir de l'équation.
- $q_{e,cal}$ (mg/g) est la quantité de colorant adsorbée obtenue à partir du modèle après l'utilisation de Origine Pro 8.5.
- $q_{e,m,exp}$ (mg/g) est la moyenne des valeurs de $q_{e,exp}$.

- **Test du Chi carré (χ^2)**

La statistique du test du Chi carré (χ^2) est la somme des carrés des différences entre les données expérimentales et les données obtenues par calcul à partir de modèles, avec chaque différence au carré divisée par les données correspondantes calculées à partir des modèles [102].

Le test du Chi carré est donné par la relation suivante :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(q_{e,exp} - q_{e,cal})^2}{q_{e,cal}} \quad (\text{II-8})$$

Si le q_e , des valeurs expérimentales sont similaires aux valeurs du modèle, χ^2 est proche à zéro. Une valeur élevée pour χ^2 indique un écart important entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées du modèle.

Chapitre III

Résultats et Discussions

L'objectif de cette phase de notre étude est l'optimisation des paramètres d'élimination du colorant verre du naphtol B en milieux aqueux par le matériau magnétique synthétisé FeBt-DTMA.

Différents paramètres réactionnels sont pris en considération tels que le temps de contact, le rapport solide/solution, la concentration initiale du colorant et le pH initial de traitement. Les résultats obtenus pourront faire l'objet d'une discussion concernant les mécanismes réactionnels possibles et d'une comparaison de l'efficacité d'élimination du colorant VNB par le matériau magnétique synthétisé FeBt-DTMA et l'argile de base Na-Bt.

III.1 Caractérisations des échantillons argileux par infra rouge

Dans cette étude, la caractérisation par FT-IR a été utilisée pour identifier les groupes fonctionnels présents dans les trois matériaux Na-Bt, DTMA-Bt et FeBt-DTMA, ainsi que pour vérifier l'incorporation du tensioactif et de la nanoparticule Fe_3O_4 dans la matrice de la bentonite. Les spectres FT-IR des trois matériaux sont présentés dans la **Figure III-1**.

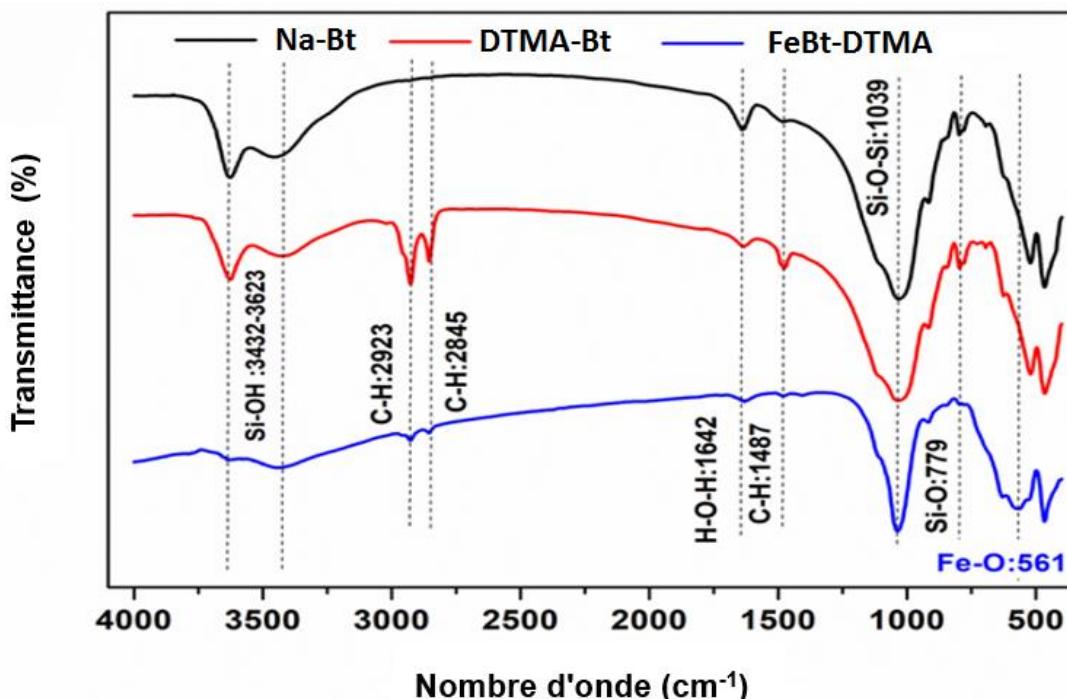


Figure III-1 Spectre FT-IR des différents matériaux argileux

La **Figure III-1** montre les spectres FT-IR de Na-Bt, DTMA-Bt et FeBt-DTMA. 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 résumées comme suit : 3623 cm^{-1} et 3432 cm^{-1} correspondent aux fréquences d'étirement des groupes **Si–OH** et de l'eau physiquement adsorbée, respectivement [103] ; 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 (**Si–O–Si**) ; 520 cm^{-1} à la vibration d'étirement de **Al–O** ; et 460 cm^{-1} à la mode de vibration d'étirement de Mg–O [104, 105]. Le pic caractéristique de FeBt-DTMA à 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 [106]. 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.2 Etude de la sorption du colorant VNB

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du VNB sur le matériau magnétique préparé. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement :

- Détermination de λ_{\max} du VNB à différents pH de la solution aqueuse et établissement de la courbe d'étalonnage.
- Etude cinétique et modélisation à température ambiante (20°C) pour l'argile sodique Na-Bt et le matériau magnétique FeBt-DTMA, à différentes concentrations initiales du colorant.
- Effet des paramètres physico-chimiques tel que le pH initial, le rapport solide/solution et la concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination du VNB par les adsorbants.
- Etude de l'isotherme d'adsorption à température ambiante (20°C).
- Optimisation des paramètres d'adsorption par la méthodologie du plan d'expériences.

III.2.1 Détermination de λ_{\max} du VNB et établissement de la courbe d'étalonnage

III.2.1.1 Détermination de λ_{\max} à différents pH

La **Figure III-2** ci-dessous présente la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde à différents pH initial de la solution aqueuse.

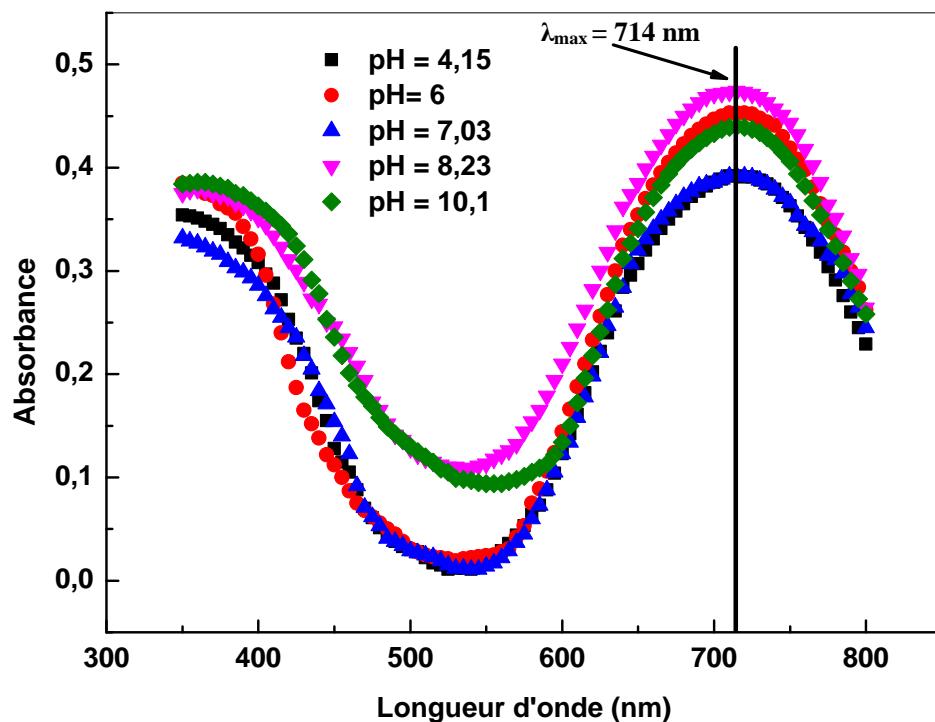


Figure III-2 Détermination de λ_{max} du colorant VNB

L'extrapolation des résultats nous montre que la bande d'absorption maximale λ_{max} ne change pas avec la variation de pH du milieu ($\lambda_{\text{max}} = 714 \text{ nm}$).

III.2.1.2 Courbe d'étalonnage

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.

Tableau III.1 Etalonnage du colorant VNB

Concentration (mg/L)	2	4	10	20	30	40	50
Absorbance	0,021	0,042	0,093	0,185	0,301	0,383	0,469

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage du vert naphtol B est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcul de régression nous donne la droite optimale d'équation : $Y = 0,0095 X$.

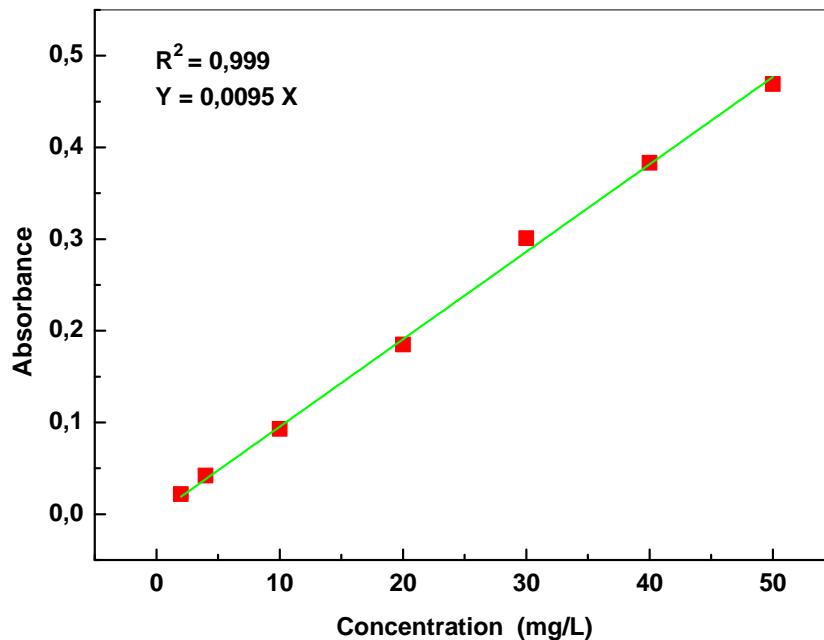


Figure III-3 Courbe d'étalonnage du colorant VNB

III.2.2 Cinétique d'adsorption

III.2.2.1 Effet du temps de contact et de la concentration initiale du VNB sur l'efficacité d'adsorption

Le temps de contact adsorbant-adsorbat et la concentration initiale de l'adsorbat ont un effet significatif sur l'efficacité d'élimination du colorant. Dans cette partie de travail, la concentration initiale du VNB a été variée de 25 à 100 mg/L et le temps de contact a été étudié de 0 à 180 min, tandis que les autres paramètres du procédé ont été maintenus constants.

L'effet de la variation de la concentration initiale du VNB et du temps de contact sur la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination ont été étudiés. Les résultats sont présentés sur les **Figures III-4 et III-5**.

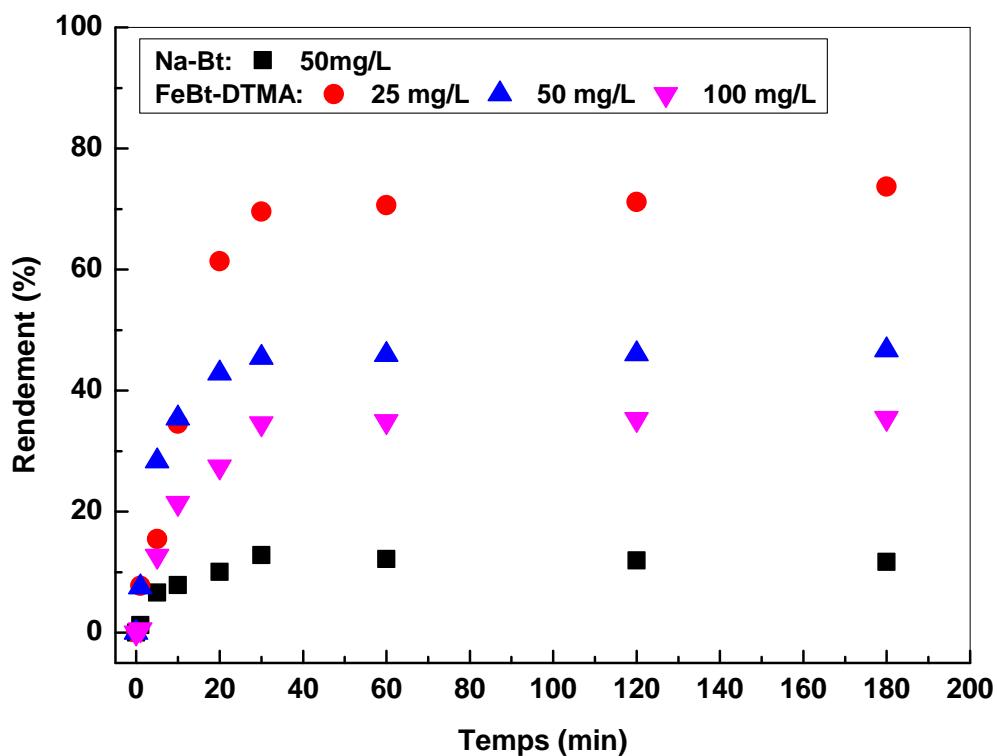


Figure III-4 Effet du temps de contact sur les rendements d'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

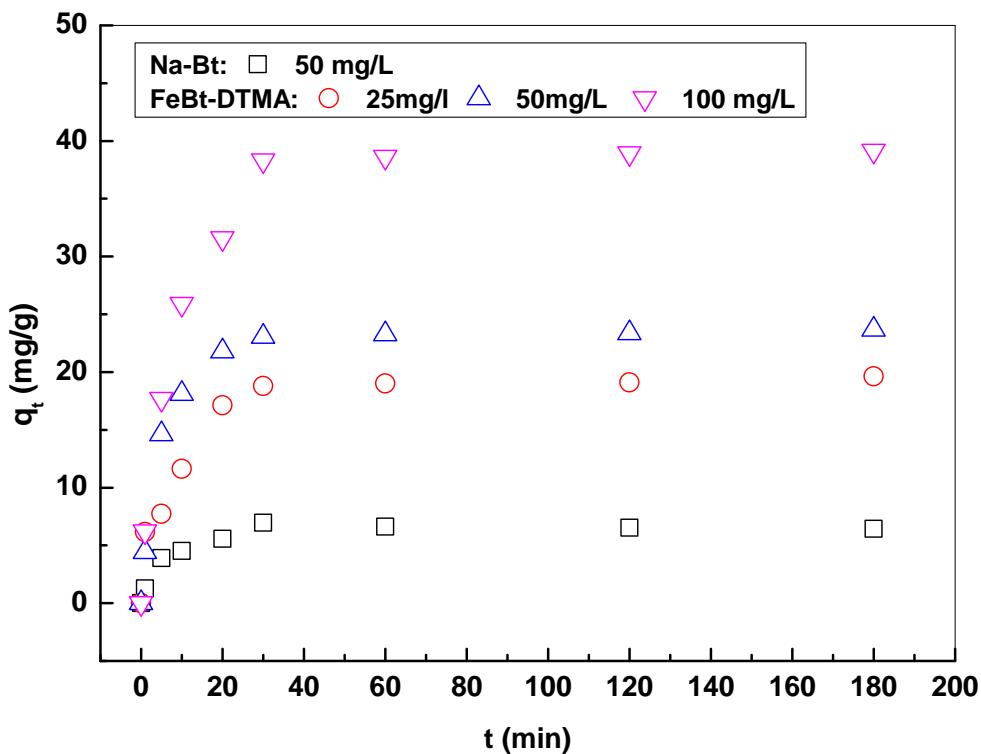


Figure III-5 Effet du temps de contact sur les capacités d'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

Ces dernières montrent que la capacité et le rendement d'adsorption du VNB par l'adsorbant FeBt-DTMA augmentent rapidement avec le temps de contact quel que soit la concentration initiale pendant les 30 premières minutes, puis ralentissent jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Le temps d'équilibre est d'environ 60 minutes, le rendement et la quantité d'adsorption à l'équilibre sont de 70,62 % et 19 mg/g respectivement pour une concentration initiale de 25 mg/L.

Nous pouvons également voir, que lorsque la concentration initiale du VNB passe de 25 à 100 mg/L, la quantité du colorant adsorbée à l'état d'équilibre passe de 19 mg/g à 38,63 mg/g (**Figure III-5**). Ceci est dû à une utilisation plus importante des sites actifs de l'adsorbant magnétique, à l'effet concurrent d'un plus grand nombre de molécules d'adsorbat pour les sites de liaison de l'adsorbant et à l'augmentation de la force motrice du gradient de concentration lorsque

la concentration initiale du VNB a augmenté [107]. Cependant, lorsque la concentration initiale du VNB passe de 25 à 100 mg/L, le rendement d'adsorption diminue de 70,62 à 34,93 % (**Figure III-4**). Cette diminution peut s'expliquer par le fait qu'à une concentration initiale du colorant plus faible, le rapport entre les sites actifs de l'adsorbant et l'adsorbat total est élevé, et par conséquent, toutes les molécules d'adsorbat peuvent interagir avec l'adsorbant et être éliminées de la solution [108]. Le matériau magnétique FeBt-DTMA présente une grande affinité d'adsorption par rapport au matériau de base Na-Bt. Pour une concentration initiale du colorant pris égale à 50 mg/L, des rendements de 12,15 et 45,92 % ont été atteint à l'équilibre pour les échantillons Na-Bt et FeBt-DTMA, respectivement.

III.2.2.2 Modalisation de la cinétique d'adsorption du VNB

Afin de comprendre le mécanisme du processus d'adsorption du polluant VNB par l'adsorbant FeBt-DTMA, la cinétique d'adsorption doit être étudiée sous divers paramètres du processus physicochimique. Dans la présente partie, la cinétique d'adsorption a été étudiée sur deux paramètres ; le temps de contact et la concentration initiale du colorant. Les modèles de cinétique de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été établis suivant les données expérimentales pour déterminer leur adéquation. Pour tous ces modèles, nous avons utilisé les régressions linéaires et non-linéaires. Le coefficient de corrélation (R^2) et le test du Chi carré (χ^2) ont été calculés pour valider ces modèles.

❖ Régression non-linéaire

Les résultats de traitement des données cinétiques en utilisant la régression non-linéaire sont représentés sur la **Figure III-6**, Le **Tableau III.2** regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle.

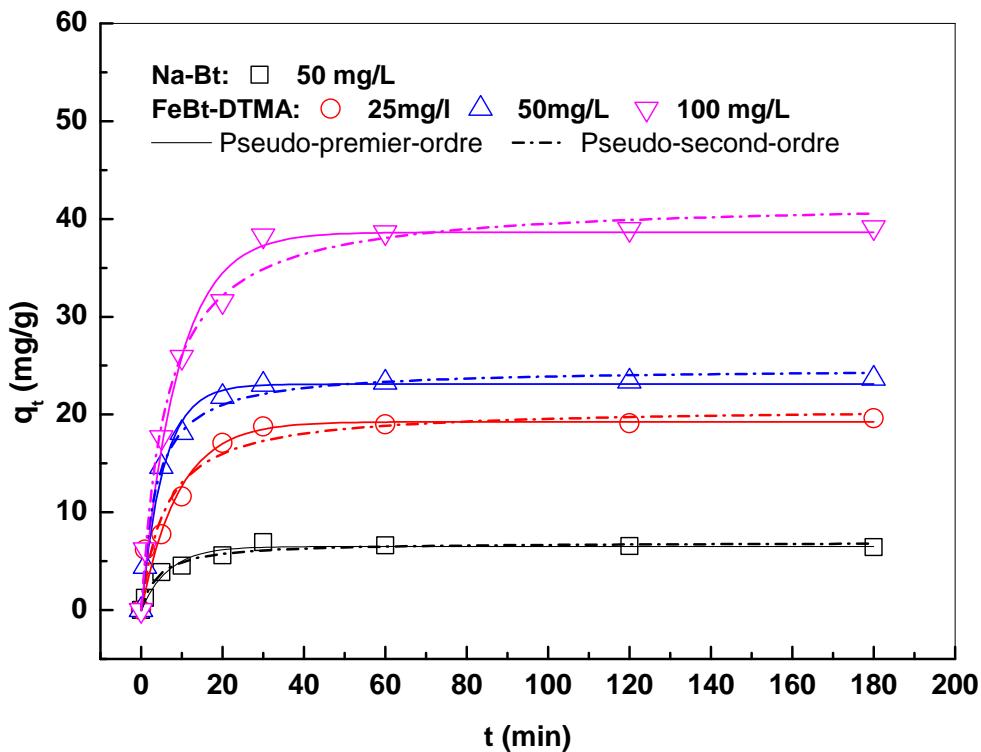


Figure III-6 Régression non-linéaire des modèles cinétiques (Pseudo-premier ordre et Pseudo-second ordre) de l'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

Les courbes de régression non-linéaire des modèles cinétiques testés montrent un rapprochement entre les valeurs de la capacité d'adsorption à l'équilibre (q_e) calculées et celles expérimentales. Toutefois et d'après le **Tableau III.2**, les valeurs de (R^2) trouvées pour le modèle pseudo-seconde ordre sont les plus proches de 1. D'autre part les valeurs de test du Chi carré (χ^2) calculés pour le modèle pseudo seconde ordre sont inférieurs à ceux trouvés pour le modèle pseudo-premier ordre. Ceci nous laisse conclure que l'adsorption de VNB par FeBt-DTMA et Na-Bt est mieux décrite par le modèle pseudo-second ordre.

Tableau III.2 Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques non-linéaires pour l'adsorption de VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

Adsorbant	FeBt-DTMA			Na-Bt
C₀ (mg g⁻¹)	25	50	100	50
q_{e,exp} (mg g⁻¹)	19,63	23,68	39,16	6,42
Pseudo-premier ordre				
k₁ (min⁻¹)	0,1073	0,1803	0,1113	0,1474
q_{e,cal} (mg g⁻¹)	19,2588	23,1050	38,6380	6,4988
χ²	2,7301	0,5023	2,2587	0,1796
R²	0,9536	0,9944	0,9913	0,9750
Pseudo-second ordre				
k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)	0,0081	0,0113	0,0039	0,0345
q_{e,cal} (mg g⁻¹)	20,7090	24,7339	41,9108	6,9417
χ²	2,7237	0,4744	2,4453	0,1566
R²	0,9537	0,9947	0,9906	0,9782

❖ Régression linéaire

Les Figures III-7 et III-8 représentent les tracés linéaires des deux modèles cinétiques testés à différentes concentrations de VNB. Le Tableau III.3 regroupe les différents paramètres cinétiques obtenus pour chaque modèle pour la régression linéaire.

Tableau III.3 Paramètres et fonctions d'erreurs utilisant les modèles cinétiques linéaires pour l'adsorption de VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

Adsorbant	FeBt- DTMA			Na-Bt
C_0 (mg g ⁻¹)	25	50	100	50
$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	19,63	23,68	39,16	6,42
Pseudo-premier ordre				
k_1 (min ⁻¹)	0,0628	0,0716	0,0920	0,0186
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	11,767	11,2305	31,2248	2,322
χ^2	0,0546	0,0669	0,0515	0,1125
R^2	0,8807	0,8860	0,9435	0,5125
Pseudo-second ordre				
k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0,0140	0,0179	0,0064	0,0758
$q_{e,cal}$ (mg g ⁻¹)	19,9441	23,9635	40,1445	6,5659
χ^2	0,0212	0,0033	0,0033	0,1516
R^2	0,9981	0,9995	0,9988	0,9985

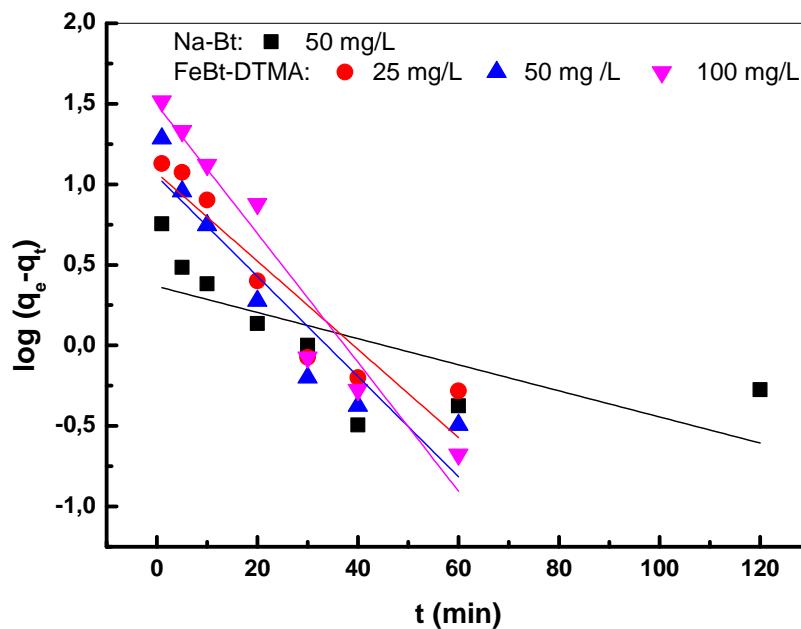


Figure III-7 Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-premier ordre de l'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

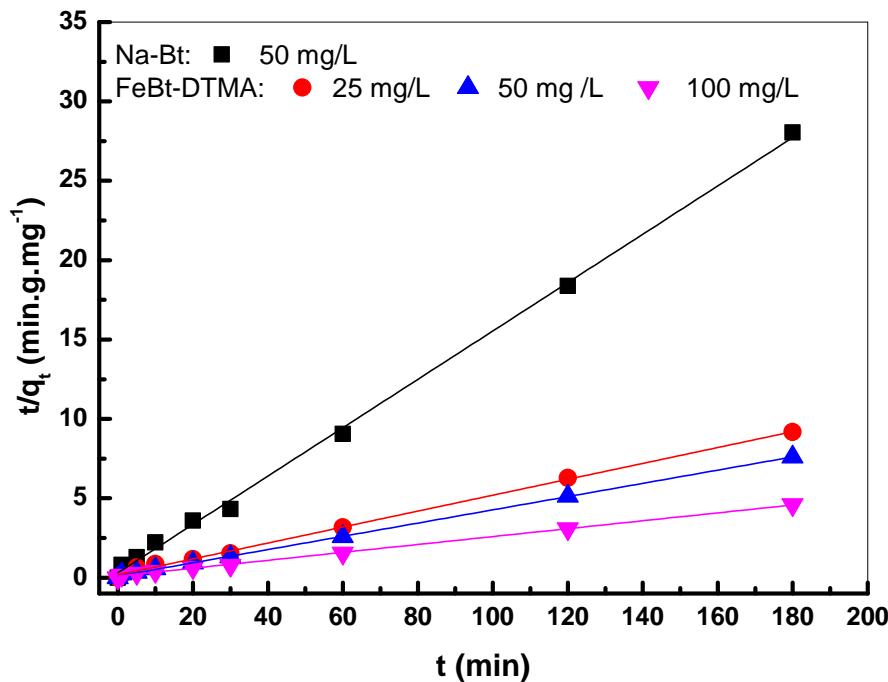


Figure III-8 Régression linéaire du modèle cinétique du pseudo-second ordre de l'adsorption du VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA à différentes concentrations initiales du colorant

Comme nous pouvons le constater, les coefficients de corrélation R^2 pour le modèle cinétique de pseudo-premier ordre sont plus faibles que ceux du second ordre. Ces résultats montrent que l'adsorption de VNB par Na-Bt et FeBt-DTMA ne suit pas le modèle cinétique du premier ordre. Par contre, elle est mieux décrite par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. En effet, les valeurs calculées de la capacité d'adsorption à l'équilibre, pour ce modèle, sont très proches de celles expérimentales.

III.2.3 Etude paramétrique

III.2.3.1 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 4 à 10.

D'après la **Figure III-9**, on observe que l'élimination du VNB par l'échantillon FeBt-DTMA en milieu acide est plus favorable par rapport au milieu basique. Le meilleur rendement est obtenu à pH très acide égal 4.

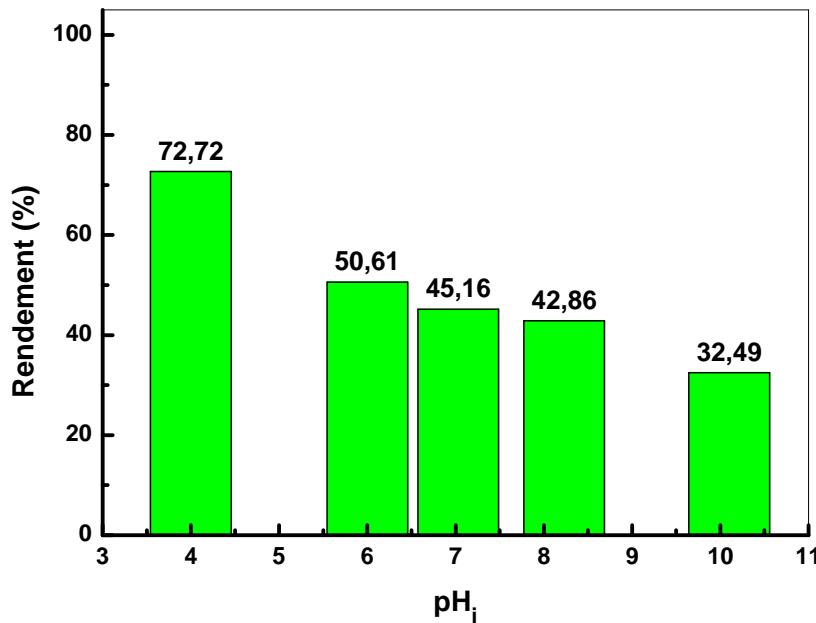


Figure III-9 Effet du pH_i sur le rendement d'élimination du VNB par FeBt-DTMA

III.2.3.2 Effet du rapport solide/solution

L'effet du rapport solide /solution (m/v) a été examiné pour les échantillons Na-Bt et FeBt-DTMA dans l'intervalle qui varie entre 0,1 et 2 g/L.

On peut voir que le pourcentage d'élimination de VNB a augmenté de 0,85 à 20,68 % lorsque la dose de Na-Bt a été augmentée dans la plage de 0,1 à 2 g.L⁻¹. Les histogrammes nous montrent aussi que l'augmentation de rapport solide /solution, dans le cas du matériau magnétique augmente l'efficacité d'adsorption pour atteindre un maximum (46,48%) à 1 g.L⁻¹, au-delà de cette dose l'efficacité d'élimination diminue légèrement (**Figure III-10**). Par conséquent, 1 g.L⁻¹ de matériaux magnétique était la dose optimale d'adsorbant, qui est le début de la valeur de saturation, car des quantités plus élevées d'échantillon n'augmentaient pas de manière appréciable l'adsorption de VNB. Les résultats aussi montrent clairement l'amélioration de l'efficacité d'adsorption VNB de la bentonite sodique après modification.

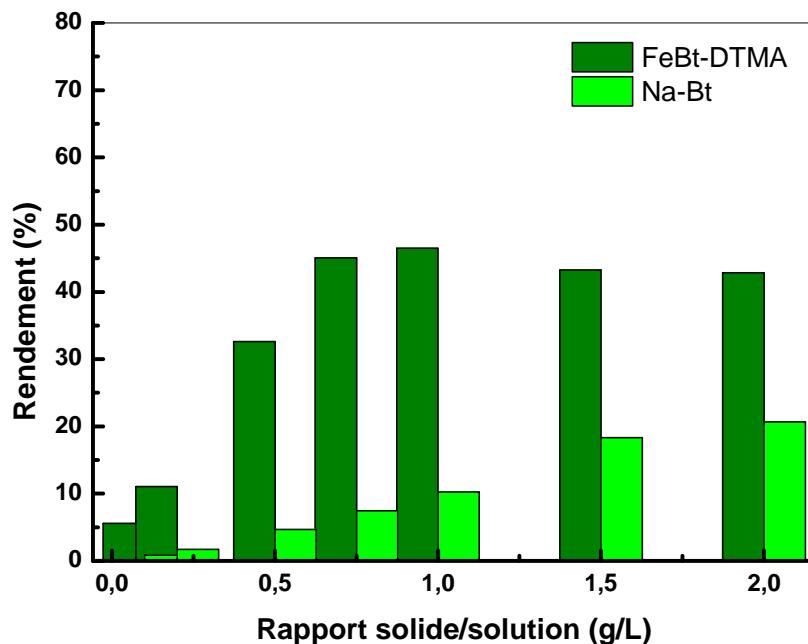


Figure III-10 Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du VNB par les matériaux Na-Bt et FeBt-DTMA

III.2.3.3 Effet de la concentration initiale du VNB

La **Figure III-11** montre que toute augmentation de la concentration initiale de soluté de 10 à 250 mg/L entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption de 78,35 à 11,53 %, respectivement. En revanche, on observe que l'augmentation de la concentration initiale du VNB augmente la capacité de l'adsorption pour atteindre un maximum de 56,38 mg/g à 250 mg/L ; au-delà de cette concentration initiale.

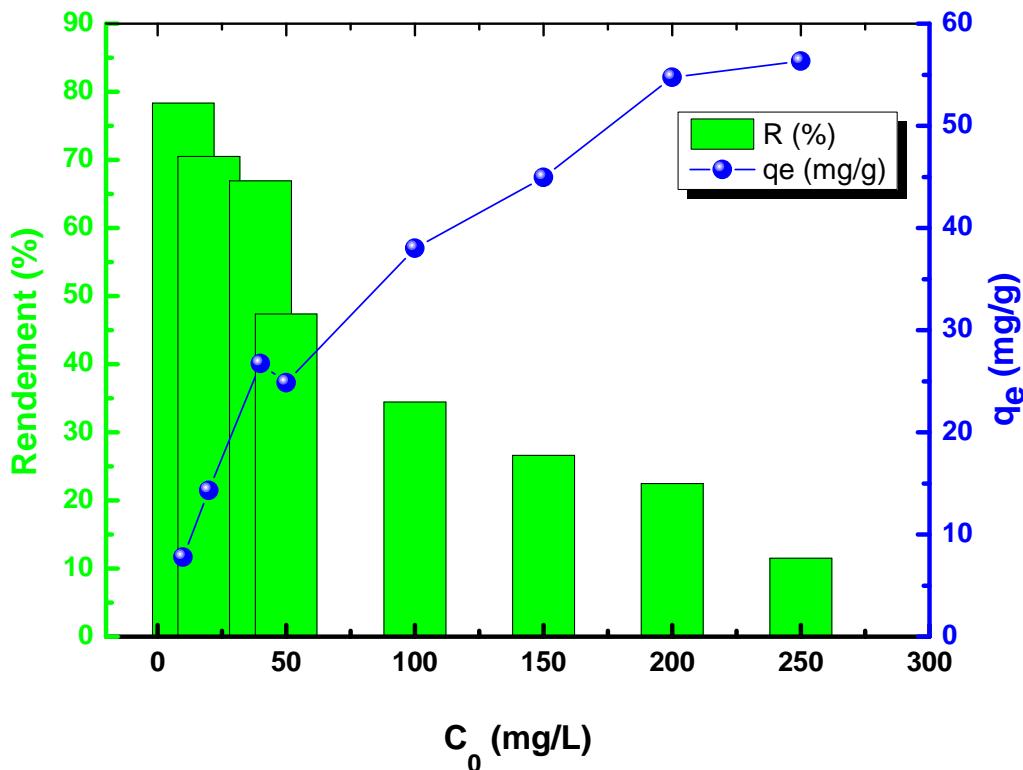


Figure III-11 Effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'adsorption et la capacité d'adsorption du VNB par FeBt-DTMA

III.2.4 Etude de l'isotherme d'adsorption

Afin de déterminer le mécanisme de l'adsorption du colorant par le matériaux *FeBt-DTMA* à 20 °C, les données d'équilibre d'adsorption ont été comparées avec trois modèles d'isothermes qui tiennent compte des relations spécifiques entre l'adsorbant et la molécule adsorbée, à savoir les modèles d'isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Bien que la régression linéaire soit une méthode largement utilisée pour déterminer les paramètres des isothermes, plusieurs chercheurs suggèrent ces dernières années que la méthode non linéaire est la meilleure pour déterminer les isothermes d'adsorption, en raison de sa minimisation de l'erreur entre les résultats expérimentaux et calculés [109].

III.2.4.1 Régression non-linéaire

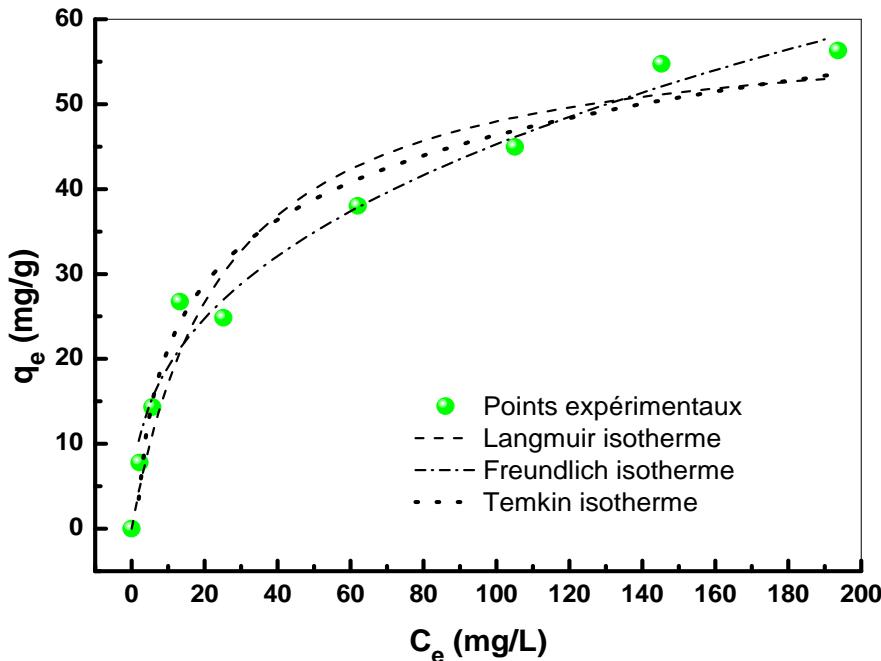


Figure III-12 Régression non-linéaire des modèles d'isotherme (Freundlich, Langmuir et Temkin) de l'adsorption du vert de naphtol B par FeBt-DTMA

III.2.4.2 Régression linéaire

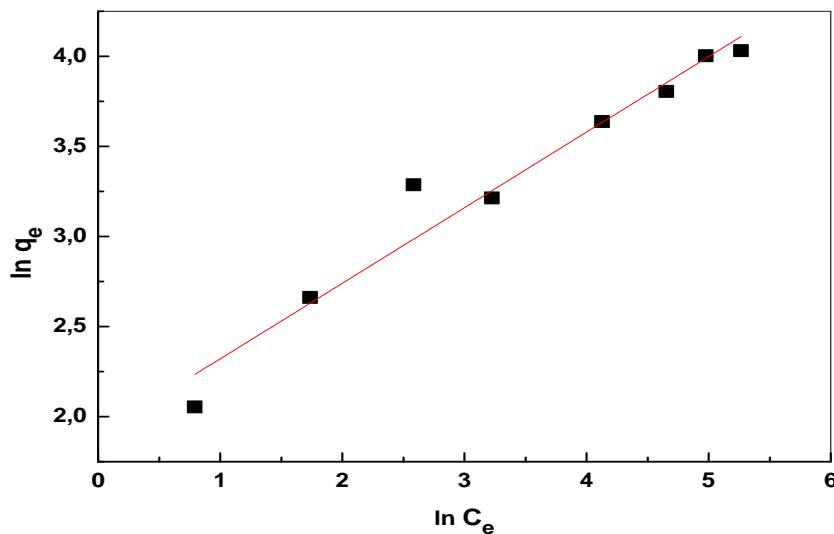


Figure III-13 Régression linéaire d'ajustement à la loi de Freundlich

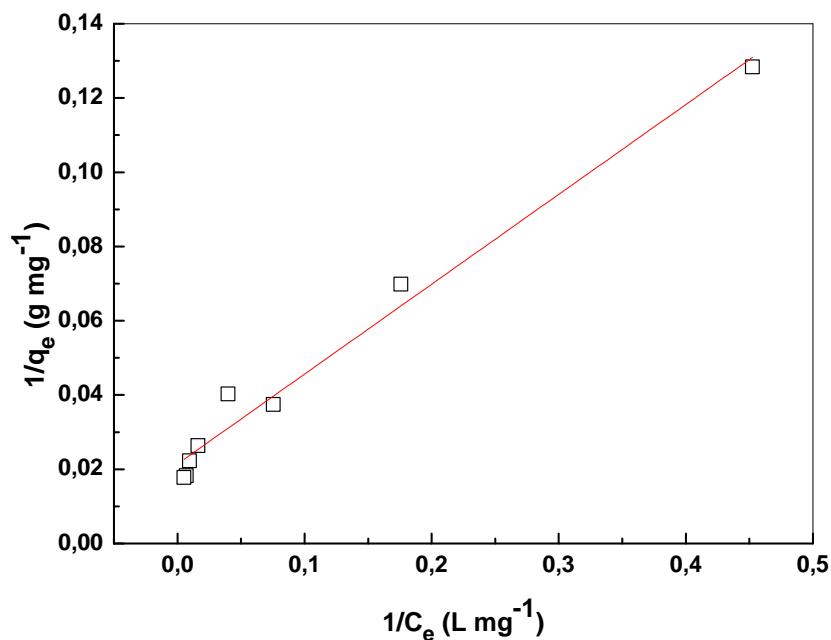


Figure III-14 Régression linéaire d'ajustement à la loi de Langmuir

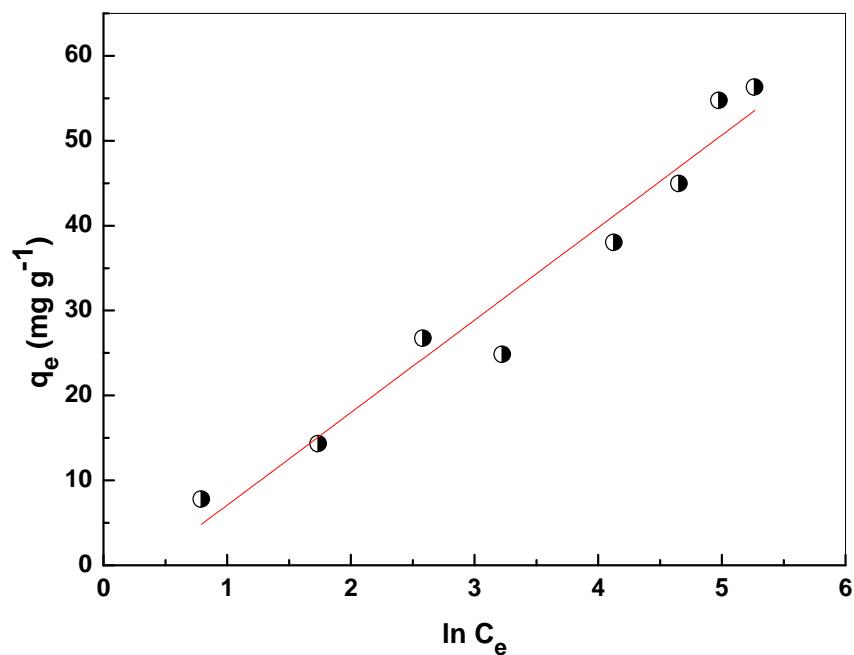


Figure III-15 Régression linéaire d'ajustement à la loi de Temkin

Tableau III.4 Paramètres d'adsorption des isothermes utilisant la régression linéaire et nonlinéaire

	Langmuir				Freundlich				Temkin			
	q_m (mg.g ⁻¹)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	χ^2	K_F (L.g ⁻¹)	n	R^2	χ^2	K_T (L.g ⁻¹)	b_T (kJmol ⁻¹)	R^2	χ^2
Non linéaire régression	59,91	0,04	0,957	19,89	8,04	2,66	0,974	9,48	0,704	0,223	0,970	13,85
Linéaire régression	46,69	0,088	0,982	3.10 ⁻⁵	6,70	2,38	0,960	0,022	0,705	0,223	0,957	16,17

Les données expérimentales sur l'effet d'une concentration initiale du colorant sur l'efficacité d'élimination ont été adaptés aux modèles d'isothermes en utilisant ORIGINE 8.5 et les représentations graphiques de ces modèles sont présentés sur les **figures III-12 et III-15**. Toutes les constantes sont présentées dans le **Tableau III.4**. Puisque la valeur de R^2 plus proche de 1 indique que l'équation respective correspond mieux aux données expérimentales. Les représentations des données expérimentales par toutes les équations de modèles aboutissent à une courbe non linéaire avec des valeurs R^2 d'au moins 0,957, comme indiqué dans le **tableau III.4**. Les données expérimentales ont donné d'excellents ajustements dans l'ordre des isothermes suivant : Freundlich > Temkin > Langmuir, sur la base de ses valeurs R^2 et χ^2 . Les équations tracées obtenues à partir des graphiques sont présentées dans le chapitre I. Le modèle de Freundlich, qui est un modèle empirique, indique une adsorption sur une surface hétérogène avec des sites de liaison de différentes énergies, et suggère que l'adsorption est un processus multicouche. Cela est particulièrement pertinent dans ce contexte, car les interactions hétérogènes entre l'adsorbant et l'adsorbat peuvent jouer un rôle significatif dans le mécanisme d'adsorption observé. Cependant, l'ajustement linéaire et non linéaire de l'isotherme de Temkin a donné une très faible chaleur d'adsorption. Selon les résultats donnés par l'isotherme de Langmuir, la capacité maximale d'adsorption est de 59,91 mg/g donnée par la régression non linéaire.

III.2.5 Optimisation des paramètres par la méthodologie de plans d’expérience

Les conditions expérimentales des 15 expériences du PBB avec les réponses correspondantes sont incluses dans le *Tableau III.5*

Tableau III.5 Matrice de PBB de l’adsorption du VNB par FeBt-DTMA

N°	Facteurs codés			Facteurs réel			Rendement (%)	
	X ₁	X ₂	X ₃	pH	C ₀ (mgL ⁻¹)	m/v (gL ⁻¹)	Valeurs Actuelles	Valeurs prévues
1	0	1	1	7	150	1,5	3,11	1,06
2	-1	-1	0	4	10	1	84,85	81,65
3	1	0	-1	10	80	0,5	4,98	2,34
4	0	-1	1	7	10	1,5	46,51	47,07
5	1	-1	0	10	10	1	33,73	34,32
6	1	0	1	10	80	1,5	11,59	10,44
7	-1	0	1	4	80	1,5	37,89	40,53
8	0	-1	-1	7	10	0,5	20,44	22,49
9	1	1	0	10	150	1	18,82	22,02
10	0	1	-1	7	150	0,5	2,94	2,38
11	0	0	0	7	80	1	10,22	10,41
12	0	0	0	7	80	1	10,63	10,41
13	-1	1	0	4	150	1	28,4	27,81
14	0	0	0	7	80	1	10,37	10,41
15	-1	0	-1	4	80	0,5	24,22	25,37

III.2.5.1 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 des expériences 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 des moyennes entre tous les échantillons [110]. Le rapport entre ces deux variances est appelé “ratio-F”. Ainsi, la pertinence statistique de chaque facteur est déterminée et peut être représentée dans le **Tableau III.6**. La valeur “ratio-F” dépend du nombre de degrés de liberté (DL) impliqués dans le modèle et représentée dans la colonne valeur-*P* à un niveau de confiance de 95% par référence à une table statistique. De ce fait, les effets inférieurs à 0,05 dans cette colonne sont considérés comme significatifs.

Selon le tableau ci-dessous on observe que les effets individuelles de **pH**, **C₀** et **m/v**, les effets d’interactions de **pH-C₀** et **C₀-m/v** et les effets quadriques des paramètres étudiés sont jugés comme étant significatif (Valeur-*P* < 0,05).

Tableau III. 6 Les paramètres statistiques de la matrice de PBB des résultats de l’adsorption du VNB par FeBt-DTMA

Source	Somme des carrés	DL	Carré moyen	Ratio-F	Valeur-P	Remarque
Model	6450,60	9	716,73	76,36	< 0,0001	signifiant
X₁-pH	1410,87	1	1410,87	150,31	< 0,0001	signifiant
X₂- C₀	2186,59	1	2186,59	232,96	< 0,0001	signifiant
X₃- m/v	270,51	1	270,51	28,82	0,0030	signifiant
X₁X₂	431,39	1	431,39	45,96	0,0011	signifiant
X₁X₃	12,46	1	12,46	1,33	0,3013	non signifiant
X₂X₃	167,70	1	167,70	17,87	0,0083	signifiant
X₁²	972,80	1	972,80	103,64	0,0002	signifiant
X₂²	810,04	1	810,04	86,30	0,0002	signifiant
X₃²	179,29	1	179,29	19,10	0,0072	signifiant

III.2.5.2 Contribution des effets

Le diagramme de Pareto (**Figure III-16**) représente les différents effets de manière standardisée qui peut mettre en évidence les effets les plus significatifs par ordre d’importance pour chaque variable (linéaire, d’interaction et quadratique). La barre transversale représente

l'amplitude minimale à laquelle les effets seront considérés comme statistiquement significatifs pour la réponse étudiée, en considérant un niveau de confiance de 95 %.

Ce graphique nous montre que l'effet de C_0 est hautement significatif. Il a un effet négatif sur le rendement d'élimination du colorant. Le **pH** de la solution initiale a aussi un effet négatif sur l'efficacité d'adsorption. Par contre le rapport solide/solution est moins significatif que les autres paramètres et influe d'une manière positive sur le rendement d'élimination du colorant. De plus les interactions **pH-C₀** et **C₀-m/v** influent d'une manière positif et négatif, successivement sur l'efficacité d'adsorption.

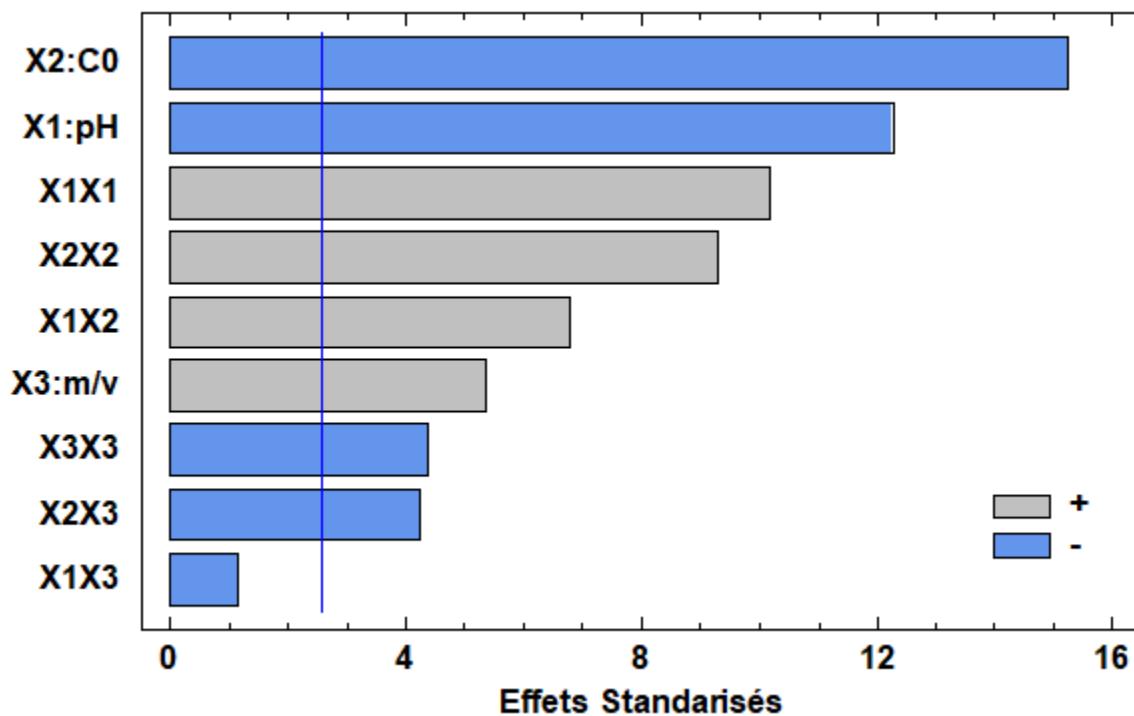


Figure III-16 Diagramme de Pareto

Le modèle mathématique opté est attribué sous l'équation suivante :

$$R (\%) = + 133,159 - 32,455 \text{pH} - 0,880 C_0 + 90,413 \frac{m}{V} + 0,049 \text{pH} * C_0 - 1,176 \text{pH} * \frac{m}{V} + 1,803 \text{pH}^2 + 0,003 C_0^2 - 27,873 \left(\frac{m}{V}\right)^2 \quad (\text{III-1})$$

III.2.5.3 Diagnostic et précision du modèle

Le tracé des valeurs expérimentales (observées) par rapport aux valeurs prédictes ont été présentés à la **Figure III-17(a)**. Les valeurs prédictes basées sur l'équation (III-1) étaient en bon accord avec leurs valeurs expérimentales correspondantes pour l'adsorption du VNB. Le carré de valeur du coefficient de corrélation (R^2) était de 0,9928, indiquant que seulement 0,72 % des variations totales ne pouvaient pas être expliquées sur la base du modèle ; ce qui suggère que le modèle (Eq. III-1) a une grande fiabilité pour prédire leurs données expérimentales correspondantes. Selon le graphique de probabilité normale (**Figure III-17(b)**) les données de régression correspondent presque à une ligne droite, ce qui confirme qu'il n'y avait pas de problème évident de normalité.

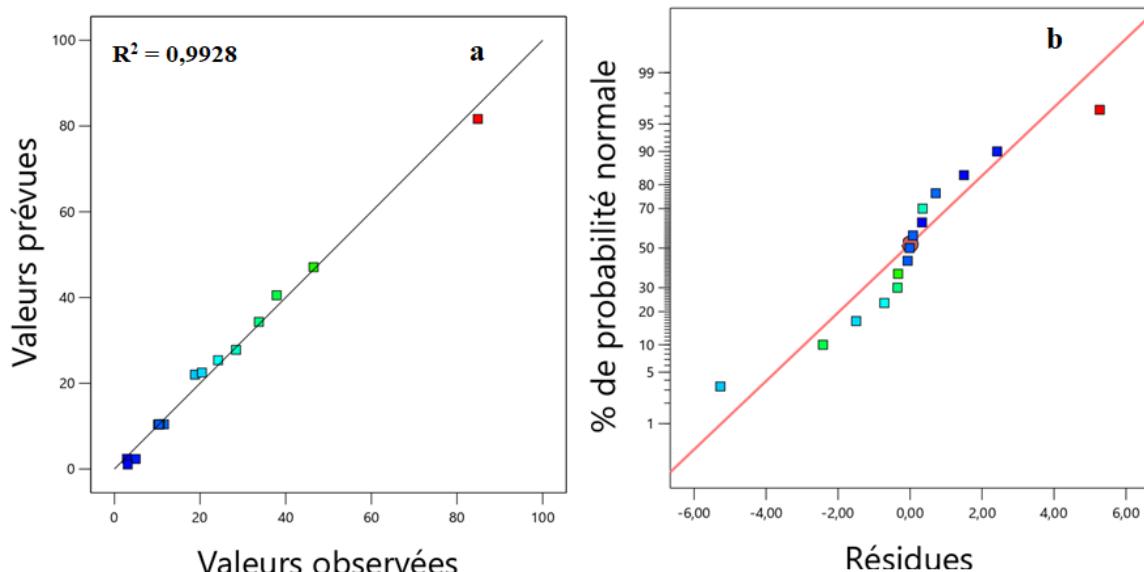


Figure III-17 Diagrammes de diagnostic: (a) Comparaison du pourcentage d'élimination de colorant prévu et observé, (b) Graphique de probabilité en fonction de résidus d'adsorption.

III.2.5.4 Analyse de la surface de réponse

Afin de mieux comprendre les effets des variables indépendantes et leurs interactions sur la variable dépendante, les tracés de surface de réponse 3D basés sur le modèle quadratique prédictif (Eq. III.1) pour le rendement d'adsorption du VNB par le matériau hybride magnétique FeBt-DTMA ont été présentés dans la figure **III-18**.

La figure III-18 (a) indique les effets du pH et la concentration initiale en VNB sur l'efficacité d'adsorption du FeBt-DTMA, tandis que le rapport m/v a été maintenu constant à la valeur de 1g/L ($X_3 = 0$), étant le niveau central. Le rendement d'élimination du colorant augmente avec la diminution de la concentration initiale, qui peut être probablement due à une saturation des sites actifs à des concentrations très élevées en molécules d'adsorbat. En diminuant la concentration initiale de 150 à 10 mg/L, les rendements passent de 28,4% à 84,85 %, successivement, pour un pH pris égal à 4. En revanche pour pH égal à 10, le pourcentage d'élimination augmente de 18,82 % jusqu'à 33,73%. L'augmentation du pH fait diminuer aussi l'efficacité d'élimination, ce qui nous indique que le milieu acide est plus favorable à l'élimination du colorant. L'interaction entre les deux paramètres variantes était également significative en affectant l'efficacité d'élimination.

La figure III-18 (b) indique la variation simultanément du pH et le rapport m/v sur le pourcentage d'élimination du colorant par le matériau hybride magnétique synthétisé, en fixant la concentration à la valeur centrale ($C_0 = 80$ mg/L). On observe que l'effet du rapport solide/solution (m/v) influe positivement sur l'élimination de VNB. L'adsorption du colorant a augmenté avec l'augmentation de m/v. Ceci s'explique par l'augmentation des sites actifs sur la surface adsorbant. D'autre part, l'augmentation de pH du milieu influe négativement sur l'efficacité d'adsorption.

La figure III-18 (c) représente l'interaction entre l'effet de la concentration initiale et le rapport solide/solution sur le rendement d'élimination du colorant, en fixant le pH du milieu à la valeur centrale (pH = 7). L'élévation du rapport m/v de 0,5 à 1,5 g/L, fait augmenter l'efficacité d'adsorption du colorant à des faibles concentrations initiales. Cette amélioration pourrait être due à la présence d'une plus grande surface ainsi qu'au nombre de sites d'adsorption, comme fourni par l'ajout d'une dose excessive de l'adsorbant. Par contre à des valeurs très élevées de C_0 , l'efficacité n'est pas remarquable avec l'ajout de la dose d'adsorbant.

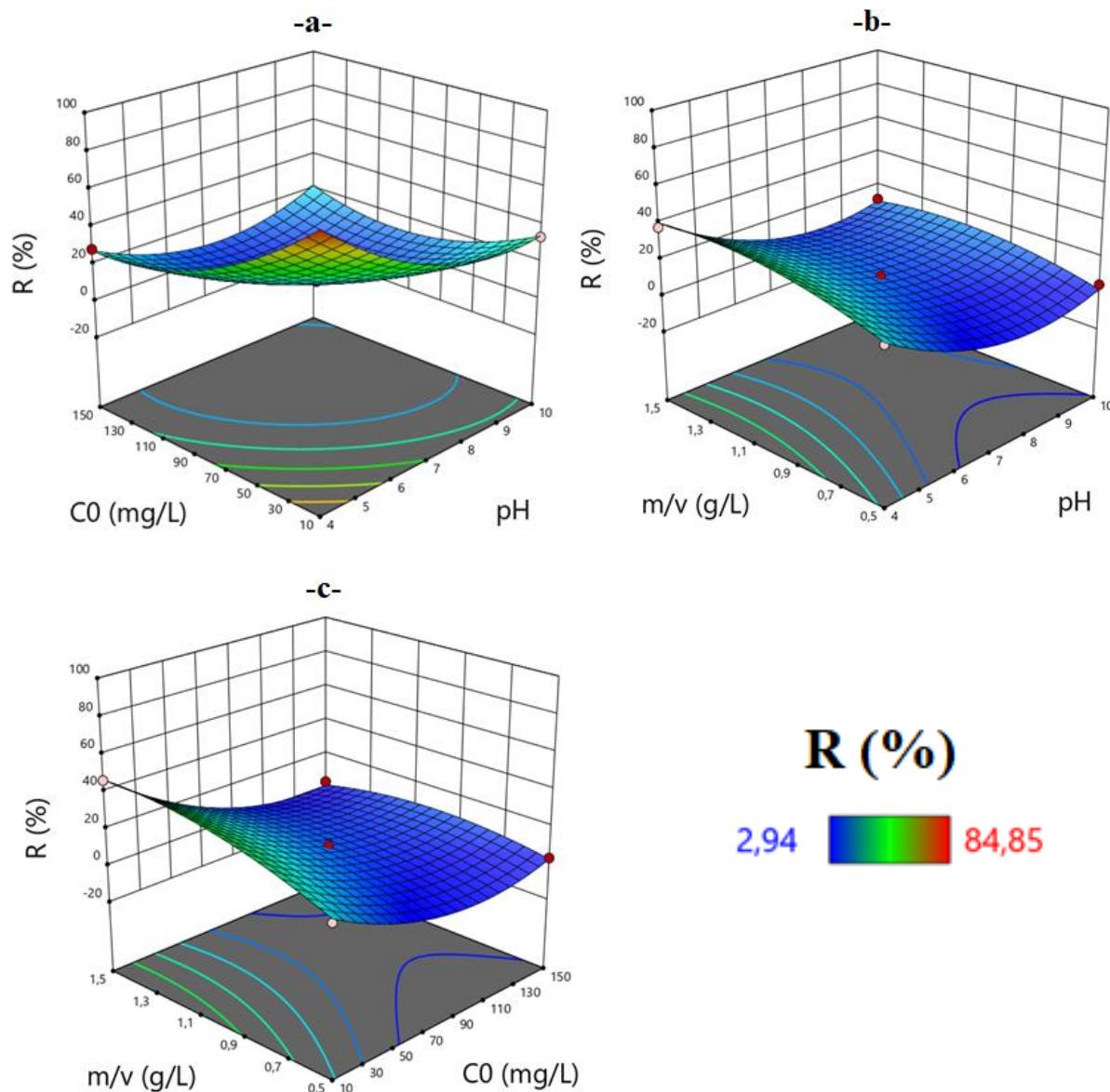


Figure III-18 Surfaces des réponses de rendement d'adsorption du colorant par *FeBt-DTMA*, (a) $m/v = 1\text{ g/L}$, (b) $C_0 = 80\text{ mg/L}$, (c) $pH = 7$

III.2.5.5 Validation et confirmation du modèle

Des expériences de validation ont été réalisées dans les conditions optimales pour vérifier la précision du modèle. Les valeurs optimales et le pourcentage d'élimination correspondant sont résumés dans le **tableau III.7**. Dans ces conditions, trois expériences répétées ont été menées pour vérifier l'efficacité du logiciel prédisant les valeurs optimales. Les rendements moyens d'élimination de l'VNB par FeBt-DTMA est $84,83 \pm 3,38\%$. La différence entre le pourcentage d'élimination prévu (théorique) et expérimental peut être considérée comme négligeable; ce qui confirme l'adéquation et la validité du modèle simulant le pourcentage d'élimination du colorant. Ainsi, les niveaux optimaux des trois variables données par le logiciel conviennent à l'élimination maximale du colorant VNB.

Tableau III.7 Les conditions optimales d'adsorption du colorant par FeBt-DTMA

Valeur reel			R (%) Théorique	R (%) Experimental	Erreur (%)
pH	C ₀ (mg L ⁻¹)	m/v (g L ⁻¹)			
4,0	11,2	1,35	87,70	84,83	3,38

Conclusion

Générale

Conclusion

Dans cette étude, la synthèse de la bentonite magnétique (FeBt-DTMA) modifiée par un tensioactif a été réalisée en utilisant le bromure de dodecyltriéthylammonium (DTMA, surfactant cationique) 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 d'un colorant anionique, le vert naphtol B (VNB) et d'optimiser les paramètres physico-chimiques en utilisant la méthodologie des plans d'expériences basées sur le plan Box-Behnken (PBB).

Cette étude a montré que les particules de FeBt-DTMA pouvaient agir comme un adsorbant efficace pour l'élimination de VNB. Les facteurs affectant l'adsorption du colorant par les adsorbants (FeBt-DTMA & Na-Bt) tels que le temps de contact (0-180 min), le rapport solide/solution (0,1-2 g/L), le pH de la solution (4-10) et la concentration initiale du colorant (10-250 mg/L) ont été étudiés.

L'étude de la cinétique d'adsorption du VNB sur le matériau magnétique FeBt-DTMA et la bentonite sodique Na-Bt a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 1 heure. La modélisation de la cinétique d'adsorption par régression linéaire et non-linéaire indique que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le composite magnétique a montré une capacité d'adsorption supérieure à la bentonite sodique.

L'étude paramétrique de l'élimination du colorant par la bentonite modifiée a montré que :

- Le pH initial de la phase aqueuse a un effet déterminant sur l'élimination du VNB. Les meilleurs rendements ont été obtenus en milieu acide.
- L'efficacité d'adsorption du VNB augmente avec le rapport solide/solution jusqu'à saturation.
- L'augmentation de la concentration initiale du VNB entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption. En revanche, la capacité d'adsorption augmente pour atteindre un maximum de 56,38 mg/g à 250 mg/L.

Dans l'étude de l'isotherme d'adsorption, l'application des formes linéaire et non-linéaire des lois de Freundlich, Langmuir et Temkin a permis de vérifier que le modèle de Freundlich est le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudiées. Les données expérimentales ont donné d'excellents ajustements dans l'ordre des

isothermes suivant: Freundlich > Temkin > Langmuir, sur la base des valeurs R^2 et χ^2 . La capacité maximale d'adsorption à 20°C est de 59,91 mg/g.

L'optimisation de l'élimination de VNB par FeBt-DTMA a été réalisé à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences basé sur le plan de Box-Behenken, un outil très utile qui a permis la détermination des variables les plus importantes et leurs interactions dans ces processus en utilisant le minimum d'efforts expérimentaux.

Le procédé est réalisé en évaluant l'impact de trois paramètres: le pH de la solution, la concentration en VNB et le rapport solide/solution sur les performances du procédé d'adsorption. D'après l'étude statistique utilisant le logiciel Design Expert 13 nous pouvons conclure que:

- Le modèle quadratique développé pour prédire le rendement maximal d'adsorption du colorant par le matériau magnétique synthétisé, a donné une bonne prédition à un niveau de confiance de 95 %.
- L'analyse ANOVA a montré que le pH et la concentration initiale du colorant sont les facteur négatif les plus influent sur l'efficacité d'adsorption. Par contre le rapport solide/solution a un effet positif et moins signifiant. Les paramètres étudiés exercent également l'interaction binaire significative entre le pH et la concentration initiale
- Les conditions donnant les meilleures éliminations étaient pH 4,0 ; 11,2 mg/L du colorant et 1,35 g/L d'adsorbant. Dans ces conditions l'efficacité maximale expérimentale d'élimination du colorant est $84,83 \pm 3,38\%$.

Cette étude a montré que le matériau hybride magnétique FeBt-DTMA agit comme un adsorbant efficace pour l'élimination du VNB, avec une propriété magnétique facilitant et accélérant leur séparation de l'environnement. De plus, le plan d'expériences est un excellent outil pour l'optimisation des paramètres d'élimination et pourrait être utilisé avec succès pour développer une équation empirique pour la prédition et la compréhension de l'efficacité d'adsorption du colorant VNB par le matériau FeBt-DTMA.

Parmi les perspectives de cette étude, il est proposé de reprendre les essais d'adsorption à partir des solutions de colorant provenant des effluents industriels réels. Il est intéressant d'élargir cette étude par des essais d'adsorption supplémentaires sur : - l'effet de la température et la force ionique, - la régénération du matériau. Aussi, l'utilisation d'autres méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de ce matériau.

Références

Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Otowa, T., Nojima, Y., Miyazaki, T. Development of KOH activated high surface area carbon and its application to drinking water purification. *Carbon*. 1997, 35, 1315-9.
- [2] Bhatnagar, A., Hogland, W., Marques, M., Sillanpää, M. An overview of the modification methods of activated carbon for its water treatment applications. *Chemical Engineering Journal*. 2013, 219, 499-511.
- [3] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S. Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource technology*. 2003, 87, 129-32.
- [4] Marsh, H., Reinoso, F.R. Activated carbon, Elsevier, 2006.
- [5] Bansal, R.C., Goyal, M. Activated carbon adsorption, CRC press, 2005.
- [6] Sircar, S., Golden, T., Rao, M. Activated carbon for gas separation and storage. *Carbon*. 1996, 34, 1-12.
- [7] Santhi, T., Manonmani, S., Smitha, T. Removal of methyl red from aqueous solution by activated carbon prepared from the *Annona squamosa* seed by adsorption. *Chemical engineering research bulletin*. 2010, 14, 11-8.
- [8] Tarawou, T., Horsfall Jr, M., Vicente, J.L. Adsorption of methyl red by water-hyacinth (*eichornia crassipes*) biomass. *Chemistry & biodiversity*. 2007, 4, 2236-45.
- [9] Dey, D. Adsorption of methyl red on local kaolin from spiked aqueous solution. *International Journal of Pharmaceutics and Drug Analysis*. 2014, 683-94.
- [10] Awala, H., El Jamal, M. Equilibrium and kinetics study of adsorption of some dyes onto feldspar. *Journal of the University of Chemical Technology & Metallurgy*. 2011, 46.
- [11] DIM, P.E. Adsorption of methyl red and methyl orange using different tree bark powder. *Adsorption*. 2013, 4, 330-8.
- [12] Chatterjee, S., Chatterjee, T., Woo, S.H. Influence of the polyethyleneimine grafting on the adsorption capacity of chitosan beads for Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2011, 166, 168-75.
- [13] do Nascimento, G.E., Campos, N.F., da Silva, J.J., Barbosa, C.M.B.d.M., Duarte, M.M.M.B. Adsorption of anionic dyes from an aqueous solution by banana peel and green coconut mesocarp. *Desalination and water treatment*. 2016, 57, 14093-108.
- [14] Munagapati, V.S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K.M., Kim, D.-S. Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using Banana Peel Powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and environmental safety*. 2018, 148, 601-7.
- [15] Li, H., Yang, L., Tang, R., Hou, Y., Yang, Y., Wang, H., et al. Organic dyes incorporating N-functionalized pyrrole as conjugated bridge for dye-sensitized solar cells: convenient synthesis, additional withdrawing group on the π -bridge and the suppressed aggregation. *Dyes and Pigments*. 2013, 99, 863-70.
- [16] Laroussi, H.E., Zouchoune, B. Structure électronique et propriété chimique des molécules organiques de colorants azoïque, et leur complexassions métalliques. 2014.
- [17] Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Lacherai, A. Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic. *Journal of environmental chemical engineering*. 2017, 5, 5921-32.

- [18] Dali-Youcef, Z., Bouabdasselem, H., Bettahar, N. Élimination des composés organiques par des argiles locales. Comptes rendus. Chimie. 2006, 9, 1295-300.
- [19] Doré, M. Chimie des oxydants et traitement des eaux, Paris. France: Technique et documentation, Lavoisier. 1989.
- [20] Simonet, G. Guide des techniques de l'ennoblissement textile, SPIET, 1982.
- [21] Barka, N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Université Ibn Zohr Faculté des Sciences d'Agadir, Maroc. 2008.
- [22] Shu, H.-Y., Chang, M.-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. Dyes and Pigments. 2005, 65, 25-31.
- [23] Anki, O., Ingrachen, D. Etudes des propriétés adsorptives d'un gel de silice produit à partir des sous-produits du kaolin. Université Abderrahmane Mira-Bejaia. 2018.
- [24] Hunger, K. Industrial dyes: chemistry, properties, applications, John Wiley & Sons, 2007.
- [25] Khaldi, K., Rabah, H., Lerari-Zinai, D., Choukchou-Braham, A., Bachari, K. Dégradation Photo-Fenton hétérogène du colorant Congo Red sur catalyseur à base d'argile modifiée. Algerian Journal of Environmental Science and Technology. 2017, 3.
- [26] Arar, S., Hazourli, A. Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux. 2016.
- [27] Clark, M. Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes, Elsevier, 2011.
- [28] Attouti, S. Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants Thèse doctorat université de Mostaganem; 2013.
- [29] Chetioui, S., Bouchoul, A. Structures et propriétés physico-chimiques de substances colorantes de synthèse. 2010.
- [30] Nestmann, E.R., Douglas, G.R., Matula, T.I., Grant, C.E., Kowbel, D.J. Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in *Salmonella* and DNA damage in Chinese hamster ovary cells. Cancer research. 1979, 39, 4412-7.
- [31] Guivarc'h, E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques Université de Marne-la-Vallée (1991-2019); 2004.
- [32] Al-Qodah, Z. Adsorption of dyes using shale oil ash. Water research. 2000, 34, 4295-303.
- [33] Kay, A., Graetzel, M. Artificial photosynthesis. 1. Photosensitization of titania solar cells with chlorophyll derivatives and related natural porphyrins. The Journal of Physical Chemistry. 1993, 97, 6272-7.
- [34] de la Torre, G., Claessens, C.G., Torres, T. Phthalocyanines: old dyes, new materials. Putting color in nanotechnology. Chemical communications. 2007, 2000-15.
- [35] Faiza, A. Synthèse et caractérisation de biopolymères: Application au piégeage de colorants. 2011.
- [36] Saidi, F.Z. Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire de magister, Université Abou Bakr Belkaïd Tlemcen. 2013.
- [37] Felista, M.M., Wanyonyi, W.C., Ongera, G. Adsorption of anionic dye (Reactive Black 5) using macadamia seed husks: kinetics and equilibrium studies. Scientific African. 2020, 7, e00283.
- [38] Chinthalapudi, N., Kommaraju, V.V.D., Kannan, M.K., Nalluri, C.B., Varanasi, S. Composites of cellulose nanofibers and silver nanoparticles for malachite green dye removal from water. Carbohydrate Polymer Technologies and Applications. 2021, 2, 100098.

- [39] Saida, G. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Mémoire de Master, Université Ferhat Abbas-Setif-1, Alger. 2014.
- [40] Berradi, M., El Harfi, A. Discoloration of charged models wastewater with reactive and dispersed dyes by the combined process of coagulation-ultrafiltration. *J. Mater. Environ. Sci.* 2017, 8, 1762-9.
- [41] IDRICI, H. Etude Physicochimique des eaux usées contenant de La matière organique du complexe textile de la région de Tlemcen UNIVERSITE KASDI MERBAH-OUARGLA.
- [42] Prasad, A.A., Satyanarayana, V., Rao, K.B. Biotransformation of Direct Blue 1 by a moderately halophilic bacterium Marinobacter sp. strain HBRA and toxicity assessment of degraded metabolites. *Journal of hazardous materials.* 2013, 262, 674-84.
- [43] Benderdouche, N., Bestani, B., Hamzaoui, M. The use of linear and nonlinear methods for adsorption isotherm optimization of basic green 4-dye onto sawdust-based activated carbon. *J. Mater. Environ. Sci.* 2018, 9, 1110-8.
- [44] Bartošová, A., Blinová, L., Sirotiak, M., Michalíková, A. 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, 103-11.
- [45] Hameed, B., Ahmad, A. Batch adsorption of methylene blue from aqueous solution by garlic peel, an agricultural waste biomass. *Journal of hazardous materials.* 2009, 164, 870-5.
- [46] Devi, L.G., Rajashekhar, K., Raju, K.A., Kumar, S.G. Kinetic modeling based on the non-linear regression analysis for the degradation of Alizarin Red S by advanced photo Fenton process using zero valent metallic iron as the catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2009, 314, 88-94.
- [47] Hernot, F. L'argile, son utilisation à l'officine. Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, université Angers. 2016.
- [48] Andrianne, P. L'argile, médecine ancestrale: de la tradition aux preuves scientifiques, Amyris, 2003.
- [49] KADDAM, K. Elimination des composés azotés par adsorption sur une argile locale (Blidet Omar).
- [50] Millot, G. Géologie des argiles, édition Masson. Chapitre, 1963.
- [51] Konan, K.L. Interaction entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium Limoges; 2006.
- [52] Gridi-Bennadji, F. Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblage muscovite-kaolinite Limoges; 2007.
- [53] Bentahar, Y. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse Université Côte d'Azur (ComUE); 2016.
- [54] Benguella, B., Makhoukhi, B. Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution. *Water Sciences and Environment Technologies.* 2023, 40.
- [55] Bouras, O. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation Limoges; 2003.
- [56] Bourg, I.C. Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets: Transport diffusif des traceurs ioniques (Na^+ , Sr^{2+} , Cs et Cl^-) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite Pau; 2004.
- [57] Wilson, I. Applied Clay Mineralogy. Occurrences, processing and application of kaolins, bentonite, palygorskitesepiolite, and common clays. Haydn H. Murray. *Developments in Clay*

- Science, volume 2, Elsevier Science, Amsterdam,(2007), 180+ viii pp. ISBN-13: 978-0-444-51701-2, ISBN-10: 0-444-51701-4.
- [58] BENHAMDE, R., NOUI, N. Préparation et caractérisation des argiles. Application à l'adsorption des colorants Université KASDI-MERBAH Ouargla.
- [59] BOULKRAH, H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. 1955.
- [60] Manohar, D., Noeline, B., Anirudhan, T. Adsorption performance of Al-pillared bentonite clay for the removal of cobalt (II) from aqueous phase. *Applied clay science*. 2006, 31, 194-206.
- [61] Razakamanantsoa, A.R., Barast, G., Djeran-Maigre, I. Hydraulic performance of activated calcium bentonite treated by polyionic charged polymer. *Applied clay science*. 2012, 59, 103-14.
- [62] Tohdee, K., Kaewsichan, L. Enhancement of adsorption efficiency of heavy metal Cu (II) and Zn (II) onto cationic surfactant modified bentonite. *Journal of environmental chemical engineering*. 2018, 6, 2821-8.
- [63] Salem, A., Karimi, L. Physico-chemical variation in bentonite by sulfuric acid activation. *Korean journal of chemical engineering*. 2009, 26, 980-4.
- [64] Cantuaria, M.L., de Almeida Neto, A.F., Nascimento, E.S., Vieira, M.G. Adsorption of silver from aqueous solution onto pre-treated bentonite clay: complete batch system evaluation. *Journal of cleaner production*. 2016, 112, 1112-21.
- [65] Bouna, L. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux 2012.
- [66] Yıldız, N., Gönülşen, R., Koyuncu, H., Çalımlı, A. Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2005, 260, 87-94.
- [67] Pereira, C., Costa, R.S., Lopes, L., Bachiller-Baeza, B., Rodríguez-Ramos, I., Guerrero-Ruiz, A., et al. Multifunctional mixed valence N-doped CNT@MFe₂O₄ hybrid nanomaterials: from engineered one-pot coprecipitation to application in energy storage paper supercapacitors. *Nanoscale*. 2018, 10, 12820-40.
- [68] Feng, H.-p., Tang, L., Zeng, G.-m., Zhou, Y., Deng, Y.-c., Ren, X., et al. Core-shell nanomaterials: Applications in energy storage and conversion. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2019, 267, 26-46.
- [69] Patsula, V., Kosinová, L., Lovrić, M., Ferhatovic Hamzić, L., Rabyk, M., Konefal, R., et al. Superparamagnetic Fe₃O₄ nanoparticles: synthesis by thermal decomposition of iron (III) glucuronate and application in magnetic resonance imaging. *ACS applied materials & interfaces*. 2016, 8, 7238-47.
- [70] Ghosh Chaudhuri, R., Paria, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews*. 2012, 112, 2373-433.
- [71] Déribéré, M., Esme, A. La bentonite: les argiles colloïdales et leurs emplois, Dunod, 1951.
- [72] Chaouati, N., Soualah, A. Adsorption of phenol from aqueous solution onto Faujasite zeolites with different Si/Al ratios. *Algerian Journal of Environmental Science and Technology*. 2017, 3.
- [73] Bouanimba, N., Zouaghi, R. Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse. 2009.
- [74] Benamraoui, F. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture 2018.
- [75] Bouziane, N., Zertal, A. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. 2007.

- [76] White, G.N., Dixon, J., Weaver, R., Kunkle, A. Sedimentary structure in gray kaolins of Georgia. *Clays and Clay Minerals*. 1992, 40, 555-60.
- [77] Bell, I.R., LEWIS II, D.A., Lewis, S.E., Schwartz, G.E., Brooks, A.J., Scott, A., et al. EEG alpha sensitization in individualized homeopathic treatment of fibromyalgia. *International journal of neuroscience*. 2004, 114, 1195-220.
- [78] Hai Nguyen Tran, H.N.T., You ShengJie, Y.S., Hosseini-Bandegharaei, A., Chao HuanPing, C.H. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. 2017.
- [79] Chakir, A., Bessiere, J., El Kacemi, K., Marouf, B. Adsorption of trivalent chromium from aqueous solutions onto expanded perlite. *The IJ of Environmental Studies*. 2001, 4, 1097-104.
- [80] Freundlich, H. Über die adsorption in lösungen. *Zeitschrift für physikalische Chemie*. 1907, 57, 385-470.
- [81] Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids. *Journal of the American chemical society*. 1916, 38, 2221-95.
- [82] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., Albourine, A. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci.* 2015, 6, 1049-59.
- [83] Khalid, C. Adsorption du zinc sur la bentonite de Maghnia.
- [84] Goupy, J.L. Étude comparative de divers plans d'expériences. *Revue de statistique appliquée*. 1990, 38, 5-44.
- [85] Goupy, J., Creighton, L. *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition-Livre+ CD-Rom*, Hachette, 2006.
- [86] Rabier, F. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire 2007.
- [87] Goupy, J. *Plans d'expériences pour surfaces de réponse*, Dunod, 1999.
- [88] Creighton, L. *Introduction aux plans d'expériences*, Dunod, 2006.
- [89] El Hamdani, F., Vaudreuil, S., Abderafi, S., Bounahmidi, T. Determination of design parameters to minimize LCOE, for a 1 MWe CSP plant in different sites. *Renewable Energy*. 2021, 169, 1013-25.
- [90] AMRANI, S., FOUGER, A., AGUEDAL, H. Optimisation du processus d'adsorption à l'aide d'un plan d'expérience UNIVERSITE AHMED DRAIA-ADRAR; 2023.
- [91] Goupy, J., Creighton, L. *Introduction aux plans d'expériences-5e éd.: Toutes les techniques nécessaires à la conduite d'une étude*, Dunod, 2013.
- [92] Kouadio, D.L., Diarra, M., Tra, B.T.D., Akesse, D.P.V., Soro, B.D., Aboua, K.N., et al. Adsorption du colorant textile Jaune 11 sur du charbon actif issu de la coque d'arachide. *International Journal of Innovation and Applied Studies*. 2019, 26, 1280-92.
- [93] Cobas, M., Sanromán, M., Pazos, M. Box-Behnken methodology for Cr (VI) and leather dyes removal by an eco-friendly biosorbent: *F. vesiculosus*. *Bioresource technology*. 2014, 160, 166-74.
- [94] Ferreira, S.C., Bruns, R., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J., Brandão, G., et al. Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. *Analytica chimica acta*. 2007, 597, 179-86.
- [95] Dong, C.-H., Xie, X.-Q., Wang, X.-L., Zhan, Y., Yao, Y.-J. Application of Box-Behnken design in optimisation for polysaccharides extraction from cultured mycelium of *Cordyceps sinensis*. *Food and bioproducts processing*. 2009, 87, 139-44.

- [96] Sautour, M., Mary, P., Chihib, N., Hornez, J. The effects of temperature, water activity and pH on the growth of *Aeromonas hydrophila* and on its subsequent survival in microcosm water. *Journal of Applied Microbiology*. 2003, 95, 807-13.
- [97] Lahlali, R., Massart, S., Serrhini, M.N., Jijakli, M.H. A Box-Behnken design for predicting the combined effects of relative humidity and temperature on antagonistic yeast population density at the surface of apples. *International journal of food microbiology*. 2008, 122, 100-8.
- [98] Nosrati, S., Jayakumar, N., Hashim, M. Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology. *Desalination*. 2011, 266, 286-90.
- [99] Mansri, A., Benabadji, K., Desbrieres, J., François, J. Chromium removal using modified poly (4-vinylpyridinium) bentonite salts. *Desalination*. 2009, 245, 95-107.
- [100] Yazici, E., Deveci, H. Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H_2SO_4 - $CuSO_4$ - $NaCl$ solutions. *Hydrometallurgy*. 2013, 139, 30-8.
- [101] Kumar, K.V., Sivanesan, S. Pseudo second order kinetics and pseudo isotherms for malachite green onto activated carbon: comparison of linear and non-linear regression methods. *Journal of hazardous materials*. 2006, 136, 721-6.
- [102] Olivier, G. Extension du chi-carré global de Fisher pour la composition des échantillons anthropologiques. *Bulletins et Mémoires de la Société d'Anthropologie de Paris*. 1970, 6, 101-7.
- [103] Tajbakhsh, M., Bazzar, M., Ramzanian, S.F., Tajbakhsh, M. Sulfonated nanoClay minerals as a recyclable eco-friendly catalyst for the synthesis of quinoxaline derivatives in green media. *Applied clay science*. 2014, 88, 178-85.
- [104] Fayazi, M., Ghanbarian, M. One-pot hydrothermal synthesis of polyethylenimine functionalized magnetic clay for efficient removal of noxious Cr (VI) from aqueous solutions. *Silicon*. 2020, 12, 125-34.
- [105] Tireli, A.A., Guimarães, I.d.R., Terra, J.C.d.S., da Silva, R.R., Guerreiro, M.C. Fenton-like processes and adsorption using iron oxide-pillared clay with magnetic properties for organic compound mitigation. *Environmental Science and Pollution Research*. 2015, 22, 870-81.
- [106] Wang, Z., Yang, X., Qin, T., Liang, G., Li, Y., Xie, X. 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*. 2019, 26, 7463-75.
- [107] Alver, E., Metin, A.Ü., Brouers, F. Methylene blue adsorption on magnetic alginate/rice husk bio-composite. *International journal of biological macromolecules*. 2020, 154, 104-13.
- [108] Diallo, R. Étude comparative des techniques de gestion des ressources humaines et de la diversité culturelle et de genre dans les milieux de travail du Québec et du Sénégal Université du Québec à Rimouski; 2022.
- [109] Kumar, K.V., Porkodi, K., Rocha, F. Comparison of various error functions in predicting the optimum isotherm by linear and non-linear regression analysis for the sorption of basic red 9 by activated carbon. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, 150, 158-65.
- [110] Zarei, M., Niaezi, A., Salari, D., Khataee, A. Application of response surface methodology for optimization of peroxy-coagulation of textile dye solution using carbon nanotube–PTFE cathode. *Journal of hazardous materials*. 2010, 173, 544-51.

Annexe

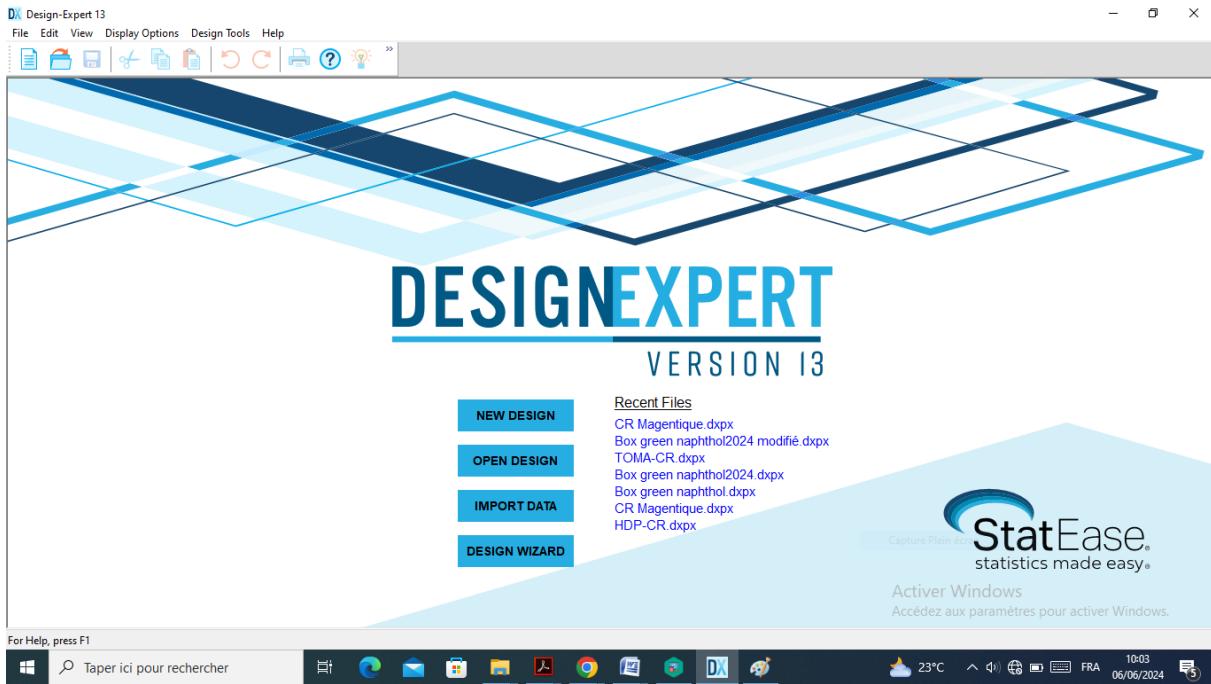


Figure -1- Fenêtre d'accueil de Design Expert 13

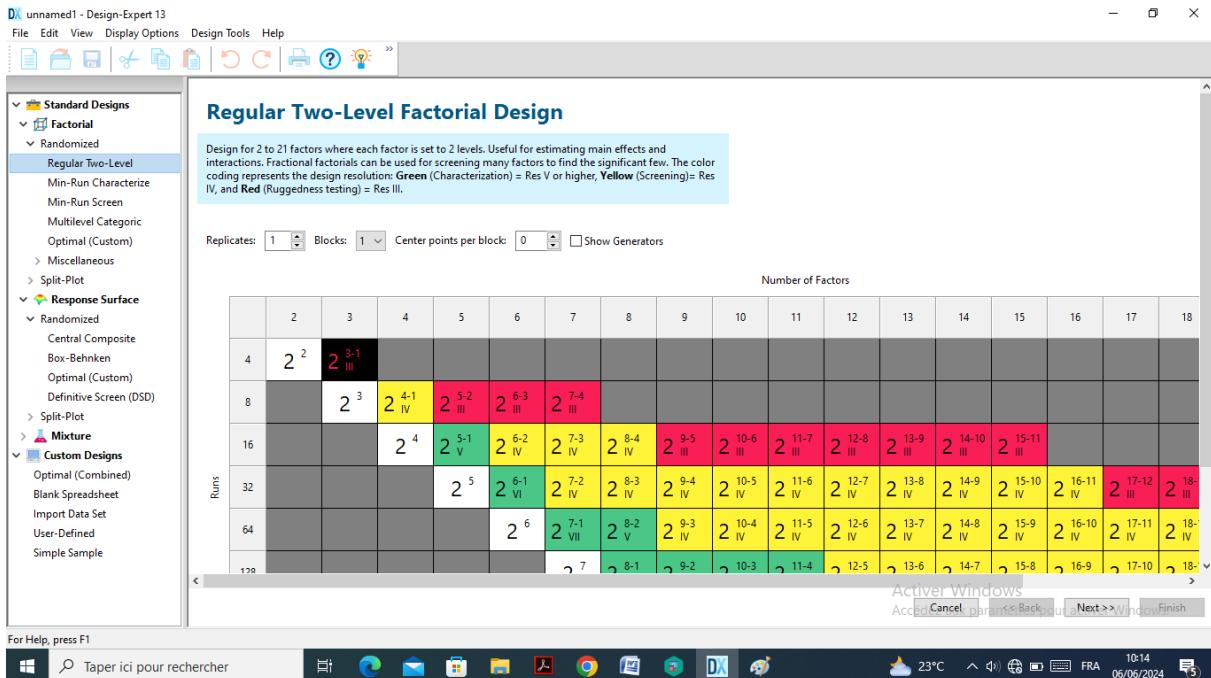


Figure -2- Fenêtre permettant d'indiquer les options du plan

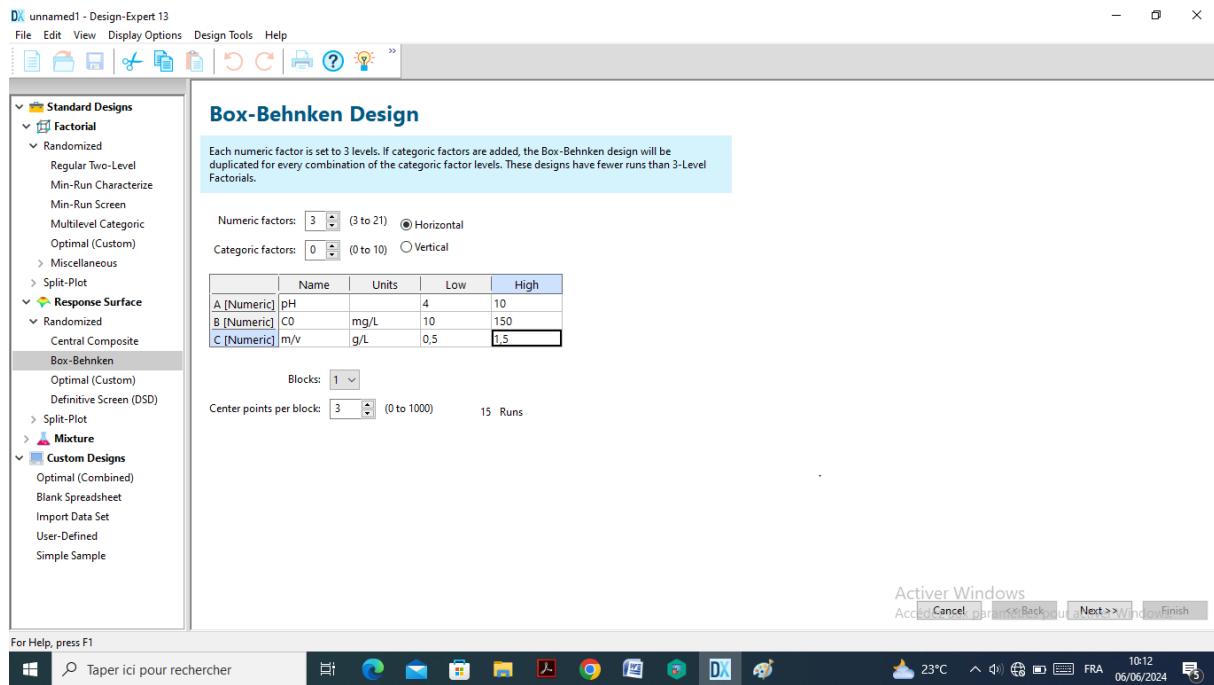


Figure -3- Fenêtre permettant de choisir le plan et d'entrer les facteurs

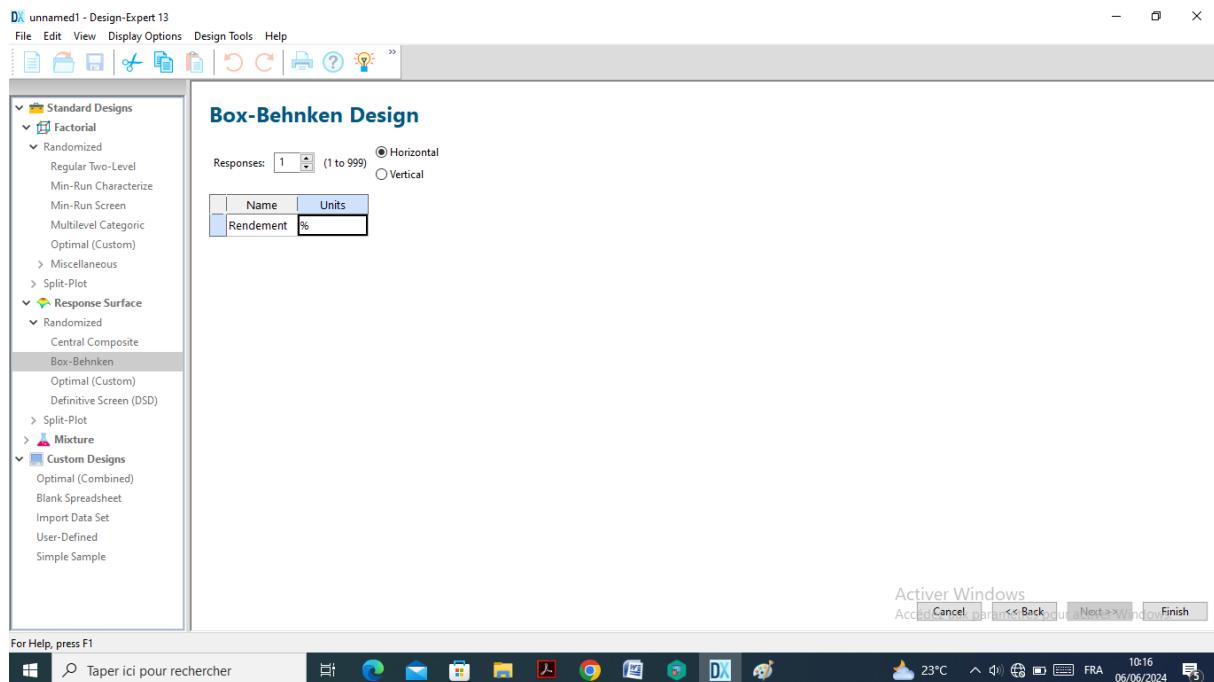


Figure -4- Fenêtre permettant d'entrer les réponses

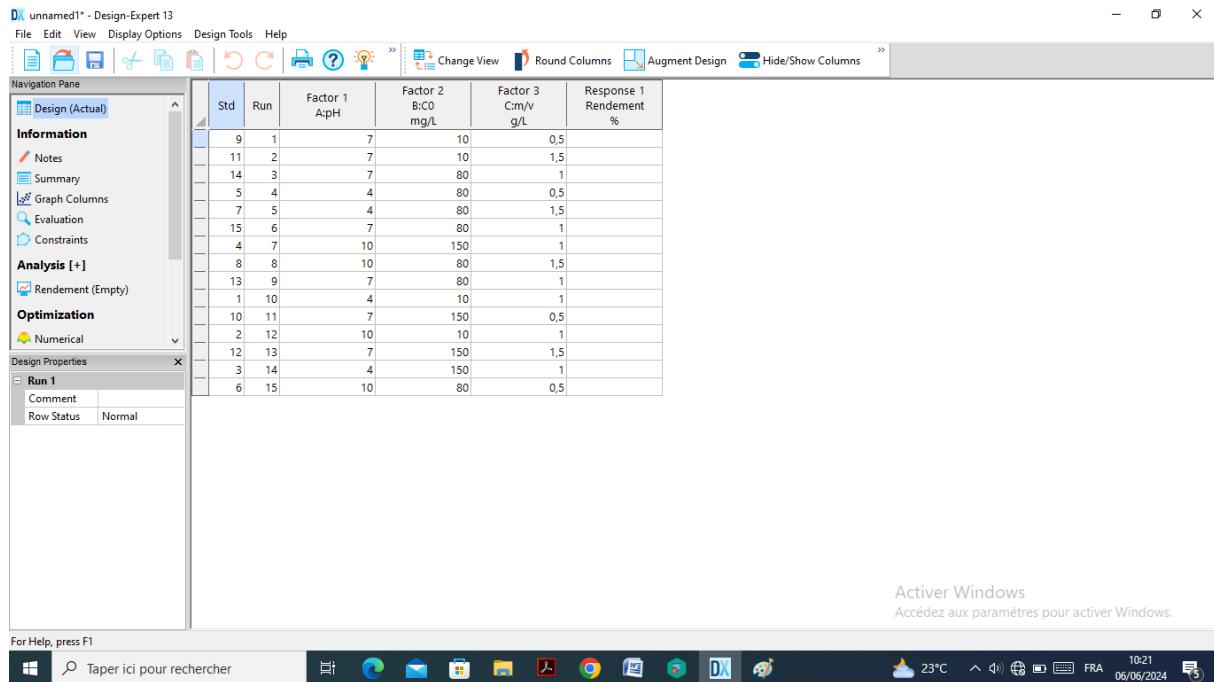


Figure -5- la matrice de Box –Behnken à réaliser au laboratoire

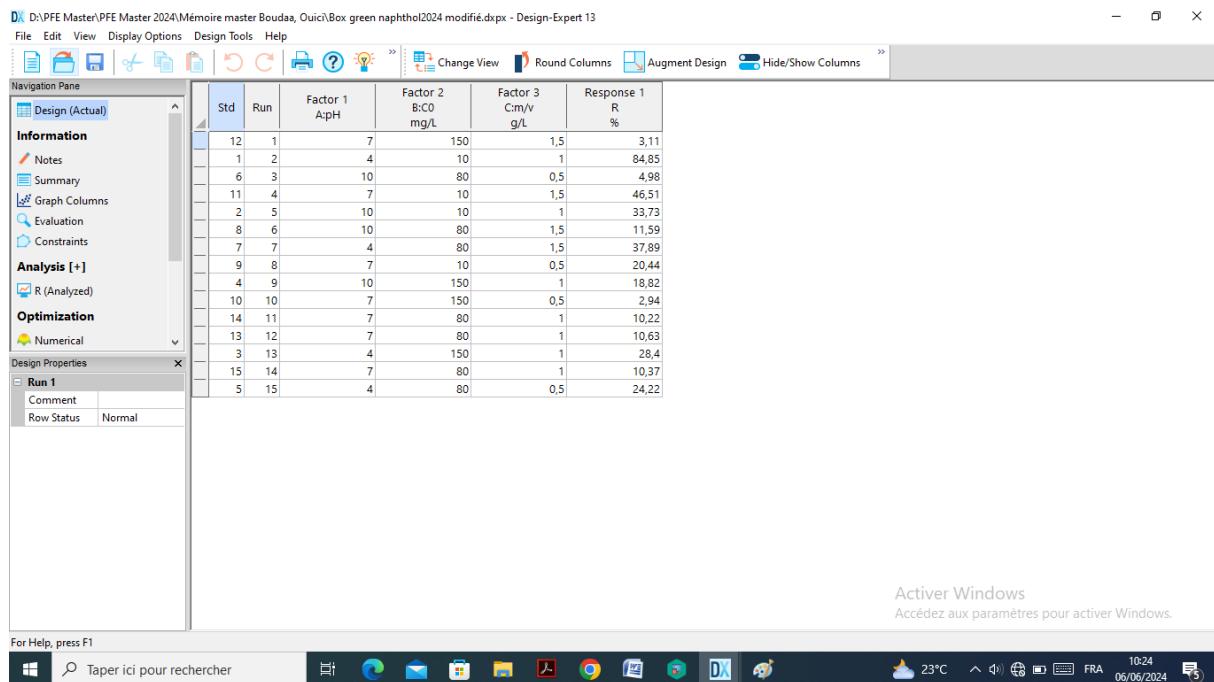


Figure -6- Introduire les résultats de la réponse (rendement) dans la matrice

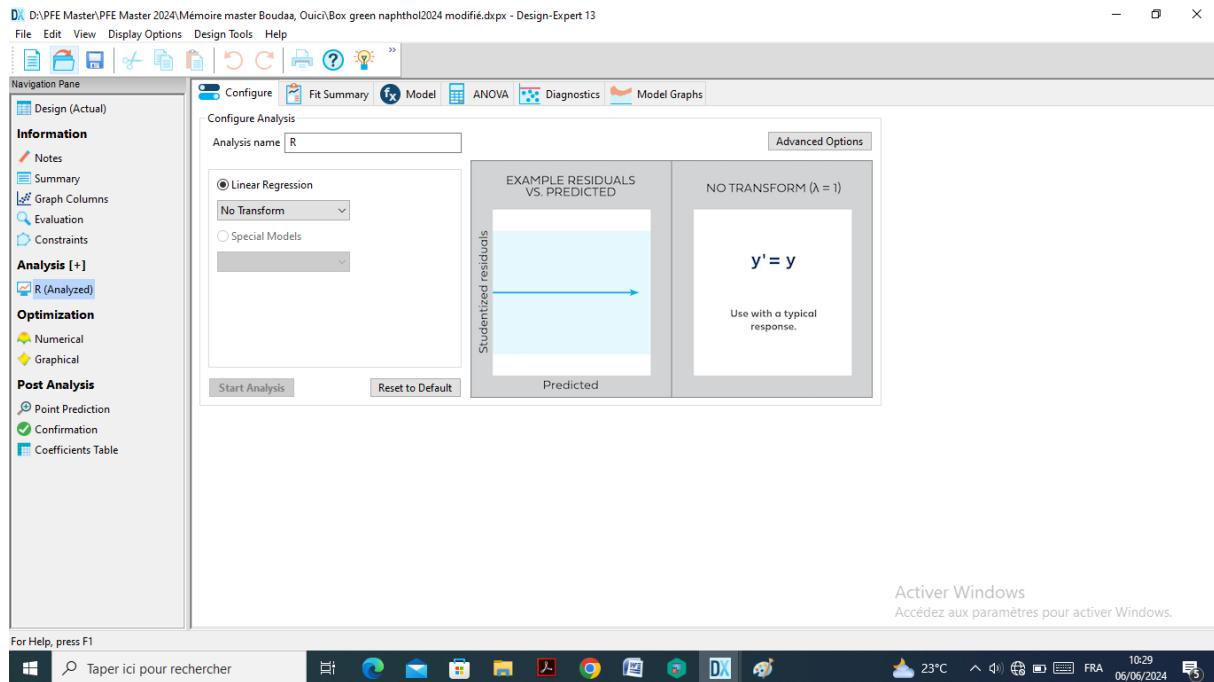


Figure -7- Menus donnant accès à l'analyse du plan

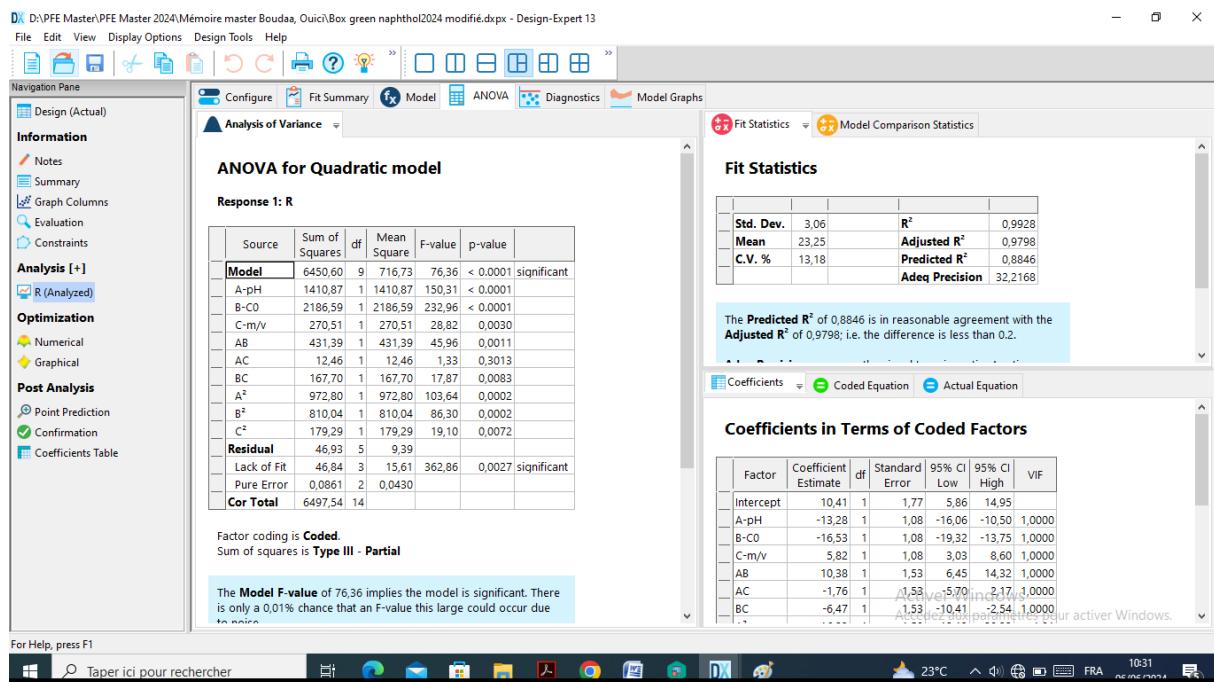


Figure -8- Analyse de la variance (ANOVA)

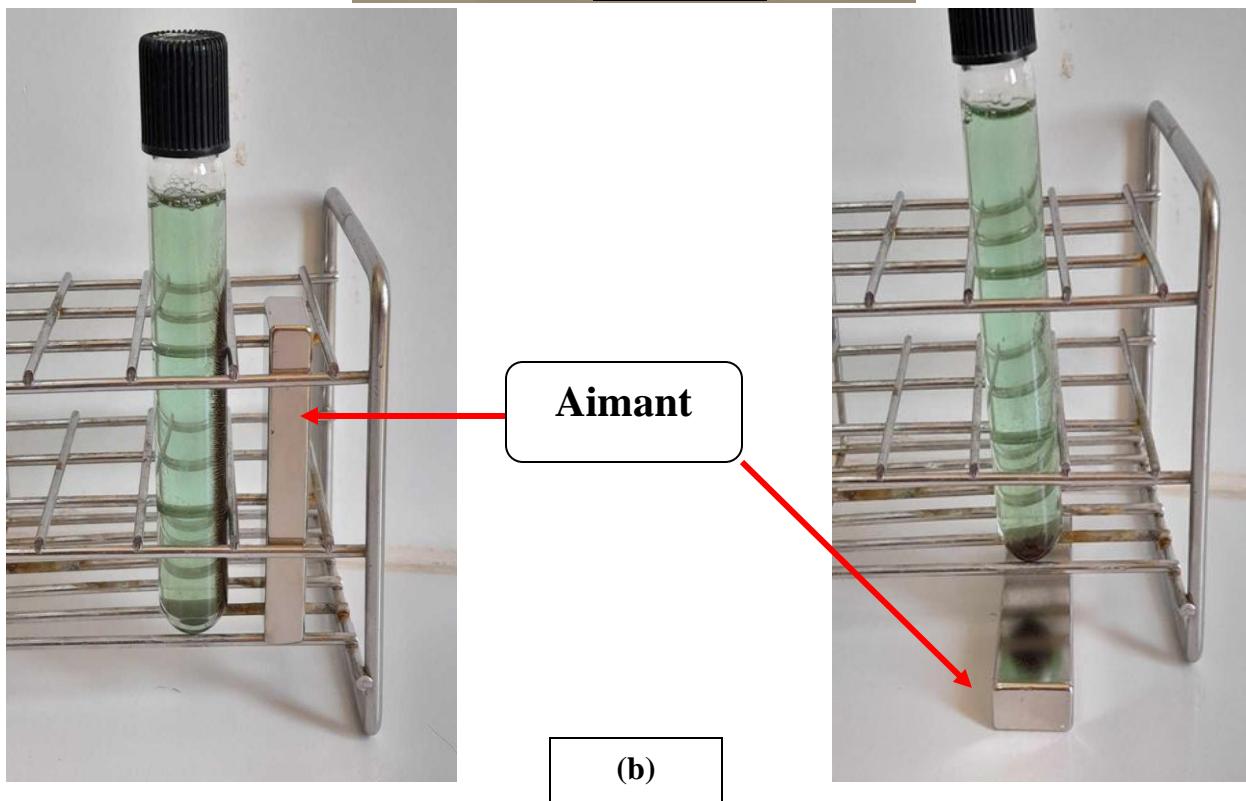


Figure -9- Séparation par un champ magnétique
a) avant adsorption, b) après adsorption



الملخص

تم تحضير مادة مغناطيسية (FeBt-DTMA) تعتمد على البنتونيت الصوديومي(Na-Bt) المتدخل مع دوديسيل تريميثيل الأمونيوم عبر طريق سهل للتخلق باستخدام المواد الخام المتاحة. تم تطبيق هذه المادة في إزالة اللون الأخضر النفطولي(VNB) من محلول المائي. حيث تمت دراسة تأثير معلمات العملية مثل: زمن التلامس، الرقم الهيدروجيني الابتدائي، جرعة المادة وتركيز المادة الممتزة الأولى. أظهرت النتائج أن عملية الامتزاز يتم التحكم فيها بواسطة نموذج الحركية من الدرجة الثانية الزانفة. نموذج امتزاز فريندليش كان الأكثر تمثيلاً لبيانات الامتزاز. بناءً على نموذج لانجموير غير الخطى، كانت سعة الامتزاز القصوى (عند 20 درجة مئوية) 59.91 ملخ/غ. تم استخدام تصميم بوكس-بنه肯ن (PBB) بالاقتران مع منهجية سطح الاستجابة(RSM) لتحليل وتحسين عملية الامتزاز. تظهر النتائج أن القيم المترقبة التي تم الحصول عليها من النموذج تتوافق جيداً مع القيم التجريبية($R^2 = 99.28$). وصفت نموذج متعدد الحدود من الدرجة الثانية بنجاح تأثير المتغيرات المستقلة على إزالة الصبغة VNB. كانت الظروف المثلثى التي تعطي أفضل إزالة للصبغة (84.83%) هي الرقم الهيدروجيني 4، والتركيز الأولى 11.2 ملخ/لتر ، و 1.35 غ/لتر من المادة الماصة.

الكلمات المفتاحية : مادة مغناطيسية، الأخضر النفطولي B، الامتزاز، التحسين.



Résumé

Nous rapportons ici la préparation d'un matériau magnétique (FeBt-DTMA) à base de bentonite sodique (Na-Bt) intercalée par le dodécyltriméthylammonium via une voie de synthèse facile et des matières premières couramment disponibles. Ce matériau a été appliqué dans l'élimination du vert de naphtol B (VNB) en solution aqueuse. L'effet des paramètres du procédé tels que: temps de contact, pH initial, dose d'adsorbant et concentration initiale d'adsorbat sont rapportés. Les résultats ont montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Le modèle d'isotherme de Freundlich présentait le mieux les données d'adsorption. Sur la base du modèle de Langmuir non linéaire, la capacité d'adsorption maximale (à 20°C) étaient de 59,91 mg/g. Le plan Box-Behenken (PBB) combiné avec la méthodologie de surface de réponse (RSM) a été utilisé pour analyser et optimiser le procédé d'adsorption. Les résultats montrent que les valeurs prédictives obtenues par le modèle sont en bon accord avec les valeurs expérimentales ($R^2 = 99,28$). Un modèle polynomial du second ordre a décrit avec succès les effets de variables indépendantes sur l'élimination du colorant VNB. Les conditions optimales donnant les meilleures éliminations du colorant (84,83 %) étaient pH 4 , concentration initiale 11,2 mg/L et 1,35 g/L d'adsorbant.

Mots-Clés : Matériau magnétique, Vert de naphtol B, Adsorption, Optimisation



Abstract

We report here the preparation of a magnetic material (*FeBt-DTMA*) based on sodium bentonite (*Na-Bt*) intercalated with dodecyltrimethylammonium via an easy synthesis route using commonly available raw materials. This material was applied in the removal of Naphthol Green B (NGB) from aqueous solution. The effects of process parameters such as contact time, initial pH, adsorbent dose, and initial adsorbate concentration are reported. The results showed that the adsorption process is controlled by the pseudo-second-order kinetic model. The Freundlich isotherm model best represented the adsorption data. Based on the nonlinear Langmuir model, the maximum adsorption capacity (at 20°C) was 59,91 mg/g. The Box-Behnken design (BBD) combined with response surface methodology (RSM) was used to analyze and optimize the adsorption process. The results show that the predicted values obtained by the model are in good agreement with the experimental values ($R^2 = 99,28$). A second-order polynomial model successfully described the effects of independent variables on the removal of NGB dye. The optimal conditions yielding the best dye removal (84,83%) were pH 4, initial concentration 11,2 mg/L, and 1,35 g/L of adsorbent.

Keywords: Magnetic material, Naphthol Green B, Adsorption, Optimization