الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université: Dr. Tahar Moulay SAIDA — جامعة د الطاهر مولاي سعيدة

Faculté : Technologie — كلية التكنولوجيا

Département : Génie des Procédés — قسم هندسة الطرائق

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'obtention du diplôme Master

Génie des Procédés

***Option:* Génie des Procédés des Matériaux**

Présenté par

Melle IDRIS KHODJA Bouchra & Melle MOSTEFAI Fatima Zohra

THEME

CONTRIBUTION A L'ELIMINATION D'UN COLORANT ANIONIQUE EN SOLUTION AQUEUSE PAR ADSORPTION SUR UN ORGANO-ARGILE : OPTIMISATION DU PROCEDE

Soutenu le 24/06//2018

Devant le jury :

Mr N. GHALI	Maître de Conférences A	Université de Saida	Président
Mr A. BENHALIMA	Maître de Conférences B	Université de Saida	Examinateur
Mr M. BOUDINAR	Maître Assistant A	Université de Saida	Examinateur
Mr B. GUEZZEN	Maître de Conférences B	Université de Saida	Rapporteur

Année Universitaire : 2017-2018

Remerciements

Je tiens à remercier mon promoteur,

le **Mr B.GUEZZEN ,**pour son encadrement,

son soutien tout au long de mon travail

ainsi que son aide documentaire et ses

encouragements.

Je tiens aussi à remercier l**e Mr N. GHALI,** président de jury pour

l'honneur qu'il me fait de présider la soutenance

de mon mémoire ainsi que les membres de jury

le **Mr A. BENHALIMA et le Mr M. BOUDINAR,**

pour l'honneur qu'il me font d'accepter

la tache d'examiner mon travail

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mon trés cher père « ahmed ».

A mon tres cher frére « sofiane».

A mon très cher frére «hamouda».

A ma très chère Mère qui ne cesse de me soutenir dans tous les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi que ce travail à toi maman je te dis mille fois merci.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mon trés cher père « miloud ».

A mon ancle « habibe ».

A ma très chère Mère qui ne cesse de me soutenir dans tous

les domaines de la vie particulièrement mes études ainsi que ce

travail à toi maman je te dis mille fois merci.

A mes sœurs , fouzia , latifa , et chaimaa .

mes frères , Mohamed , samir et khirdine .

ABREVIATION

OTMA : Tioctylméthylammonium

CEC: Capacité d'échange cationique

B-Na : Bentonite sodique

B-OTMA100 : Bentonite modifié avec une quantité en OTMA qui correspond à 100% de la CEC

$\mathbf{q_e}$: quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$\mathbf{q_t}$: quantité d'adsorbât par gramme d'adsorbant à un temps t (mg/g)

$\mathbf{K_1}$: constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

$\mathbf{K_2}$: constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

$\mathbf{K_d}$: Coefficient de distribution

ΔH°: Variation de l'Enthalpie (J/mole)

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

ΔG°: Variation de l'enthalpie libre (J/mole)

$\mathbf{C_0}$: Concentration initiale de l'adsorbât

$\mathbf{C_e}$: Concentration à l'équilibre de l'adsorbât

$\mathbf{R^2}$: Coefficient de corrélation

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

λ: Longueur d'onde (nm)

$\mathbf{R_a^2}$ **:** coefficient de détermination ajusté

Sommaire

Introduction générale 1

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. LES ARGILES 03

I.1 Introduction 03

I.2 Structure des minéraux argileux 03

I.2.1 **Couche tétraédrique** 03

I.2.2 **Couche Octaédrique** 03

I.3 Classification des argiles 04

- *Minéraux à 7 Å* 04
- *Minéraux à 10 Å* 04
- *Minéraux à 14 Å* 04

I.4 Principaux types d'argile 04

I.4.1 Kaolinite 05

I.4.2 Illite 05

I.4.3 Montmorillonite 06

I.4.4 Smectites 06

I.5 Propriétés et caractéristiques 06

I.5.1 Charge des argiles 07

I.5.2 Capacité d'échange cationique 07

I.5.3 Espace basale et espace inter foliaire 07

I.5.4 Phénomène de gonflement 08

I.6 La Bentonite 09

I.6.1 Propriété de la bentonite 09

I.6.2 Types de bentonites 10

I.6.3 Domaine d'utilisation 10

I.7 Argile modifiée 11

I.7.1 Généralités 11

I.7.2 Applications des organo-argiles dans la dépollution des eaux 11
II. LES AMINES QUATERNAIRES 12
II.1 Propriétés.....12
II.2 Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase 13
II.3 Aliquat 336.....13
II.4.Propriétés physico chimiques 14
II.5 Applications 15
III. Les colorants.....15
III.1 Généralités 15
III.2 Définition d'un colorant 16
III.3 Nature des colorants 16
III.3.1 Groupements chromophore.....17
III.3.2 Groupements auxochromes.....17
III.4 Classification des colorants 18
III.4.1 Les colorants à mordant.....18
III.4.2 Les colorants acides 18
III.4.3 Colorant métallifères.....19
III.4.4 Colorants directs 19
III.4.5 Colorants cationiques.....20
III.4.6 Colorants au soufre 20
III.4.7 Colorants de cuve et leurs leuco-esters.....21
III.4.8 Colorants azoïques 21
III.4.9 Colorants plastosolubles 22
III.5 présentation de Rouge Congo (RC) 22
III.6 Toxicité des effluents textiles (chargés en colorants en particulier azoïques) ...22
III.6.1 Les dangers évidents.....23

III.6.2 Les dangers à long terme 24
III.6.3 Mutagénicité / Carcinogénicité 24

IV. GENERALITES SUR L'ADSORPTION.....25

IV.1 Phénomène d'adsorption 25

IV.2 Propriétés d'adsorption.....26

IV.2.1 Adsorption physique.....26
IV.2.2 Adsorption chimique 26
IV.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption 27

- ❖ L'adsorbant 27
- ❖ Dimension des pores.....27
- ❖ Nature de l'adsorbant.....27
- ❖ Influence de l'adsorbat.....27

IV.4 Cinétique d'adsorption 28
IV.5 Isotherme d'adsorption.....28

IV.5.1 Classification des Isothermes.....28

IV.5.2 Modélisation de l'adsorption 30

- ❖ Modèle de Freundlich 30
- ❖ Modèle de Langmuir.....31

V. INITIATION AU PLAN D'EXPERIENCE 31
V.1 Généralités 31
V.2 Notion d'espace expérimental 32
V.3 Espace expérimental 32
V.4 Domaine d'étude 33
V.5 Notion de surface de réponse 34
V. 6 Matrice de Box- Behnken.....35
V.6.1 Introduction 35
V.6. 2 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs 35

V.6. 3 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs 36
V.6. 4 Avantage du modèle de Box-Behnken 36
V.7 Notion de modélisation mathématique.....37

CHAPIRE II : ÉTUDES EXPÉRIMENTALES

I. REACTIFS ET APPAREILS UTILISES 38
I.1 Réactifs utilisés 38
I.2 Appareils et instruments utilisés.....38
II. PREPARATION DE LA BENTONITE PURIFIEE 39
II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique 39
II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux 39
II.1.2 Purification de l'argile.....39
a) Préparation des échantillons d'argile 39
b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation) 39
c) Lavage avec HCl.....40
d) Lavage avec H_2O_2 40
e) Saturation avec NaCl.....40
III. PREPARATION DE LA BENTONITE INTERCALEE 40
IV.CARACTERISATIONS 43
IV.1 Analyse chimique.....43
IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge 43
V. ETUDE DE L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO PAR LES MATERIAUX PREPAREES.....43
V.1 Réalisation de l'adsorption 43
V.2 PROCEDURE DE DOSAGE 44
V.2.1 Détermination de λ_{max} 44
V.2.2 Établissement de la courbe d'étalonnage 44
V.3 Étude paramétrique d'adsorption 44
V.3.1 Étude cinétique comparative entre les différents matériaux 44
V.3.2 Effet du rapport solide /solution (m/v) 44

V.3.3 Effet de la concentration initiale du colorant (C_0) 44

V.3.4 Effet de la température 44

V.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Rouge Congo par l'organo-bentonite (B-OTMA100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences 45

V.5 Évaluation 46

CHAPITRE III : RÉSULTATS & DISCUSSIONS

I. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX.....47

I.1 Analyse chimique.....47

I.2 Analyse par IR.....47

II. ETUDE DE LA SORPTION DU ROUGE CONGO PAR LES ECHANTILLONS ARGILEUX 48

II.1 Établissement de la courbe d'étalonnage.....49

- *Principe de la colorimétrie* 49
- *Détermination de λ_{max} du Rouge Congo* 49
- *Courbe d'étalonnage*.....50

II.2 Étude cinétique comparative entre les différents matériaux.....51

- Modalisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Congo 53

II.3 Effet du rapport solide/solution.....56

II.4 Effet de la concentration initiale colorant 56

II.6 Isotherme d'adsorption.....57

II. 6 Effet de la température.....60

II.7 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Rouge Congo par l'organo-bentonite (B-OTMA100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences 62

II.7.1 Conception des expériences 63

II.7.2 Optimisation des variables 65

Conclusion générale.....68

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

N°	Titre	Page
Tableau.01	*Propriétés physico-chimique de l'Aliquat 336*	14
Tableau.02	*Les principaux groupements chromophores et auxochromes*	17
Tableau.03	*Principales caractéristiques physico- chimique du RC*	22
Tableau.04	*Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes*	25
Tableau.05	*Différences principales entre les deux types d'adsorption*	26
Tableau.06	*Récapitulatif des réactifs utilisés*	38
Tableau.07	*Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation*	44
Tableau.08	Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et sodique	46
Tableau.09	*Etalonnage du Rouge Congo*	49
Tableau.10	*Résultats des rendements et des capacités d'adsorption au temps d'équilibre pour les différents matériaux*	51
Tableau.11	*Paramètres cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants*	54
Tableau.12	*Constantes du Freundlich & Langmuir*	58
Tableau.13	*Comparaison de divers adsorbants pour éliminer le RC en solution aqueuse*	58
Tableau.14	*Paramètres thermodynamiques*	60
Tableau.15	*Niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel*	61
Tableau.16	*Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du RC*	62
Tableau.17	*Les coefficients du modèle et leurs effets correspondants*	64
Tableau.18	*Équations des réponses aux centres pour les trois facteurs*	65

LISTE DES FIGURES

N°	Titre	Page
Fig. 01	*Couches tétraédriques et octaédriques*	04
Fig. 02	*Modèle structural de kaolinite*	05
Fig. 03	*Structure de l'Illite*	05
Fig. 04	*Structure de la montmorillonite*	06
Fig. 05	*Espace inter foliaire et Espace basale dans les smectites*	08
Fig. 06	*Argile gonflante*	08
Fig. 07	*Représentation d'une réaction par transfert de phase*	13
Fig. 08	*Structure du l'Aliquat 336*	14
Fig.09	*Blue de Mordant 9*	18
Fig. 10	*Rouge Acide 127*	19
Fig. 11	*Blue acide. 158*	19
Fig. 12	*Bleu direct 1*	20
Fig. 13	*Jaune de soufre 4*	20
Fig. 14	*Réaction de synthèse d'un colorant Azoïque*	21
Fig. 15	*Structure de rouge Congo*	23
Fig. 16	*Isothermes d'adsorption*	29
Fig. 17	*Domaine du facteur*	32
Fig. 18	*L'espace expérimental*	33
Fig. 19	*Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux*	33
Fig. 20	*Domaine d'étude*	34
Fig. 21	*La surface de réponse*	34
Fig. 22	*Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs*	35
Fig. 23	*Schéma simplifié représente l'organigramme pour la préparation des différents échantillons argileux*	41
Fig. 24	*Spectre IR des échantillons argileux*	47
Fig. 25	*Détermination de λ_{max} du colorant*	49

Fig. 26	*Courbe d'étalonnage*	50
Fig. 27	*Cinétique d'adsorption du colorant par les matériaux argileux*	51
Fig. 28	*Présentation comparative entre les différents adsorbants*	52
Fig. 29	*Cinétique du premier ordre de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants*	53
Fig. 30	*Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants*	53
Fig. 31	*Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du colorant par B-OTMA100 & B-Na au temps d'équilibre. C_0 = 50 mg/L, pH_i=6,6 ; T=20°C*	55
Fig. 32	*Effet de la concentration initiale du RC sur l'efficacité d'adsorption par B-OTMA100 et B-Na. m/v = 1g/L, pH_i=6,6 ; T =20°C*	56
Fig. 33	*Isotherme d'adsorption du Rouge Congo par B-OTMA100 & B-Na.*	57
Fig. 34	*Ajustement à la loi de Freundlich*	57
Fig. 35	*Ajustement à la loi de Langmuir*	58
Fig. 36	*Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du colorant par le B-OTMA100*	59
Fig. 37	*Évolution de Ln K_d en fonction de 1/T*	60
Fig. 38	*Diagramme de Pareto*	63
Fig. 39	*Surfaces des réponses(a) X_2 = 0, (b) X_3 =0, (c), X_1 = 0*	65

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de notre société, encourageant le développement de procédés pour l'amélioration des méthodes de dépollution, tout en axant sur la réduction des sources de pollution. Le premier responsable de cette pollution est l'industrialisation, car avec le développement technologique plusieurs produits chimiques sont fabriqués tels que les pesticides, détergents, métaux lourds, colorants, phénols et d'autres substances toxiques, et représente un réel danger pour l'environnement.

Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérogènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. La production mondiale des colorants de synthèse est évaluée à 800 000 tonnes par an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus **[1]**.

Le traitement des eaux polluées par ces types de colorants est donc devenu une priorité dans notre monde moderne. La mise au point de méthodes et l'optimisation des procédés existants, qui doivent être aussi efficaces que peu coûteux, font donc l'objet d'un nombre considérable de travaux. Différentes techniques ont été utilisées pour l'élimination de certains polluants solubles dans les effluents industriels ou domestiques. Elles sont différentes les unes par rapport aux autres et peuvent être citées à titre d'illustration : l'adsorption, l'électrolyse, la flottation, la précipitaion, les échanges d'ions, l'extraction liquide-liquide, la filtration membranaire etc…

L'adsorption s'est avérée efficace et relativement bon marché pour l'adsorption des colorants, à cause de sa grande capacité d'épuration des eaux contaminées **[2]**.
L'utilisation des matériaux argileux comme adsorbants, présente un intérêt dans le traitement des eaux de rejets industriels car elles développent une surface importante, une possibilité d'échange cationique et une large disponibilité dans la nature.

L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de la montmorillonite. Dans le but de valoriser les matériaux naturels et d'améliorer leurs propriétés adsorbants, les bentonites peuvent aussi acquérir d'autres propriétés par différentes modifications qui peuvent

être par voie chimique, physique et/ou thermique, la modification de la bentonite par greffage des chaines alkyl cationiques conduira à la transformation du caractère hydrophile initial en un caractère hydrophobe et organophile ainsi d'une augmentation de la distance basale **[3]**. Ces nouvelles propriétés peuvent ouvrir des voies d'applications importantes comme la purification d'eau.

Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'élaboration et la caractérisation des argiles intercalées par une amine quaternaire (le chlorure de trioctylméthyl ammonium (Aliquat336)) L'efficacité d'adsorption a été examinée sur un colorant anionique azoïque (Rouge Congo).

Ce travail est structuré en trois chapitres :
Le premier est une synthèse bibliographique sur les argiles, l'adsorption, les colorants, les amines quaternaires. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à une initiation au plan d'expérience.
Le deuxième chapitre, présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.
Le troisième chapitre porte sur la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation des différents échantillons argileux préparés.
- Une étude cinétique comparative entre les différents matériaux utilisés.
- Une étude comparative sur l'élimination du colorant par les argiles sodique et modifiée en faisant varier différentes paramètres physico-chimiques tel que le rapport solide/solution, la concentration initiale du colorant et la température.
- L'optimisation des paramètres d'adsorption par un plan factoriel en utilisant la méthodologie des plans d'expérience.

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

Chapitre I :

Etude bibliographique

I. LES ARGILES

I.1 Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire blanc.

Les argiles sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins bien définis, et dont la forme et généralement aplatie. Ils sont constitués par des minéraux spécifiques dits : argileux, mais on trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des, carbonatés **[4]**.

Les minéraux argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de 2µm environ **[5]**. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine , d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe) , magnésium (Mg) , et de faibles quantités de sodium (Na) , et de potassium (K). D'autres caractéristiques peuvent être citées comme: la grande superficie et la réactivité chimique à la surface **[6]**.

I.2 Structure des minéraux argileux

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

I.2.1 Couche tétraédrique

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

I.2.2 Couche Octaédrique

Elle est constituée par un enchaînement de plusieurs octaèdres dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles, conférant ainsi, une

structure hexagonale compacte. Les centres peuvent être occupés par des atomes variés de valence trois (Al, Fe) ou deux (Fe, Mg).

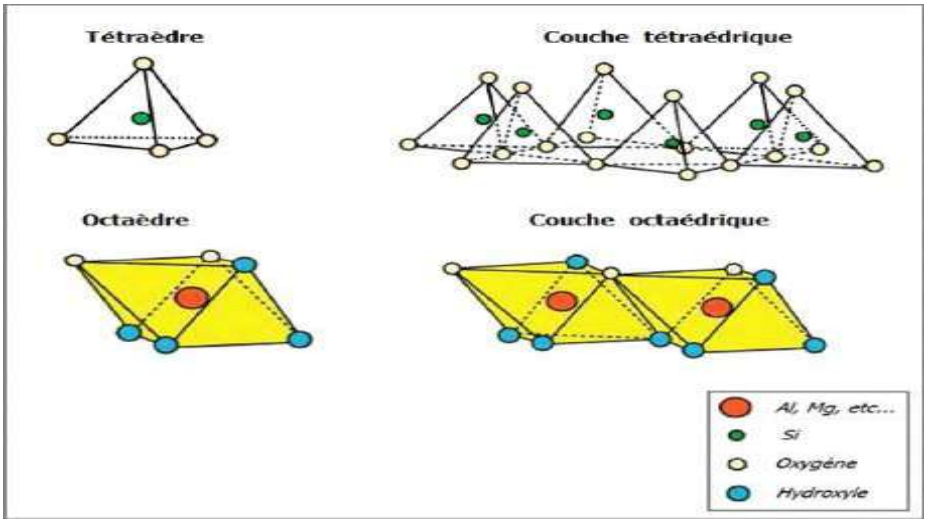

Figure 1 : *Couches tétraédriques et octaédriques*

I.3 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes **[7]** :

- **Minéraux à 7 Å**

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

- **Minéraux à 10 Å**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T:O:T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

- **Minéraux à 14 Å**

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

I.4 Principaux types d'argile

Parmi les deux cents types d'argile on rencontrera dans les travaux liés à la géotechnique essentiellement les argiles monominérales suivantes : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite **[8]**.

I.4.1 Kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuilets élémentaires. Le diamètre de la particule est de l'ordre de 1µm. Le feuillet élémentaire est 1/1. (voir Figure 2).

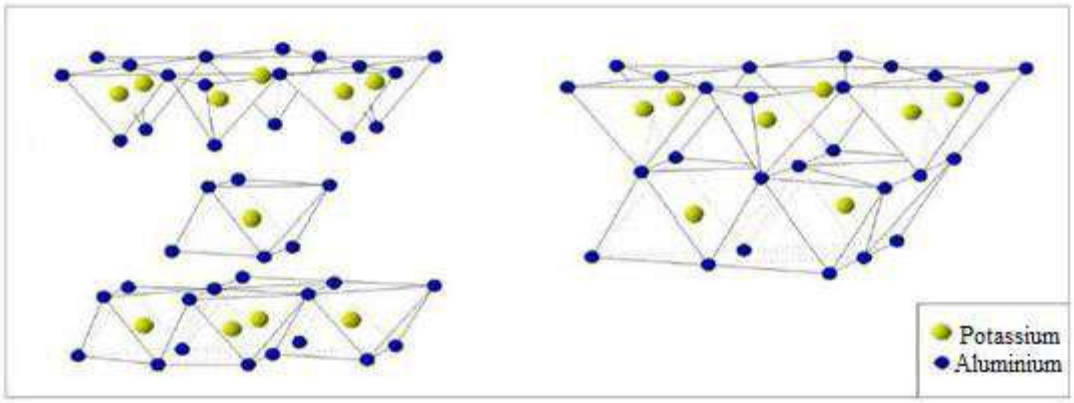

Figure 2: *Modèle structural de kaolinite*

I.4.2 Illite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation AL^{3+}. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^{+} anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire (**Figure 3**). La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de 0,3 µm et une épaisseur de 10 nm.

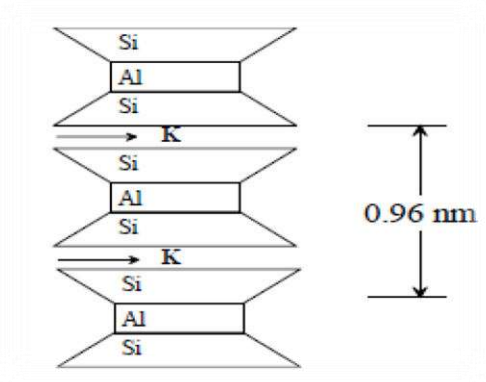

Figure 3: *Structure de l'Illite*

I.4.3 Montmorillonite

Le feuillet élémentaire est 2/1.

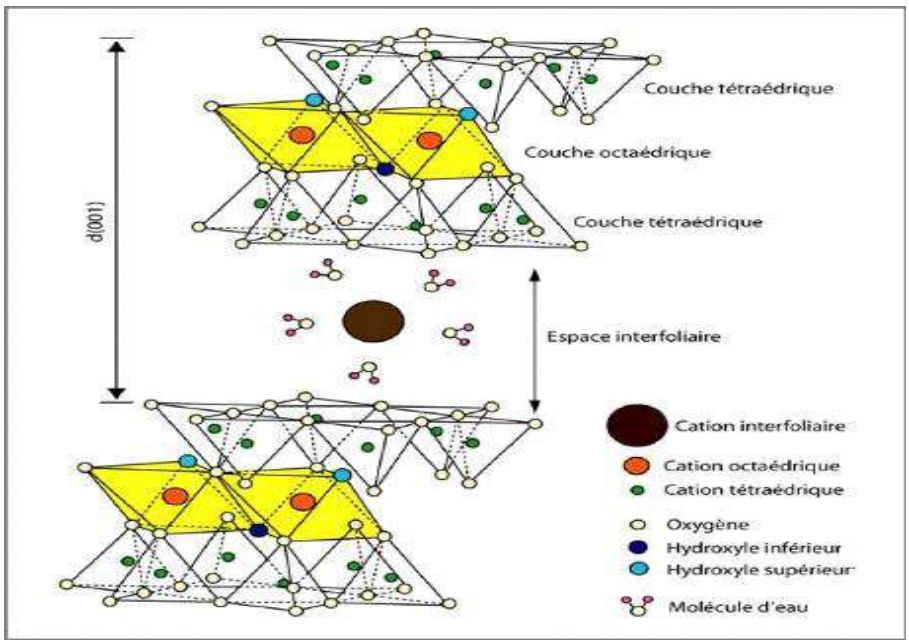

Figure 4 : *Structure de la montmorillonite*

Pour la montmorillonite, le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{+3}en couche octaédrique par des cations Mg^{+2}. Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (voir **Figure 4**). L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

I.4.4 Smectites

Les smectites sont des phases pures couramment rencontrées dans les matériaux argileux **[9]**. Leur structure va maintenant être présentée, en relation avec leurs propriétés d'adsorption d'ions. Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques séparées par une couche octaédrique. L'épaisseur totale du feuillet et de l'épaisseur interfeuillets associé est d'environ 14 Å **[8]**.

I.5 Propriétés et caractéristiques

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à la structure en feuillet et à leur charge variable **[10]**.

I.5.1 Charge des argiles

La plupart des argiles, notamment celles du groupe smectite, se caractérise principalement par une surface électrique, qui est due à la fois aux substitutions isomorphiques et à l'environnement, conduisant à deux contributions différentes **[11]**.

- **La charge permanente**

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible. Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+, Na^+, Ca^{2+}, K^+ ou Mg^{2+}.

- **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendante du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

I.5.2 Capacité d'échange cationique

La propriété essentielle des argiles est de se disperser au contact de l'eau pour former des suspensions plus ou moins stables. Les cations interfoliaires sont en général échangeables par des cations organiques ou minéraux, se trouvant dans des solutions mises au contact du phyllosilicate. Chaque type d'argile est caractérisé par sa «Capacité d'Echange Cationique» (CEC) définie comme étant le nombre de cations monovalents (équivalents chimiques) qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge de 100 g de minéral **[12]**.

I.5.3 Espace basale et espace inter foliair

L'espace inter foliaire sépare deux feuillets dans un empilement. Il est généralement occupé par les couches d'eau adsorbée et des cations échangeables (K^+, Na^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}…). L'ensemble de feuillet espace inter foliaire est appelé "unité structurale" et l'épaisseur de celle-ci, nommée "distance basale", constitue une caractéristique essentielle des différents minéraux.

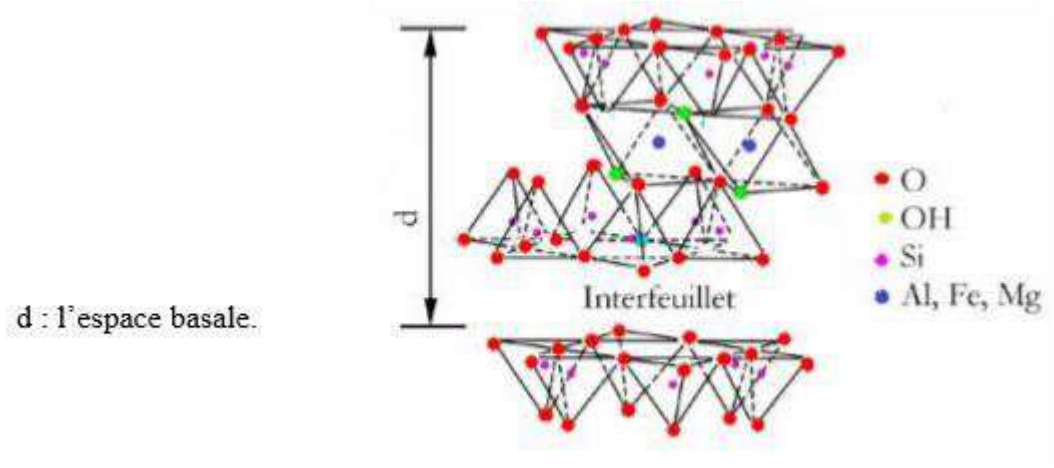

***Figure 5** : Espace inter foliaire et Espace basale dans les smectites*

I.5.4 Phénomène de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes : Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales. Eau liée : Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau inter feuillet. Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau.

Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire **[13]**.

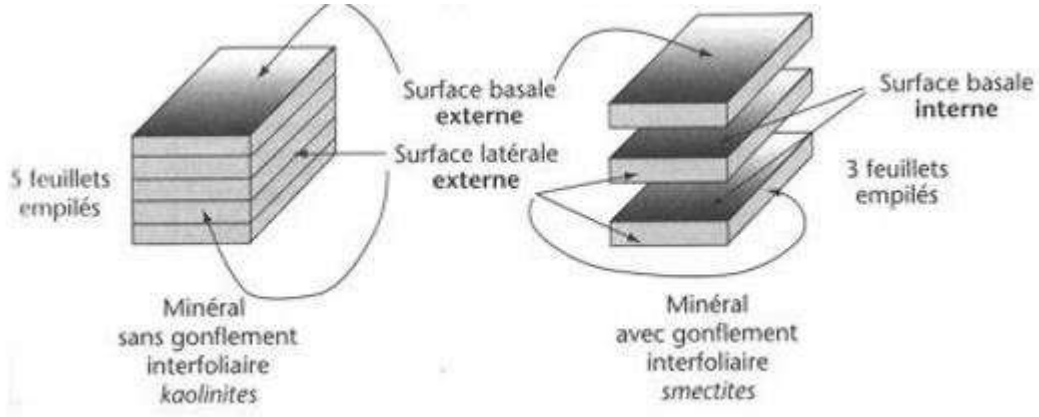

***Figure 6 :** Argile gonflante*

I.6 La Bentonite

Le mot « Bentonite », dérivé du nom Fort Benton dans le Wyoming (USA) où en 1888 fut découverte une nouvelle variété d'argile, il s'agit d'une appellation technique, donnée pour toute argile ayant comme composant principal la montmorillonite, dont le nom fut proposé en 1847 par Damour et Salvetat pour rappeler le nom de la montagne Montmorillon, près de Vienne (France) où elle à été découverte pour la première fois **[14]**.

La montmorillonite est généralement un produit d'altération de roches éruptives, quelle que fois de cendres volcaniques, d'après la Thèse de G.Millot, la montmorillonite caractérise les milieux sédimentaires relativement riches en bases ; particulièrement en Mg et PH légèrement ou nettement alcalin.

I.6.1 Propriété de la bentonite

La bentonite possède des propriétés particulières qui la distinguent des autres minéraux argileux et qui sont :

- La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau. (une grande dispersion). Lorsqu'il n y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.
- La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH^-.
- Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.
- Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) **[15]**.

I.6.2 Types de bentonites

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

- Bentonite sodique naturelle.
- Bentonite calcique naturelle.
- Bentonite activée.

❖ **Bentonites naturelles**

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

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

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

❖ **Bentonites activées**

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

I.6.3 Domaine d'utilisation

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines.

On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière. Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme sorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques **[16]**.

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment.

Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique.

I.7 Argile modifiée

I.7.1 Généralités

La modification des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets et gros polycations métalliques simple ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

De nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation texturales **[17,18]**.

Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organoargileux, hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants,…

I.7.2 Applications des organo-argiles dans la dépollution des eaux

La dépollution des eaux par les organo-argiles a été étudiée par plusieurs chercheurs. De nombreuses études **[19-21]** sur les interactions entre plusieurs composés organiques (benzène, toluène, aniline, cyclohexane, phénol et ces dérivés chlorés, amines cycliques, colorant…) et d'argiles modifiées par des molécules organiques à courtes et longues chaînes carbonée (sels d'ammonium, phosphonium, pyridinium…) ont été réalisées en examinant plusieurs paramètres tels que la nature et la dose du molécule organique, le pH du milieu...etc. Tous les résultats obtenus ont montré la grande efficacité d'adsorption de ces nouveaux matériaux organo-argileux.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Manjot et col. **[22]**, Lebk et col. **[23]**, Choi et col. **[24]**, se sont intéressés de leur coté à l'adsorption de certains colorants comme le bleu basique et le rouge basique 22 sur des montmorillonites et vermiculites insérées par des tensioactifs. Ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats qu'ils ont attribuées au caractère hydrophobe des molécules tensioactives insérées dans ces argiles.

De leurs coté Safa Özcan et col. **[25]** ont montré l'efficacité d'bentonite modifiée par le sel d'ammonium le benzyltriméthyle ammonium (BTMA) dans l'adsorption des colorants acides des effluents comme l'acide Blue 193 (AB193)**.**

Dans des études récentes, Adnan Özcan et col. **[26]** ont utilisé une bentonite modifiée par le bromure de dodécyltriméthyle ammonium dans l'adsorption d'un colorant textile (Bleu 19), la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 206 mg/g. Bouberka et col.**[27]** ont préparé une bentonite modifiée par le bromure de céthyltriméthyle, ils ont montré que la capacité d'adsorption de cette bentonite modifiée vis-à-vis du colorant de Benzopurpurin 4B (Rouge 2) augmente de 109,89 à 153,84 mg/g avec l'augmentation de la température de 20 à 60°C.

II. LES AMINES QUATERNAIRES

Les amines sont des composés azotés qui dérivent formellement de l'ammoniaque NH_3 par remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des groupes carbonés. Le nombre n d'atomes d'hydrogène liés à l'azote, définit la classe de l'amine. Leur découverte est due au chimiste allemand Wurtz **[28]**.

II.1 Propriétés

L'ion ammonium (de formule NH_4^+) est un ion polyatomique de charge électrique positive (c'est donc plus précisément un cation polyatomique). Il est obtenu par protonation de l'ammoniaque (NH_3); il est parfois présenté comme une molécule d'ammoniaque ionisée. Il est présent dans de nombreux produits nettoyants et désinfectants. Le cation ammonium quaternaire présente quatre groupes organiques liés à l'atome d'azote. Ils n'ont plus d'atome d'hydrogène lié à l'atome d'azote pouvant jouer le rôle de base, et sont donc chargés de manière permanente **[28]**.

Ces cations, tels que le cation tétra-n-butylammonium, sont parfois utilisés pour remplacer les ions de sodium ou de potassium pour augmenter la solubilité d'un composé dans l'ensemble

des solvants organiques. Pour la même raison, ils sont aussi utilisés comme catalyseurs de transfert de phase.

II.2. Ions ammonium quaternaires dans les réactions par transfert de phase

Les ions ammonium quaternaires sont des amphiphiles. Ils comportent une partie apolaire et une partie ionique. Cette structure originale leur permet d'être solubles en milieu aqueux sous forme ionique (Q^+) et d'exister en milieu organique engagés dans des paires d'ions faiblement liés (Q^+, Y^-). Lorsqu'une réaction implique des espèces anioniques (X^-), l'une des difficultés est de disposer d'anions suffisamment réactifs dans la phase organique. Une solution à ce problème consiste à véhiculer les anions dans cette phase grâce à un contre-ion positif (M^+) qui partage son affinité entre la phase aqueuse et la phase organique. Ces ions transporteurs sont recyclés à fur et à mesure de la réaction, c'est pourquoi on parle de catalyse par transfert de phase. La Figure 7 ci-dessous résume les principaux équilibres dans le cas d'une réaction de substitution.

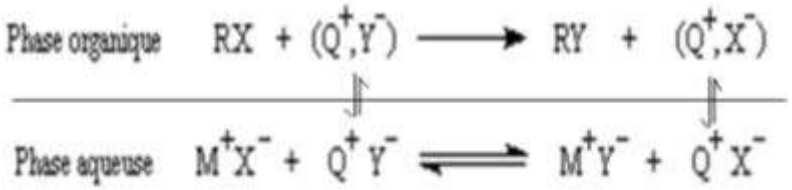

Figure 7 : *Représentation d'une réaction par transfert de phase*

II.3. Aliquat 336

L'Aliquat 336 est un produit commercial (catalyseur de Starks). Il est un mélange de C 8 (octyl) et C 10 (décyl), des chaînes en C 8 prédominantes. Il s'agit d'un sel d'ammonium quaternaire utilisé comme un catalyseur de transfert de phase et de réactif d'extraction de métaux **[29]**.

L'Aliquat 336 est une amine quaternaire insoluble dans l'eau, on l'obtient de la méthylation mixte de l'octylamine/tridécyle, qui est capable de former des sels solubles dans le solvant organique à pH neutre ou légèrement alcalin.

II.4.Propriétés physico chimiques

L'Aliquat 336 est composé d'un gros cation organique associé à un ion chlorure comme montré par la Figure 8. Le Tableau 1 résume quelques propriétés physico-chimiques de l'Aliquat 336.

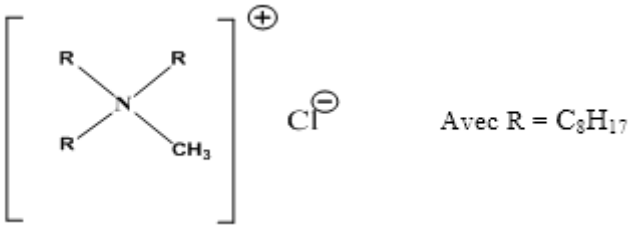

Figure 8 : *Structure du l'Aliquat 336*

Vu que la structure ammonium quaternaire possède une charge positive permanente, il peut former des sels avec des anions sur une gamme très large de pH. Pour cette raison l'Aliquat 336 trouve des applications environnementales. Quand il est utilisé comme réactif dans l'extraction par solvant, il extrait les espèces ciblées à partir des solutions aqueuses et après se régénère pour récupérer sa forme initiale tout en pré-concentrant (épuration) les espèces mises en jeu.

Tableau 1 : *Propriétés physico-chimique de l'Aliquat 336*

Formule chimique	**$C_{25}H_{54}NCl$**
Masse moléculaire	404,16 g/mol
Température d'ébullition	225 °C
Température de fusion	-20°C
Densité	0,884 g/cm^3
Viscosité	1500 mPa.s
Point d'éclair	132 °C
Tension de surface	28 dyn/ cm

II.5 Applications

L'Aliquat 336 trouve plusieurs applications à l'échelle industrielle **[30-33]** :

- Extraction par solvant: l'Aliquat 336 est utilisé pour purifier ou pour récupérer les complexes ioniques suivants: cadmium, cobalt, molybdène, fer, les terres rares, tungstène, uranium, vanadium et le zinc.
- Traitement des déchets: il a été aussi utilisé avec succès pour la récupération des sels acides ou bien pour la suppression de certains métaux lourds des eaux usées.
- L'Aliquat 336 est utilisé aussi pour contrôler la mousse lors du traitement des eaux usées contenant des tensioactifs anioniques.
- Utilisé comme un agent antistatique pour la fabrication de textiles et de moquettes.
- Décoloration et désodorisation des bouillons de fermentation.

III. LES COLORANTS

III.1 Généralités

Les découvertes archéologiques ont montré que l'art de la teinture et par conséquent la connaissance des colorants remonte aux périodes les plus reculées de la préhistoire **[34]**.

La longue histoire des matières colorantes a connu deux périodes, séparées par une année très importante : L'année 1856. Pendant la première, période les colorants utilisés étaient uniquement des colorants naturels empruntés aux trois règnes : Végétal, animal et minéral. Ils étaient, peu nombreux : une trentaine environ dont les noms des plus importants sont :

- L'indigo pour les bleus,
- La garance, l'orseille, la cochenille, le kermès pour les rouges, violets, bruns,
- La gaude, le safran, les grains de Perse ou d'Avignon pour les jaunes,
- Le campêche Pour les noirs.

L'année 1856 qui sépare les deux grandes périodes de l'histoire des colorants est celle qui vit naître, en Grande-Bretagne, le premier colorant de Synthèse : La Mauvéine, découvert par William Henry Perkin **[35,36]**. Peu après ce fut en France, la découverte de la Fuchsine en 1959. Dés lors les synthèses se succédèrent rapidement.

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les

colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphtalène, etc.).

Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant **[37].**

Le développement de la production des colorants de synthèse a marqué le déclin progressif et quasi-total des colorants naturels. La production et, par conséquent, la consommation des colorants de synthèse n'a cessé de croître.

Actuellement plus de 100000 colorants synthétiques sont disponibles dans le commerce et plus de 7.10^5 tonnes sont produits annuellement **[38, 39],** dont 70% est consommé par l'industrie textile **[40].**

III.2 Définition d'un colorant

Un colorant est une substance colorée qui peut être fixée sur un substrat et lui communiquer sa coloration **[41, 42]**. L'opération qui conduit à ce résultat est appelée suivant le cas : teinture, impression, enduction, peinture, ou encore coloration dans la masse. La fixation du colorant a lieu par adsorption, création de liaisons chimiques ou par simple solution dans le substrat **[42]**.

Les substrats dont on modifie la couleur sont des plus variés : textiles naturels et synthétiques, papier, cuirs, fourrures, matières plastiques, caoutchoucs, aliments, cires, cosmétiques, etc.

III.3 Nature des colorants

Les colorants se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 400 à 700 nm) **[41]**.

La couleur est intimement liée à la structure et à la composition des molécules du colorant. C'est ainsi qu'en 1978 le chimiste Witt avait remarqué.Vue les colorants comportaient dans leurs molécules des groupements dits « Chromophores » présentant des instaurations. La molécule qui les contient devient chromogène **[43]**.

Selon Witt, ces groupements apportaient la couleur, mais pour l'intensifier et pour que le produit ait des propriétés tinctoriales, il fallait encore que la molécule chromogène comporte d'autres groupements dits **«** auxochromes **» [41, 43]**.

III.3.1 Groupements chromophores

Ce sont des groupements fonctionnels insaturés ayant des électrons mobiles (électrons et/ ou des doublets libres) qui sont à l'origine de l'absorption des radiations lumineuses vers les grandes longueurs d'ondes, c'est-à-dire vers le domaine du spectre visible. Un seul chromophore est insuffisant pour faire apparaître la coloration mais il doit être conjugué avec d'autres groupements chromophores pour que la molécule soit colorée. **[42, 44]**.

Cette accumulation de chromophores conjugués facilitera les transitions et déplacera le maximum d'adsorption des faibles longueurs d'ondes (ultraviolet) vers les grandes longueurs d'ondes et ainsi fera provoquer un effet bathochrome **[41]**. Le phénomène inverse est appelé effet hypsochrome.

III.3.2 Groupements auxochromes

Ce sont en général des groupements donneurs d'électrons qui interférent avec le système conjugué. Ils renforcent les effets des groupements chromophores dans le sens de la coloration. Ils favorisent la délocalisation électronique ce qui favorise l'apparition de la couleur **[42]**. Ces groupes peuvent être :

- Forts: c'est le CAS des groupes « amino » ($-NH_2$) ET « hydroxyde » (-OH) qui développent fortement les couleurs.
- Faibles : c'est le cas des groupes « sulfoniques » ($-SO_3H$) et « Carboxyliques » (-COOH) qui n'interviennent pas dans la coloration du composé mais le solubilise **[41, 45]**.

Tableau 2 : *Les principaux groupements chromophores et auxochromes .*

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
- **azo** **-N=N-**	-amine primaire $-NH_2$
carbonyle **-C=O-**	-amine secondaire -NHR
- **nitro** **$-NO_2$**	-amine tertiaire $-NR_2$
- **nitrozo**	-hydroxyle -OH
- **-N=O**	

III.4 Classification des colorants [46,47]

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats tels que les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques ….etc.

La classification des colorants est fondée sur la constitution chimique des molécules et des groupes chromophores qu'elles contiennent.

D'un point de vue pratique, la classification est liée à la fois aux textiles teignables, par les différentes classes de colorants, ainsi qu'au mécanisme de teinture.

III.4.1 Les colorants à mordant

Ce terme générique a des origines très anciennes : en effet, un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordançage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Le chrome est en fait le métal le plus utilisé, si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre, ils sont utilisés généralement pour la teinture de la laine.

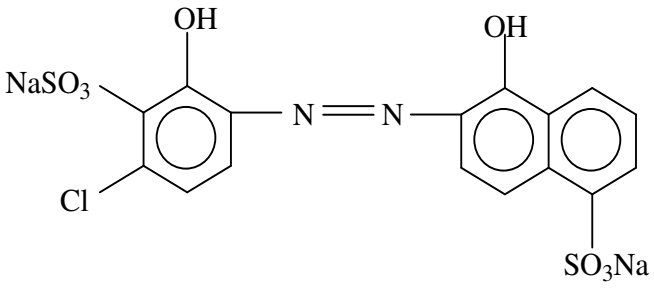

Figure 9 : *Blue de Mordant 9*

III.4.2 Les colorants acides

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonâtes permettant leur

solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est généralement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes.

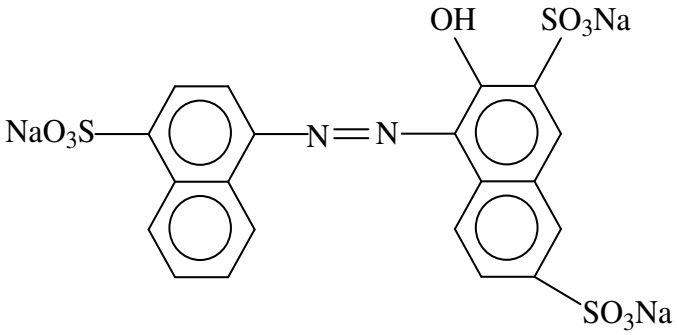

Figure 10 : *Rouge Acide 127*

III.4.3 Colorant métallifères

Pour faciliter le travail du teinturier, en lui évitant le mordançage, l'idée est venue d'incorporer le métal au colorant lui-même, en formant un complexe métallifère au préalable. Les colorants métallifères contiennent un atome métallique (Cr, N, Co). Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

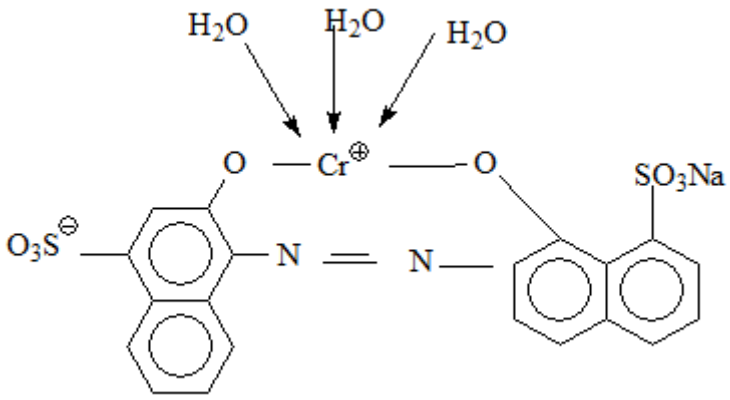

Figure 11: *Blue acide. 158*

III.4.4 Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs également appelés substantifs, ont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupe de sulfonâtes).

Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatique entrant dans leur constitution.

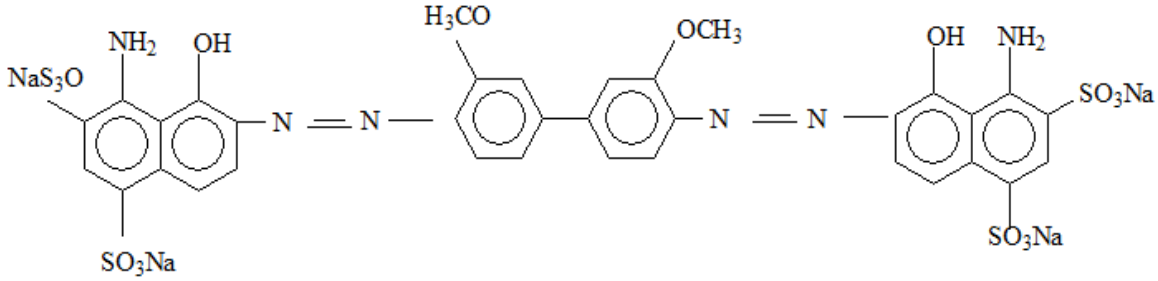

Figure12 : *Bleu direct 1*

III.4.5 Colorants cationiques

Alors que les colorants acides, directs, et à mordant comprennent des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont des groupes amino libres ou substitués. En tant que chlorhydrate, ils sont solubles dans l'eau.

L'apparition des fibres acryliques a donné un regain 'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. Par exemple « C.I.Mordant Bleue 9 ».

III.4.6 Colorants au soufre

Ils sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur constitution complexe est mal définie. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est réoxydé en sa forme insoluble qui reste piégée sur la fibre.

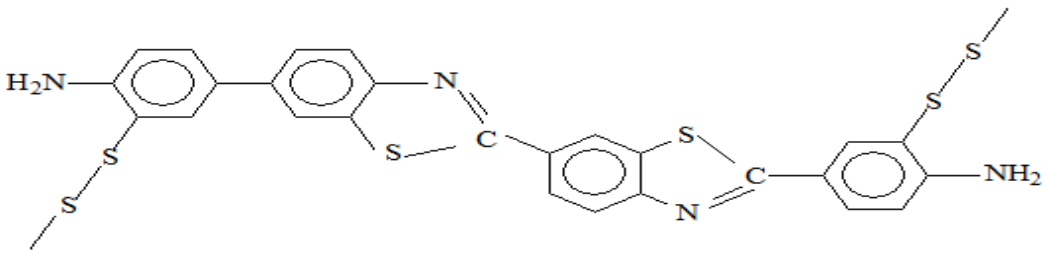

Figure 13 : *Jaune de soufre 4*

III.4.7 Colorants de cuve et leurs leuco-esters

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline .L'expression cuve à été conservé pour désigner toute une série de colorant ayant la caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Les colorants au soufre ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont une constitution bien définie

III.4.8 Colorants azoïques

Le nombre de colorants azoïques a connu une évolution importante et a atteint, dans les années 90, plus de 10 000 molécules commercialisées. Ces colorants sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique **[48]**. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants **[49]**.

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures, qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (-N = N-) **[50]**.

Les colorants azoïques forment une gamme étendue de nuances (du jaune au bleu, au vert et même au noir) et se rencontrent dans diverses classes tinctoriales : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau.

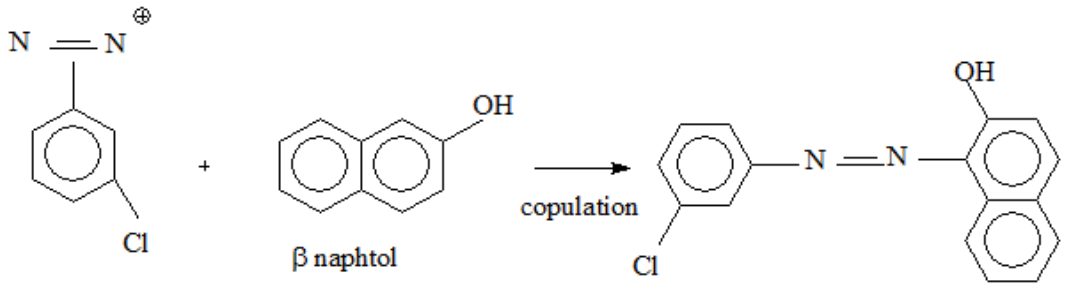

Figure 14 : *Réaction de synthèse d'un colorant Azoïque*

III.4.9 Colorants plastosolubles

Tous les colorants cités précédemment concernent surtout la teinture des fibres naturelles L'apparition de l'acétate de cellulose, puis des fibres synthétiques proprement dites, a posé de nombreux problèmes du point de vue tinctoriale et à rendue nécessaire la fabrication d'un nouveau type de colorants. Ces nouveaux colorants sont insolubles dans l'eau, ils forment une suspension finement dispersée, d'où le nom de « colorants dispersés ».

Ces colorants sont généralement de nature azoïque ou anthraquinone et se fixent dans les fibres synthétiques sous la forme d'une solution solide d'où leur dénomination de « plastosolubles ».

III.5 Présentation de Rouge Congo (RC)

Le rouge Congo est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores (région de la molécule qui est principalement responsable de la teinte) de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitué **[51]**.

Le choix de colorant étudié rouge Congo et répond aux critères suivants : son solubilités élevée dans l'eau, l'analyse simple et rapide par spectrophotométrie dans le visible. Ce colorant appartenant à la famille des colorants anionique azoïque directs.

Tableau 3 : *Principales caractéristiques physico- chimique du RC*

Nom	Rouge Congo
Formule brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Appellation chimique	Acidebenzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique
Utilisation	Textile, Indicateur
Solubilité dans l'eau	Soluble
Dimensions (A°)	17,5 ×5,0×2,8
Λmax	498 nm

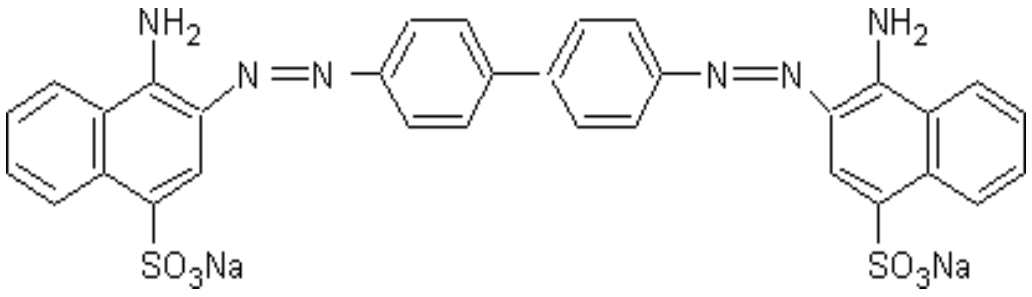

Figure 15 : *Structure de rouge Congo*

III.6 Toxicité des effluents textiles (chargés en colorants en particulier azoïques)

III.6.1 Les dangers évidents

- Eutrophisation: Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tel que le phosphate, utilisé comme détergent lors du processus d'ennoblissement **[52]** ou le nitrate libéré sous l'action des microorganismes sur les colorants **[53]**. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de celles-ci et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
- Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la Consommation bactérienne d'oxygène. Manahan **[54]** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales

1II.6.2 Les dangers à long terme

- La persistance: les colorants organiques synthétiques, en particulier azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle **[55]** Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique.
- Bio-accumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit

pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de $mg.L^{-1}$. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme **[56]**.

1II.6.3 Mutagénicité / Carcinogénicité

La toxicité des azoïques due à l'exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques **[57]**. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants azoïques ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal **[58]**.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase P 450 exprimée au niveau du foie ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie, pour se transformer en composés aminés cancérigènes **[59,60]**.

Tableau 4 : *Colorants azoïques révélés mutagènes et/ou carcinogènes*

Colorant azoïque	Effet mutagène et/ou carcinogène	Références
Soudan I : mono azoïque Soudan II Soudan III diazoïque Soudan IV Rouge de Para	Mutagène et carcinogène Carcinogène Carcinogénicité non évaluée Mutagène Mutagène et carcinogène	**[61]**
Colorant azoïques à base de benzidine : vert direct1 ; noire directe 38 ; rouge direct 17 ; rouge directe 28 ; bleue directe 2	Carcinogènes	**[62]**
Bleu disperse 373 ; violet disperse 93 et orange disperse 37	Très mutagènes et carcinogènes	**[63]**
N,N-diméthyl-4-aminobenzène et N-méthyle4-aminoazobenzène	Très mutagènes et carcinogènes	**[64]**
Orange de méthyle	Mutagène	**[65]**
Acide violet 7	Mutagène et carcinogène	**[66]**
Rouge Congo	Mutagène et carcinogène	**[67]**

IV. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

IV.1 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène superficiel qui se produit à la couche séparatrice de deux milieux et qui consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière adsorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière adsorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines **[68]**.

Le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grains non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne

engendrée par les fissures, cavernes, capillaires et les pores accessibles aux molécules de la phase liquide.

Le solide est appelé adsorbant, le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

IV.2 Propriétés d'adsorption

L'adsorption est en général physique ou chimique et se déroule seulement à l'interface.

IV.2.1 Adsorption physique

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Walls, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface. Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température **[69].**

IV.2.2 Adsorption chimique

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorba ; c'est-à-dire avec une transformation de la surface.

Il en résulte que dans la chimie sorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10 Kcal/mole. Elle est favorisée en général par un accroissement de la température. Le tableau suivant résume les principales différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau 5 : *Différences principales entre les deux types d'adsorption.*

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	$\leq$ 6 Kcal/mole	> 10 Kcal/mole
Température du processus.	Favorisée par un abaissement de la Temperature	Favorisée par accroissement de la température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique (dépend de la nature des liens)

IV.3 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les principaux facteurs influençant l'adsorption sont, l'adsorbant, l'adsorbat, et la température de l'adsorption.

- **L'adsorbant**

Son influence peut être liée aux dimensions des pores, à la surface spécifique **[70]**.

- **Dimension des pores**

Son rôle est plus important lors de l'adsorption des corps dissous, que lors de celle des gaz, du fait que les dimensions des particules des corps dissous peuvent varier dans des limites plus vastes que les dimensions des particules des gaz. Ainsi, le bleu de méthylène, composé de molécules volumineuses, est adsorbé quatre fois plus sur un charbon à gros pores que sur un charbon à pores fins.

- **Nature de l'adsorbant**

On peut classer les adsorbants en :

Adsorbants apolaires, ayant plus d'affinité pour les substances non polaires (exemple du charbon, du graphite, talc, etc.).

Adsorbat polaires, qui adsorbe les électrolytes, dans ce cas l'adsorption est sélective. Ainsi selon la charge de la surface de l'adsorbant, les cations ou les anions seront fixés. Parmi ces adsorbants polaires, on cite les gels de silice et les argiles diverses.

- **Influence de l'adsorbat**

L'adsorption est aussi influencée par la structure chimique des corps dissous, ainsi :
Les composés aromatiques s'adsorbent mieux par rapport aux composés aliphatiques possédant le même nombre de carbone.
L'introduction, dans les composés du groupe hydroxyle, abaisse en principe, la grandeur de l'adsorption **[71]**.

IV.4 Cinétique d'adsorption

Pour étudier la cinétique d'adsorption, on détermine la capacité de fixation (q_t) en fonction du temps. L'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint après un certain temps de contact adsorbant-adsorbat. La constante de vitesse est déduite à partir du modèle établi par Lagergen **[72]**.

Ce modèle mathématique a été choisi d'une part pour sa simplicité et d'autre part par son application dans le domaine d'adsorption des composés organiques sur différents adsorbants. Pour le premier ordre, la constante de vitesse d'adsorption (K_1) est donnée par la relation suivante :

$$\mathbf{Log\ (q_e - q_t) = log\ q_e - (\frac{K_1}{2{,}303})t} \quad \textbf{(1)}$$

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

$$\mathbf{\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t} \quad \textbf{(2)}$$

Avec ;

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

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

K_1 : constante de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min^{-1})

K_2 : constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo deuxième ordre (g.min/mg)

t : temps de contact (min).

IV.5 Isotherme d'adsorption

On représente le phénomène d'adsorption quantitative par la courbe isotherme qui relie la quantité (q) de substance adsorbée (en moles, en poids ou en volume) par unité de poids d'adsorbant à la concentration d'equilibre.

IV.5.1 Classification des Isothermes

Gilles et ses collaborateurs **[73].** Ont classé les isothermes en phase Liquide/solide, en quatre groupes principaux de courbes.

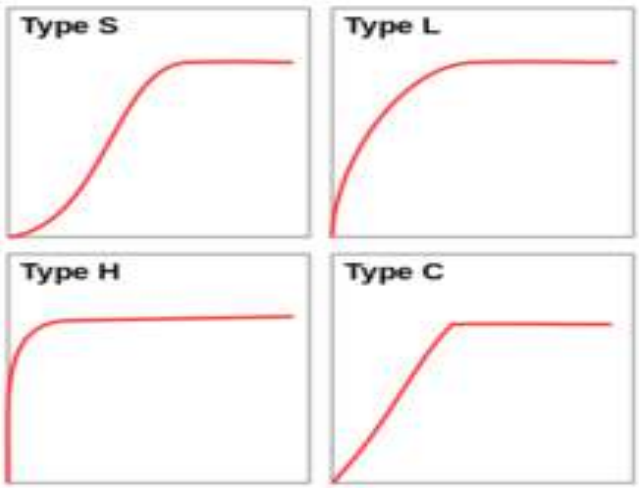

Figure 16 : *Isothermes d'adsorption*

Courbes du type (S) : elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes, à cause d'une attraction latérale, ce qui donne une nouvelle couche adsorbée dans laquelle les molécules sont tassées verticalement. Un tel arrangement est favorisé lorsque le solvant rivalise avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Courbes du type (L) : elles sont les plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente, ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant et faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Courbes du type (H) : elles sont aussi appelées « courbes à haute affinité ».Elles sont caractéristiques d'une chimie-sorption du soluté. On rencontre dans certains cas d'échange d'ions, dans l'adsorption de macromolécule et lorsque le soluté d'aggloméré en micelles.

Courbes du type (C) : elles sont caractérisées par un partage constant du soluté entre le solide et la solution. Ce type d'isotherme se rencontre, dans le cas d'adsorption sur les fibres textiles, et sur d'autres substrats constitués « des régions cristallines séparées par des régions « amorphes ».

Dans chaque groupe principal, on rencontre un palier, correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire, une augmentation d'adsorption, au-delà de ce palier, peut indiquer une réorientation des molécules déjà adsorbées, pour former un film plus compact ou bien la formation de multicouches.

IV.5.2 Modélisation de l'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbat dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir et Freundlich.

❖ **Modèle de Freundlich**

Les données d'adsorption obtenues à partir des isothermes sont analysées par le modèle de Freundlich. Ce dernier a développé une équation empirique pour décrire l'isotherme d'adsorption **[74].** Sa théorie est basée sur le fait que la surface hétérogène de l'adsorbant est constituée de différents sites d'adsorption, l'adsorption dans chaque site suit le modèle de Langmuir. Freundlich a démontré que le rapport entre la quantité de soluté adsorbée sur une masse de l'adsorbant et la concentration de soluté en solution n'est pas constant pour différentes concentrations.

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est donnée par l'équation suivante :

$$\mathbf{q_e = K\, C_e^{\frac{1}{n}}} \qquad \textbf{(3)}$$

Où :

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

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

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

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

- 1/n = 1 l'isotherme linéaire de type C;
- 1/n>1 l'isotherme concave de type S;
- 1/n<1 l'isotherme convexe de type L;
- 1/n<<1 l'isotherme de type H.

Plus 1/n est important plus le soluté a de l'affinité pour l'adsorbant.

❖ **Modèle de Langmuir**

L'équation du modèle de Langmuir **[73]** initialement obtenus des études cinétiques est basée sur l'hypothèse que la surface de l'adsorbant est constituée d'un nombre définie de sites d'adsorption homogènes ayant la même énergie d'adsorption. Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule de substrat, de la même manière que les autres sites et qu'il n'a ya pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Le modèle d'adsorption de Langmuir sert à déterminer la capacité maximale d'adsorption, lorsqu'elle n'est pas atteinte durant l'expérience. Elle est basée sur l'hypothèse physique suivante : la capacité d'adsorption maximale atteinte est traduite par une monocouche d'adsorption et que l'énergie d'adsorption est distribuée de façon homogène sur toute la surface de l'adsorbant. L'équation de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$\mathbf{q_e = \frac{q_m\ b\ C_e}{1+b\ C_e}} \qquad \mathbf{(4)}$$

Avec:

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

b:Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant des conditions expérimentales.

V. INITIATION AU PLAN D'EXPERIENCE

V.1 Généralités

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

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

– les plans pour étudier (estimer et comparer) les effets des paramètres,

– les plans pour régler les paramètres afin d'atteindre un optimum.

L'expérimentateur doit concevoir le plan d'expérience adéquat afin de répondre à une problématique bien précise. Il faut donc choisir ou construire le plan qui donnera les informations recherchées. On ne pourra donc pas utiliser le même plan pour étudier efficacement les effets des paramètres tout en cherchant un optimum **[74]**.

V.2 Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la **réponse**, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot **facteur**. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure 17). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée **niveau**. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut

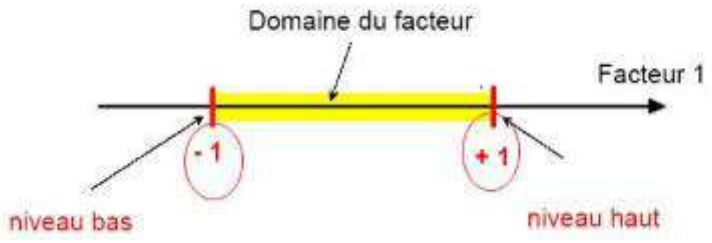

Figure 17: *Domaine du facteur*

V.3 Espace expérimental

Pour présenter l'espace expérimental nous utiliserons un espace à deux dimensions, ce qui facilitera les représentations graphiques. Il est ensuite facile d'étendre les notions introduites à des espaces multidimensionnels. Un facteur continu peut être représenté par un axe gradué et orienté. S'il y a un second facteur continu, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure 18). L'espace

expérimental comprend tous les points du plan « Facteur 1 × Facteur 2 » et chacun d'eux représente une expérience.

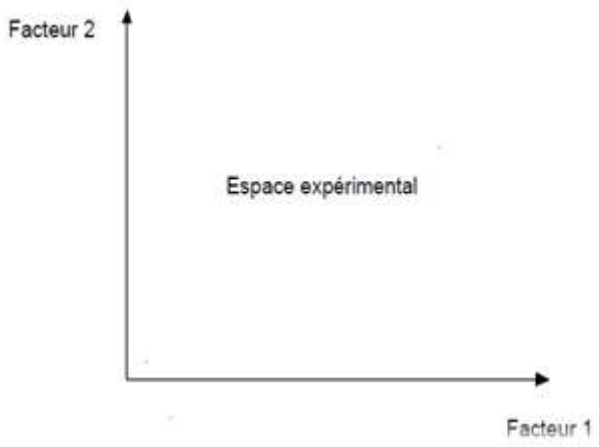

Figure 18 : *L'espace expérimental*

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considéré comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure 19). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

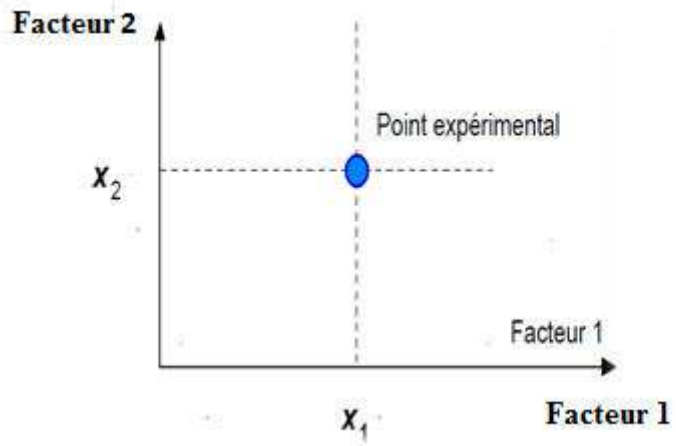

Figure 19 : *Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux*

V.4 Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude (Figure 20).

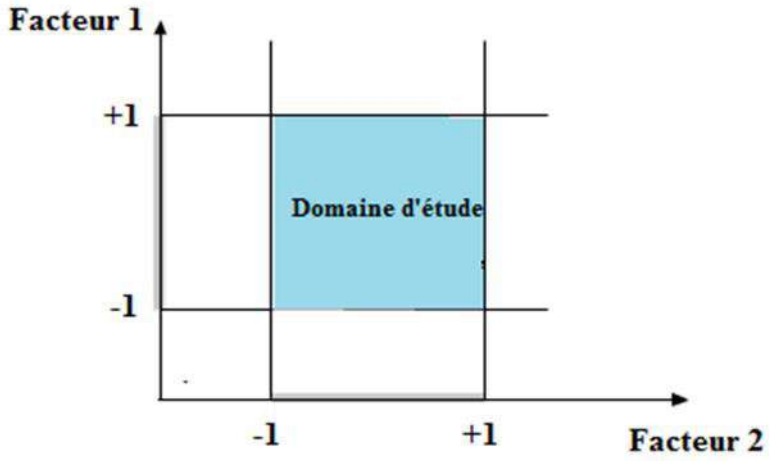

Figure 20 : *Domaine d'étude*

V.5 Notion de surface de réponse

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée *surface de réponse* (Figure 21).

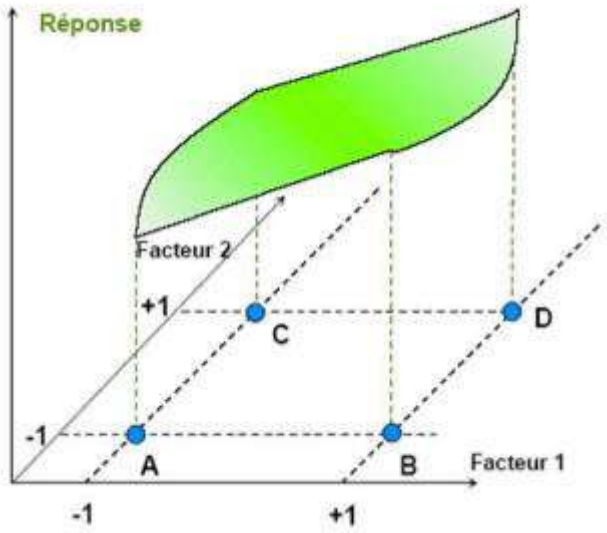

Figure 21 : *La surface de réponse*

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

V.6 Matrice de Box- Behnken

V.6.1 Introduction

Box et Behnken ont proposé en 1960 **[75,76]**, 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.

V.6. 2 Plan de Box-Behnken pour trois facteurs

C'est le premier plan de Box-Behnken. Les points expérimentaux de ce plan sont situés aux milieux des arêtes du cube (Figure 22). Le cube possède 12 arêtes. On a l'habitude d'ajouter les points d'expérience au centre du domaine d'étude, en général trois. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs a donc : 12 + 3 essais, soit 15 essais, c'est le plan classique indiqué par Box-Behnken. Toutefois les trois essais supplémentaires sont utilisés pour l'analyse statistique **[77,78]**.

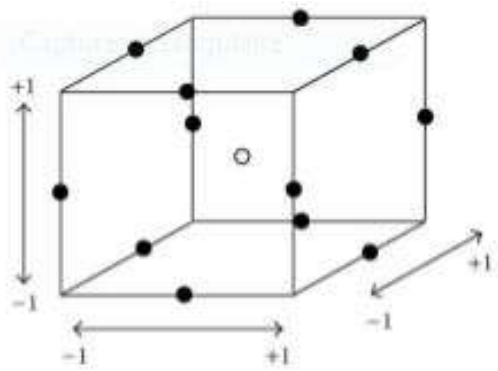

Figure 22 : *Illustration du plan de Box-Behnken pour trois facteurs*

V.6. 3 Propriétés du plan de Box-Behnken pour trois facteurs

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

- l'erreur sur les coefficients du modèle à une constante près ;
- l'erreur sur les réponses prédites
- la fonction de variance indiquant la répartition de l'erreur de prédiction dans le domaine d'étude.

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

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

$$\boldsymbol{R^2 = \frac{\sum_{i=1}^{N}(\grave{y}_i - \tilde{y})}{\sum_{i=1}^{N}(y_i - \tilde{y})^2}^2} \quad \textbf{(5)}$$

Avec,

$\grave{y}_i$: réponse calculée

y_i: réponse mesurée

$\tilde{y}$: réponse moyenne

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

$$\boldsymbol{R_a^2 = 1 - \frac{N-1}{N-L}(1 - R^2)} \quad \textbf{(6)}$$

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

V.6. 4 Avantage du modèle de Box-Behnken

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

La matrice de Box-Behnken minimise donc les combinaisons situées dans les extrémités du domaine de variation des facteurs où l'on observe en général une réponse non satisfaisante (réponse élevée ou faible). Ceci peut être avantageux lorsque les points situés sur les coins du cube représentent des combinaisons de niveaux de facteurs qui sont chères ou impossible de tester en raison des contraintes physiques du processus **[79, 80]**.

V.7 Notion de modélisation mathématique

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

$$\mathbf{Y= a_0 + \sum a_i X_i + \sum a_{ij} X_i X_j + \ldots + \sum a_{ii} X_i^2 + \ldots\ldots + \sum a_{ij\ldots z} X_i X_j \ldots X_z} \qquad \mathbf{(7)}$$

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.

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

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

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé modèle postulé ou modèle a priori **[81]**.

Chapitre II :

Etude expérimentale

Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des expériences effectuées ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. On s'est intéressé à la préparation et la caractérisation de la bentonite sodique et la bentonite modifiée par une amine quaternaire (chlorure de tioctylméthyl ammonium (Aliquat 336)). L'application à l'élimination d'un colorant anionique en milieu aqueux (Rouge Congo) a été aussi examinée.

I.REACTIFS ET APPAREILS UTILISES

I.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 6.

Tableau 6: *Récapitulatif des réactifs utilisés*

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Rouge Congo	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	Biochem	100
Bentonite	-	ENOF	-
Hydroxyde de sodium	NaOH	Riedel-de Hean	100
Le chlorure de tioctylméthylammonium (Aliquat 336)	$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3Cl$	Merck	100
Acide chlorhydrique	HCl	Riedel-de Hean	35
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Biochem	30
Ethanol	C_2H_5OH	Merck	95
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Riedel-de Hean	100

I.2 Appareils et instruments utilisés

- Spectrophotomètre UV-Visible modèle « Shimadzu, UV mini-1240 »,
- Spectrophotomètre IR modèle Shimadzu a transformé de fourier (FTIR-8036),

- Agitateur magnétique à plateforme agitatrice type ARE (Heating Magnetiquestirer),
- Balance analytique électronique type DENVER INSTRUMENT,
- pH-mètre Type HANNA HI 83141,
- Centrifugeuse type HettichZentrifugen EBA 20.

II. PREPARATION DE LA BENTONITE PURIFIEE

II.1 Protocole d'obtention de la bentonite sodique

II.1.1 Nature et origine de l'échantillon argileux

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

II.1.2 Purification de l'argile

La méthode de purification de l'argile consiste en premier lieu à éliminer toutes impuretés (quartz, feldspath, calcite,…), ensuite à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium, la purification permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres **[82]**.

a) Préparation des échantillons d'argile

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

b) Lavage avec l'eau distillée (sédimentation)

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

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

c) Lavage avec HCl

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

d) Lavage avec H_2O_2

Afin d'éliminer les matières organiques de l'échantillon argileux, l'argile séchée (obtenue après le traitement précédent), est dispersée dans 500 mL de H_2O_2 (0.1 M) sous agitation magnétique pendant 24 heures (250 tr/min). Le mélange est ensuite chauffé à 70° C pendant 30 min, puis filtré par centrifugation à 3000 tr/min et lavé à l'eau distillé. L'argile est séchée, broyée, tamisée et stockée.

e) Saturation avec NaCl

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

III. PREPARATION DE LA BENTONITE INTERCALEE

Les échantillons argileux intercalées ou modifiées par le chlorure de trioctylméthylammonium (Aliquat336), sont obtenus en dispersant des masses de 5 g de la bentonite sodée (B-Na) dans des solutions de 100 mL contenant le surfactant (Chlorure de trioctylméthylammonium) dissous dans l'éthanol à des masses équivalent à 25, 50, 100 et 200 % de la capacité d'échange cationique (CEC). Les solutions sont agitées pendant 24h à

température ambiante (20°C). Les échantillons argileux modifiés sont récupérés par centrifugation, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée (test négatif des ions chlorures avec $AgNO_3$) et séchés à 60°C pendant 48 h.

Les matériaux obtenus sont désignés par la suite par les bentonites intercalés (B-OTMA25, B-OTMA50, B-OTMA100 et B-OTMA200).

La capacité d'échange cationique de la bentonite sodique est de 93 meq/100 g **[83]**.

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

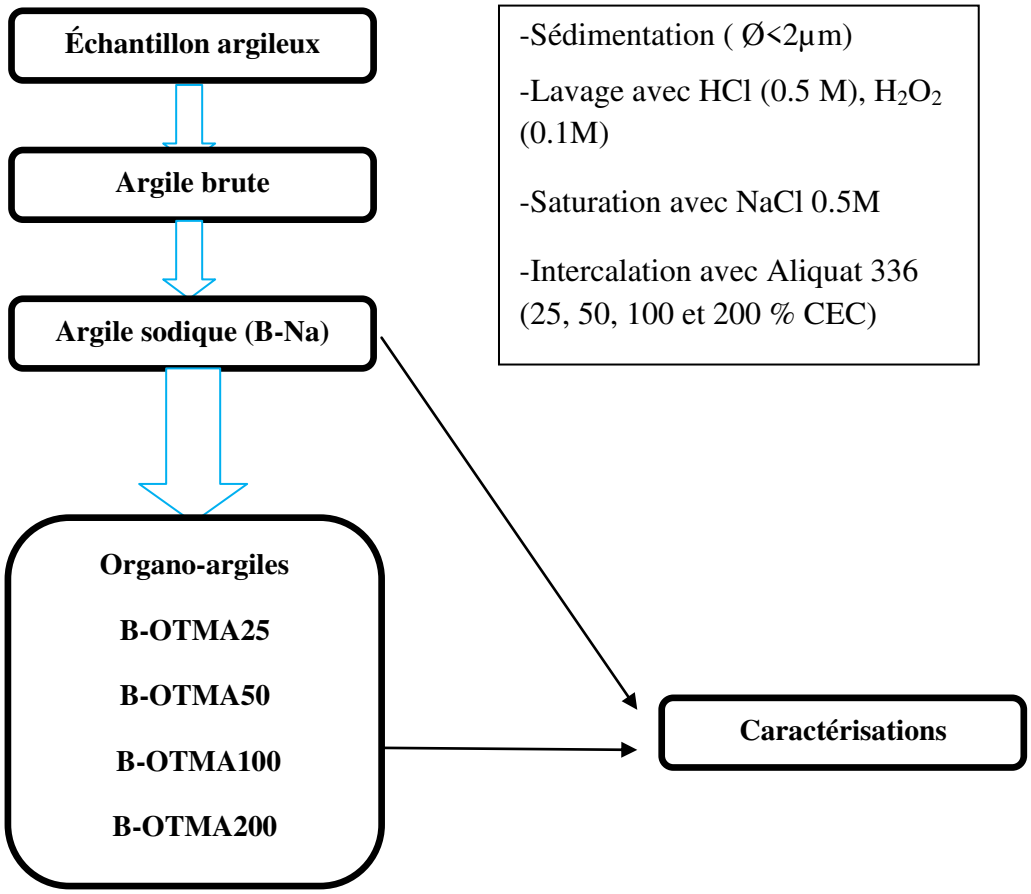

Figure 23: *Schéma simplifié représente l'organigramme pour la préparation des différents échantillons argileux*

IV.CARACTERISATIONS

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

IV.1 Analyse chimique

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

IV.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

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

V. ETUDE DE L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO PAR LES MATERIAUX PREPAREES

V.1 Réalisation de l'adsorption

Le procédé d'adsorption à l'interface solide-liquide est réalisé dans un réacteur parfaitement agité (la vitesse d'agitation a été fixée à 300 tours / min) contenant 25 mL de la solution aqueuse du colorant est 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 (pH_i) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre. La concentration du colorant après adsorption a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible.

V.2 PROCEDURE DE DOSAGE

V.2.1 Détermination de λ_{max}

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé (λ_{max}) pour laquelle l'absorbance est maximale.
Une concentration de 10 mg/L (préparées par dilution à partir d'une solution mère de colorant à 1g/L) a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale du colorant.

V.2.2 Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

V.3 Etude paramétrique d'adsorption

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

V.3.1 Etude cinétique comparative entre les différents matériaux

Les expériences de la cinétique d'adsorption avec les différents matériaux (B-Na, B-OTMA25, B-OTMA50, B-OTMA100 et B-OTMA200) sont réalisées dans des Erlens de 50 mL. Une masse de 0,025 g de chaque adsorbant est ajoutée à 25 mL de la solution (m/v = 1g/L) contenant le colorant (C_0 = 50mg/L, pH_i= 6,6). Les mélanges obtenus sont agitée avec une vitesse de 300 tr/min et les échantillons ont été prélevés à différents moments jusqu'à 180 min.

V.3.2 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 mg/L, pHi = 6,6) et pour des rapports (m/v) variables de la bentonite sodique (B-Na) et modifiée (B-OTMA100) compris entre 0,1 et 2 g/L. Le temps d'agitation a été fixé à 60 min.

V.3.3 Effet de la concentration initiale du colorant (C_0)

Des volumes de 25 mL de concentrations différentes de colorant allant de (20 à 1000 mg/L) sont mis en contact avec une masse de 0,025g de l'adsorbant (m/v =1g/L). L'agitation est maintenue pendant 60 min.

V.3.4 Effet de la température

L'effet de la température sur le procédé d'élimination du rouge Congo par les deux échantillons argileux (B-Na & B-OTMA100) a été examiné à 20, 40 et 60°C.

V.4 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Rouge Congo par l'organo-bentonite (B-OTMA100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

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

Les paramètres étudiés sont: la température T, le rapport m/v et la concentration initiale du colorant C_0. Les domaines étudiés sont reportés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : *Les facteurs étudiés et leurs domaines de variation*

Paramètres	**Niveaux**		
	Valeur minimum (-1)	**Valeur moyenne (0)**	**Valeur maximum (+1)**
T (°C)	20	40	60
m/v (g/L)	0,1	0,55	1
C_0 (mg/L)	50	275	500

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

V.5 Evaluation

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

$$\mathbf{R\ (\%) = (1- \frac{C_t}{C_0})\ 100} \qquad \mathbf{(8)}$$

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

$$\mathbf{q_t = (C_0 - C_t)\frac{V}{m}} \qquad \mathbf{(9)}$$

Où

$\mathbf{q_t}$ **:** La quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant, C_0 et C_t : sont respectivement les concentrations initiale et instantanée (mg/L), V : le volume de la solution (L), m : la masse de l'adsorbant (g).

Chapitre III :

Résultats & discussion

Cette étude est consacrée à la caractérisation des échantillons argileux préparés dans le laboratoire et leurs applications à l'élimination du Rouge Congo (RC) en milieux aqueux.

L'étude a été réalisée dans le but de déterminer les meilleures conditions d'élimination en faisant varier différents paramètres physico-chimiques : le temps d'agitation, le rapport solide/solution, la concentration initiale du colorant et la température. Les principaux résultats de l'étude d'adsorption seront présentés puis discutés.

I. CARACTERISATIONS DES ECHANTILLONS ARGILEUX

I.1 Analyse chimique

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

Tableau 8 : Résultats de l'analyse chimique d'un échantillon de bentonite brute et sodique

Composés	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2
B (% massique)	65,20	14,10	2,30	2,20	1,35	1,15	0,80	0,20
B-Na (%massique)	68,80	15,70	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

Le tableau ci-dessus nous montre que les constituants prédominants sont: la silice et l'alumine. Les valeurs du rapport SiO_2/Al_2O_3 sont égales à 4,62 et 4,38. Cela s'explique par la forte teneur en silice libre. Certains auteurs présentent se rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite, notamment lorsque sa valeur varie entre 2 et 5,5**[84]**. La teneur en sodium augmente et celle de calcium diminue, comparativement à la bentonite brute. Cela peut être dû à l'échange cationique du calcium par le sodium après le lavage par NaCl.

I.2 Analyse par IR

Nous reproduisons par la Figure 24 le spectre IR des échantillons argileux.

Les bandes d'absorption caractéristiques de la phase argileuse sont des bandes correspondent aux liaisons Si–O, Si–O–M, M–O–H où (M = Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés en sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements OH **[85]**.

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

Le spectre enregistré des échantillons argileux présentent une bande d'absorption intense entre 900-1200 cm^{-1}. Elle caractérise les vibrations d'allongement de la liaison Si–O. Habituellement, dans les montmorillonites.

On observe aussi l'apparition des bandes provenant du substance organique (Aliquat 336) pour les argiles intercalées. La plage du nombre d'onde 2842-2925 cm^{-1}, permet d'enregistrer les bandes d'absorption des vibrations d'élongation des liaisons C-H dans un environnement CH_2 ou CH_3. La bande d'absorption à 1464 cm^{-1} est attribuée a la vibration de déformation pour la liaison C-H.

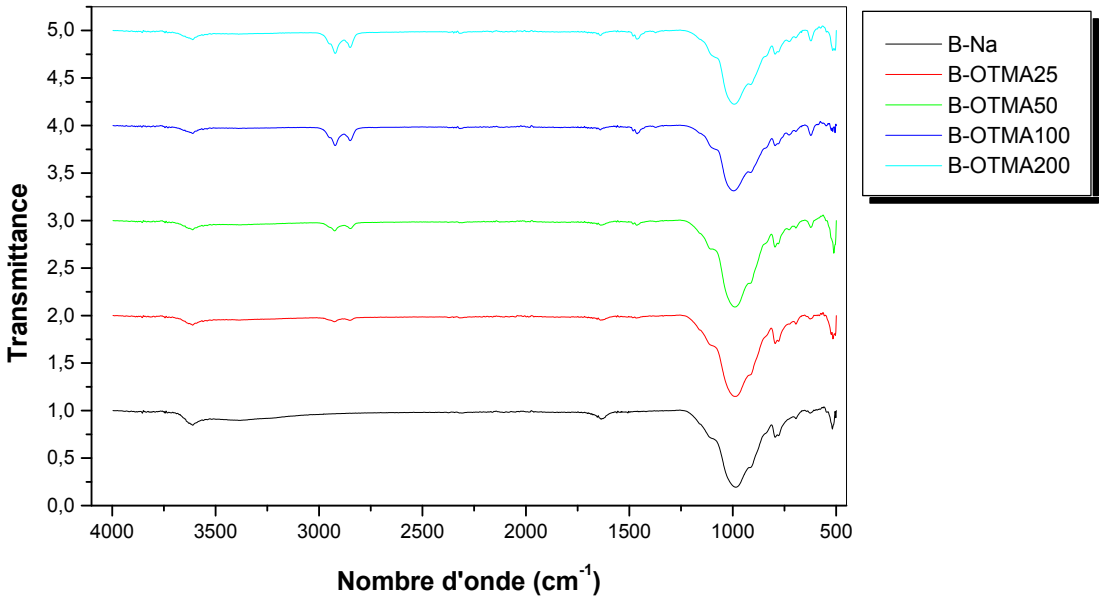

Figure 24: *Spectre IR des échantillons argileux*

II. ETUDE DE LA SORPTION DU ROUGE CONGO PAR LES ECHANTILLONS ARGILEUX

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du notre colorant sur les différents matériaux préparés. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement:

- Etude cinétique à température ambiante (20°C) pour les échantillons argileux (B-Na, B-OTMA25, B-OTMA50, B-OTMA100 et B-OTMA200)
- Effet des paramètres physico-chimiques tel que le rapport solide/solution, la concentration initiale du colorant et la température sur l'efficacité d'élimination du colorant par le B-Na et le B-OTMA100.

- Modélisation du procédé d'élimination du colorant par le B-OTMA100 en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

II.1 Etablissement de la courbe d'étalonnage

- ***Principe de la colorimétrie***

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

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

$$\mathbf{A = \log(I_0/I) = \varepsilon . l . C} \qquad \textbf{(10)}$$

A : absorbance ou densité optique

I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau émergeant de la solution

Ɛ : coefficient d'extinction molaire

l **:** longueur de parcours optique

- **Détermination de λ_{max} du Rouge Congo**

Une concentration de 10 mg/L a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale (λ_{max}) du colorant.

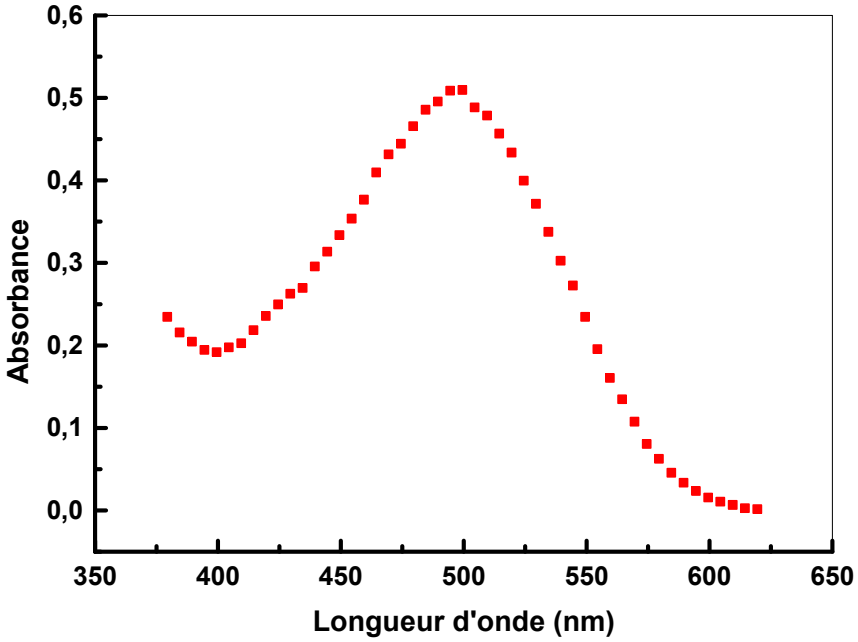

Figure 25 : *Détermination de λ_{max} du colorant*

L'extrapolation des résultats obtenus nous donne une bande d'absorption, à 498 nm, cette dernière est celui de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale.

- ***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 9: *Etalonnage du Rouge Congo*

Concentration (mg/L)	**0**	**2**	**4**	**10**	**20**	**50**
Absorbance	0.000	0.137	0.245	0.595	1.186	2.881

Dans un domaine de concentration allant de 0 à 50 mg/L, la courbe d'étalonnage du Rouge Congo est linéaire et obéit à la loi de Beer-Lambert. Le calcule de régression nous donne la droite optimale d'équation : Y = 0,057 X.

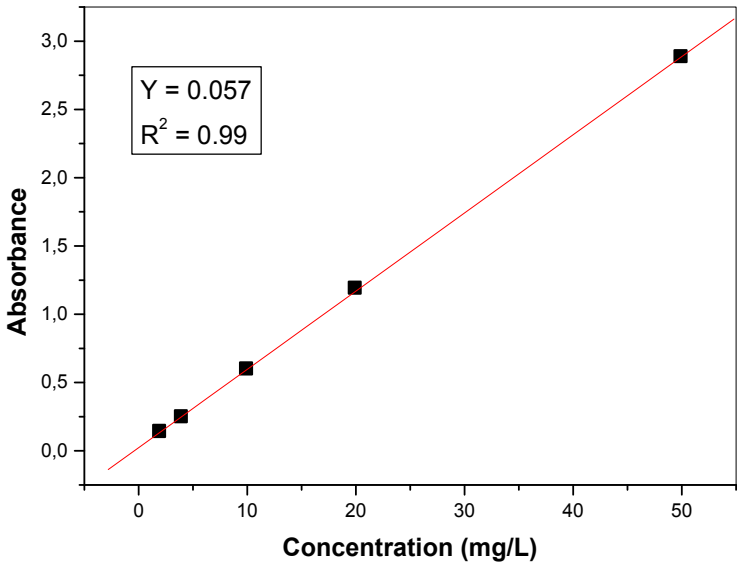

Figure 26 : *Courbe d'étalonnage*

II.2 Etude cinétique comparative entre les différents matériaux

Afin d'établir le temps de contact à l'équilibre, des expériences d'adsorption sont réalisés pour les différents adsorbants à 20°C à des temps allant de 1 à 180 min. Les résultats obtenus sont représentés sur les Figures 27& 28.

De la Figure 27, les courbes de la cinétique d'adsorption du RC sur les différents échantillons d'argile utilisées nous montrent que le rendement d'élimination augmente avec l'augmentation du temps d'agitation suivi par une stabilisation à partir de 60 minutes qui est le temps d'équilibre de la réaction d'adsorption.

Les matériaux B-OTMA 100 et B-OTMA200 présentent une grande affinité d'adsorption par rapport aux autres matériaux. Des rendements de 7, 6, 13, 90 et 91% ont été atteint à l'équilibre pour les échantillons B-Na, B-OTMA25, B-OTMA50, B-OTMA 100 et B-OTMA200, respectivement.

L'argile sodique a des faibles rendements d'adsorption par apport aux argiles intercalées. Cela est dû au fait que le colorant est anionique et la surface de la bentonite sodique est chargé négativement. Donc, la fixation du colorant sur la surface n'est pas possible et la rétention du colorant se fait simplement dans l'espace intercalaire de la bentonite par simple échange d'ions ou par formation des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de l'espace intercalaire **[86]**.

Les matériaux B-OTMA100 et B-OTMA200 ont presque la même capacité d'adsorption. Pour cela le matériau B-OTMA100 a été choisi pour la suite de notre étude pour des raisons économiques et rentabilité du procédé.

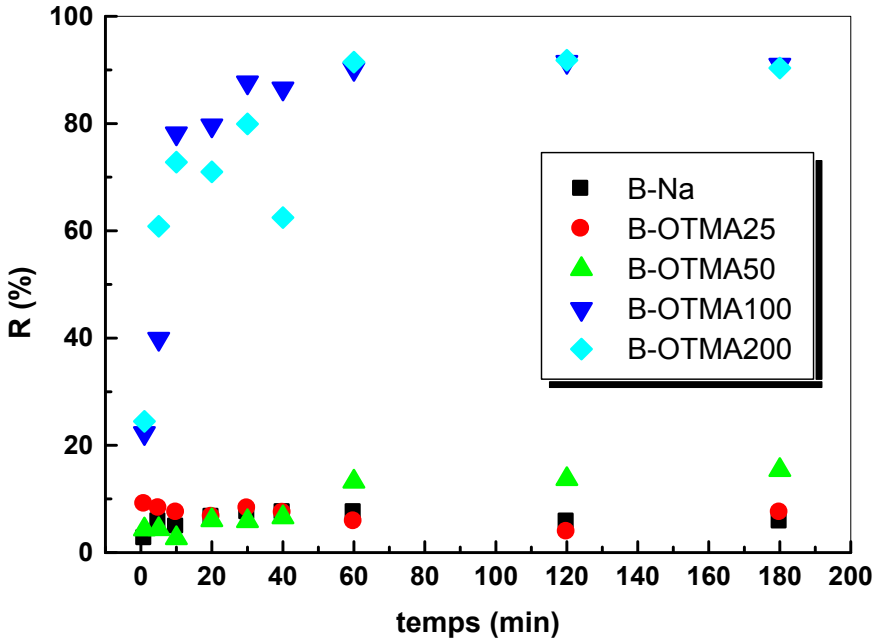

Figure 27: *Cinétique d'adsorption du colorant par les matériaux argileux*

La **Figure 28**, nous montre une présentation comparative de l'efficacité d'adsorption entre les différents adsorbants utilisés.

Les résultats du tableau ci-dessous, confirent bien que le pouvoir d'adsorption des bentonites modifiées par le sel d'ammonium (Aliquat 336) avec des quantités qui correspond à 100 et 200% de la CEC, est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodique.

Tableau 10: *Résultats des rendements et des capacités d'adsorption au temps d'équilibre pour les différents matériaux*

Type d'adsorbant	R (%)	qe (mg/g)
B-Na	7,44	3,72
B-OTMA25	5,76	2,88
B-OTMA50	13,21	6,6
B-OTMA100	**90,17**	**45,08**
B-OTMA200	**91,45**	**45,72**

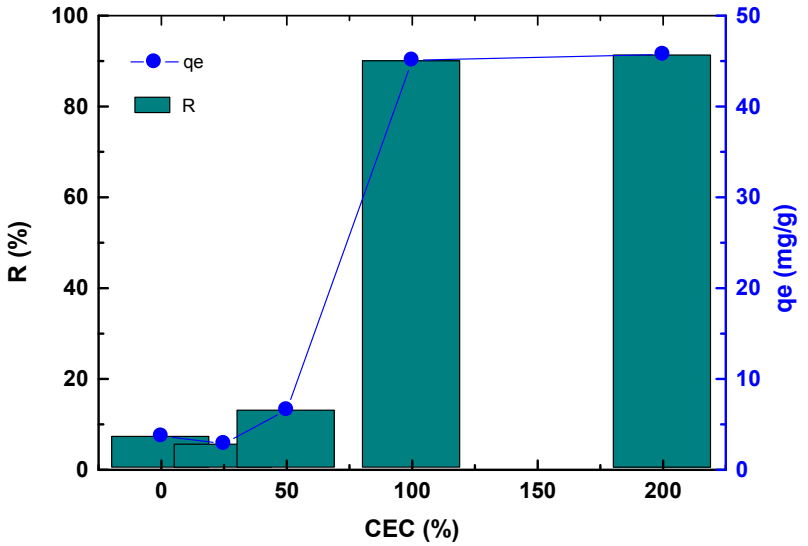

Figure 28 : *Présentation comparative entre les différents adsorbants*

- **Modalisation de la cinétique d'adsorption du Rouge Congo**

Pour modaliser la cinétique de sorption du colorant par les différents matériaux, on a utilisé les lois cinétiques du premier et du pseudo seconde ordre (voir Eq. 1 & 2).

Les valeurs des constantes de vitesses d'adsorption (K_1 et K_2), ainsi que les valeurs calculées des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) sont groupées dans le Tableau 11. Les constantes de vitesse d'adsorption du colorant pour les deux modèles sont déterminées graphiquement. Pour chaque adsorbant, nous avons calculé les constantes de vitesses à partir des droites obtenues (Figures 29 & 30).

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

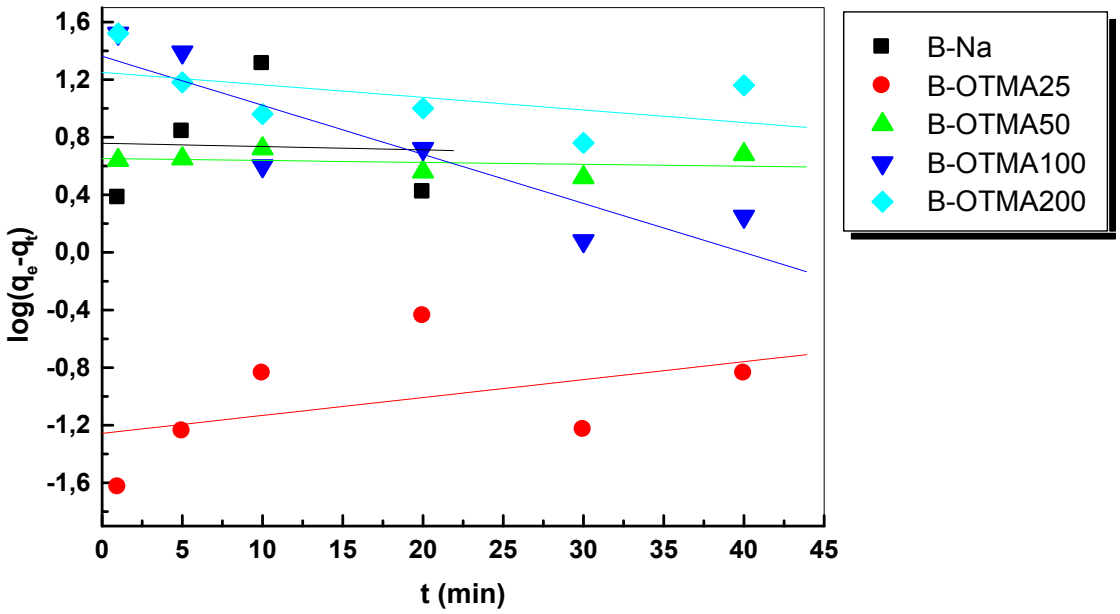

Figure 29: *Cinétique du premier ordre de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants.*

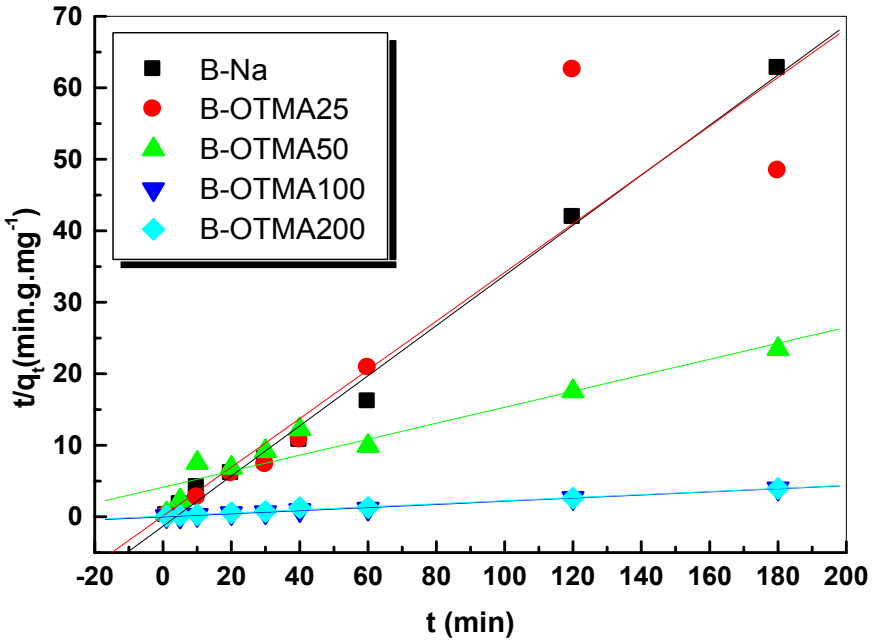

Figure 30: *Cinétique du pseudo second ordre de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants*

Tableau 11: *Paramètres cinétiques de l'adsorption du Rouge Congo par les différents adsorbants*

	Premier ordre			Pseudo second ordre			
Type d'argile	**qe,cal (mg/g)**	**K_1 (min^{-1})**	**R^2**	**K_2 ($g.mg^{-1}.min^{-1}$)**	**qe,cal (mg/g)**	**R^2**	**qe,exp (mg/g)**
B-Na	5,63	0,0046	0,0016	0,094	2,85	0,99	3,72
B- OTMA25	0,055	0,027	0,20	0,94	2,94	0,82	2,88
B- OTMA50	4,47	0,003	0,067	0,0029	9,00	0,89	6,6
B-OTMA100	22,90	0,078	0,67	0,0896	45,87	0,99	45,08
B-OTMA200	17,78	0,019	0,26	0,0041	45,61	0,99	45,72

II.3 Effet du rapport solide/solution

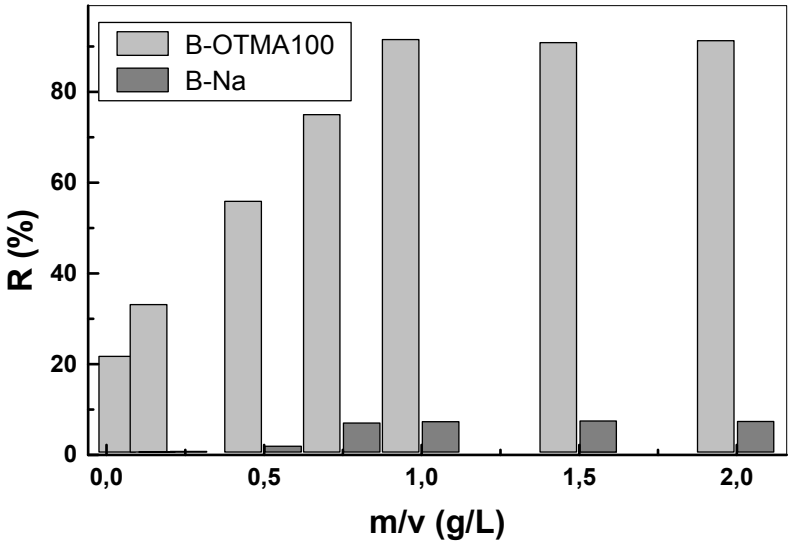

Figure 31: *Effet de rapport solide/solution sur le rendement d'adsorption du colorant par B-OTMA100 & B-Na au temps d'équilibre. C_0 = 50 mg/L, pH_i=6,6 ; T=20°C.*

L'effet du rapport solide /solution (m/v) a été examiné pour les deux échantillons (B-OTMA100 et B-Na) dans l'intervalle qui varie entre 0,1 et 2 g/L (au temps d'équilibre).

La Figure 31, montre que l'élévation du rapport (m/v) fait augmenter le rendement d'élimination du colorant par les deux matériaux jusqu'à la saturation. Les rendements d'élimination du RC par les adsorbants B-OTMA100 et B-Na augmentent de 21,87 à 91,43 % et de 0,88 à 7,5 pour un rapport m/v qui varie entre 0,1 à 2 g/L , respectivement.

Le rendement d'élimination du colorant par l'argile modifiée reste sensiblement constant à des rapports m/v ≥ 1 g/L. En effet la capacité d'adsorption pour l'argile intercalée reste supérieure par rapport à l'argile sodique.

II.4 Effet de la concentration initiale du colorant

La Figure 32 présente l'effet de la concentration initiale du colorant sur l'évolution du rendement d'élimination du RC. Pour l'argile modifiée (B-OTMA100), le rendement atteint le maximum (92,01-93,26%) pour des concentrations compris entre 50 et 100 mg/L. Au delà de cette concentration le rendement commence a diminué. Pour le B-Na, des faibles rendements ont été obtenus, le maximum est observé à des concentrations compris entre 50 et 150mg/L (≈7 %). L'efficacité d'adsorption du colorant par B-OTMA100 est largement importante par rapport à B-Na.

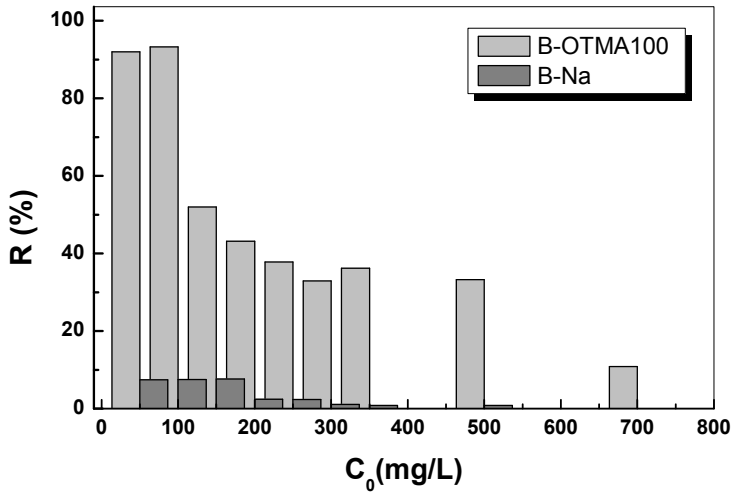

Figure 32: *Effet de la concentration initiale du RC sur l'efficacité d'adsorption par B-OTMA100 et B-Na. m/v = 1g/L, pH_i=6,6 ; T =20°C.*

II.5 Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est représentée dans la Figure 33. Pour le matériau B-OTMA100, nous observons que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à l'équilibre.

Pour le B-Na la capacité d'adsorption augmente avec la concentration à l'équilibre pour atteindre un maximum, suivi par une diminution progressive.

Pour la modélisation d'isotherme d'adsorption obtenue, nous avons choisi deux modèles, celui de Langmuir et de Freundlich, caractérisant la formation d'une monocouche.

L'équation linéaire de Langmuir est :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{bq_m}\frac{1}{C_e} \qquad (11)$$

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

$$\mathbf{lnq_e = lnK + \frac{1}{n}\,lnC_e} \qquad (12)$$

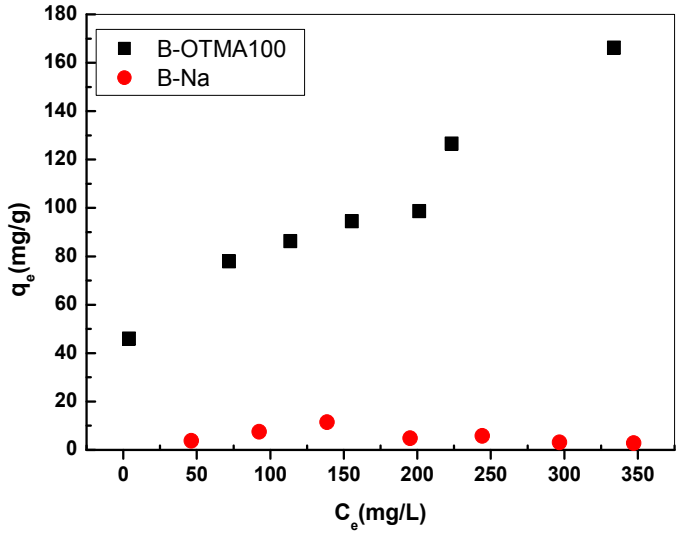

Figure 33: *Isotherme d'adsorption du Rouge Congo par B-OTMA100 & B-Na.*

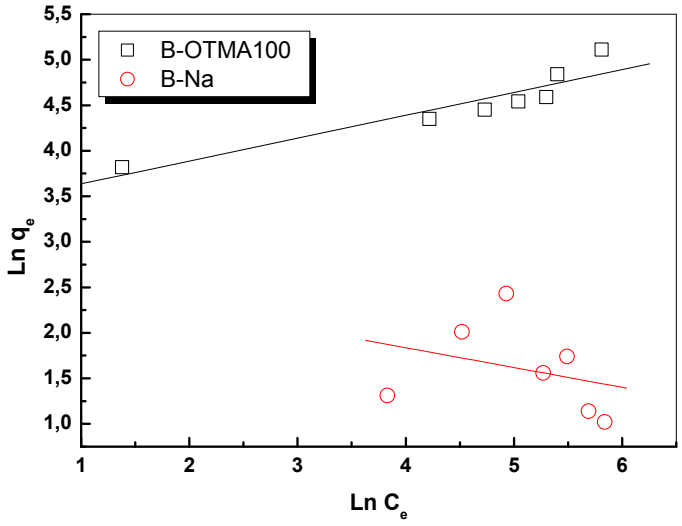

Figure 34: *Ajustement à la loi de Freundlich*

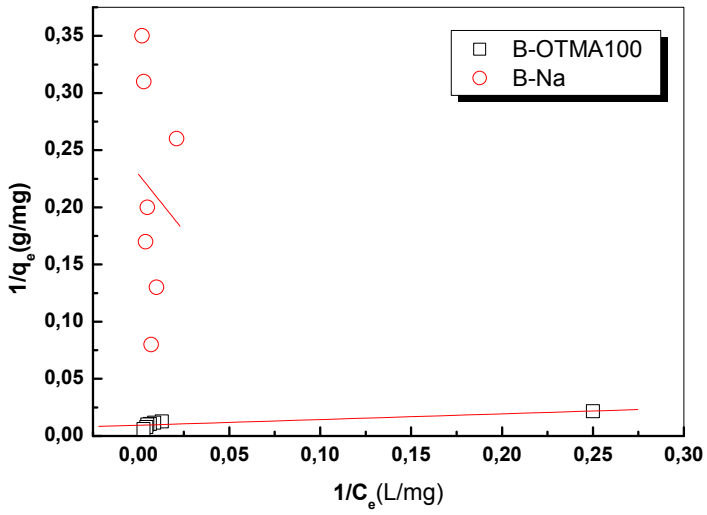

Figure 35: *Ajustement à la loi de Langmuir*

***Tableau 12** : Constantes du Freundlich & Langmuir*

	Freundlich			Langmuir		
	n	***K* (L/g)**	***R^2***	***q_m* (mg/g)**	***b* (L/g)**	***R^2***
B-Na	-4,76	14,95	0,09	4,36	-0,12	0,016
B-OTMA100	4	29,37	0,85	105,93	0,19	0,91

D'après le Tableau ci-dessus nous déduisons que le modèle de Langmuir est le plus adéquat pour modéliser l'isotherme d'adsorption du RC par le B-OTMA100, dans le domaine des concentrations étudiées. Les deux modèles ne peuvent pas décrire le système d'adsorption du colorant par le B-Na.

Le tableau ci-dessous présente une comparaison entre la quantité maximale adsorbé du RC par le B-OTMA100 (notre étude) et d'autres adsorbants dans différentes conditions de travail.

***Tableau 13 :** Comparaison de divers adsorbants pour éliminer le RC en solution aqueuse*

Adsorbants	**m/v (g/L)**	**pH**	**C_0 (mg/L)**	**T (°C)**	**t_e (min)**	**q_m (mg/g)**	**Ref.**
Argile d'attapulgite modifiée par hexadécyltriméthylammonium	2	-	250	30	120	189,39	**[87]**
Bentonite modifiée par l'octyltriméthylammonium (B-OTMA100)	1	6,6	50	20	60	105,93	**Notre travail**
Boues d'hydroxydes métalliques	2,5	6	50	20	30	19,6	**[88]**
Zéolites modifiées par un tensioactives	0,8	6	50	20	1440	60,94	**[89]**
La gomme de guar greffé-poly (acrylamide) / silice (G-GG / SiO_2) (nanocomposite)	1,6	3	150	45	30	579,01	**[90]**
Poudre de pomme de pin traité par un acide	0,4	3,55	20	30	100	32,65	**[91]**
Boues activées par le sulfurogène	-	3,5	100	22	70	263,16	**[92]**
Nano composite PAN/Bi_2WO_6	5	6	50	20	90	141,45	**[93]**

II. 6 Effet de la température

L'effet de la température a été étudié pour le système colorant/B-OTMA100.

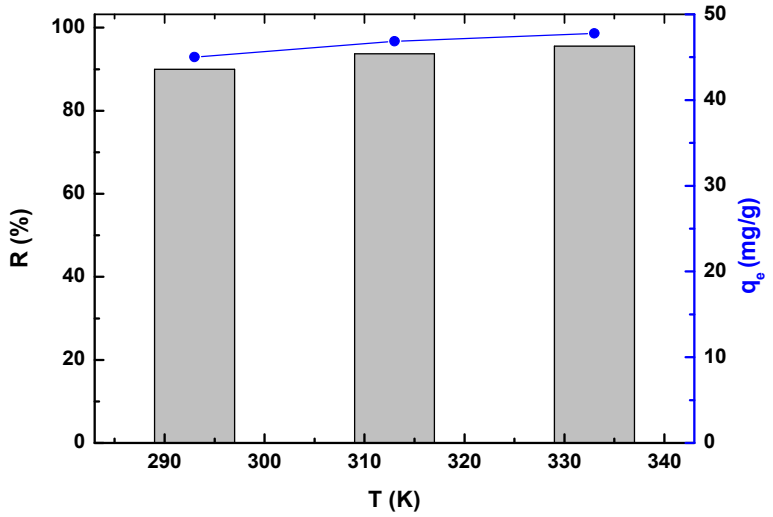

***Figure 36** : Effet de la température sur l'efficacité d'élimination du colorant par le B-OTMA100*

De la Figure 36, on n'observe que l'élévation de la température fait augmenter légèrement le rendement d'adsorption. Le rendement passe de 90 à 95,57% lorsque la température augmente de 20 à 60°C.

Les paramètres thermodynamiques standards (chaleur d'adsorption ΔH°, l'entropie ΔS° et l'enthalpie libre ΔG°), pour l'adsorption du RC par le matériau B-OTMA100 sont déterminés en utilisant les équations suivantes:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \quad (13)$$

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (14)$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (15)$$

$$K_d = \frac{C_0 - C_e}{C_e} \quad (16)$$

Où :

K_d: Coefficient de distribution pour l'adsorption

T: Température absolue (K),

C_o: Concentration initiale du colorant,

C_e: Concentration à l'équilibre du colorant,

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

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

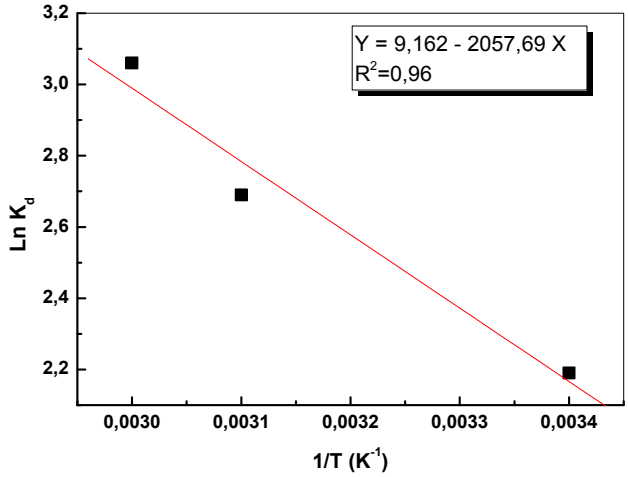

Figure 37: *Évolution de Ln K_d en fonction de 1/T*

D'après la Figures 37, nous avons obtenu une droite avec un bon coefficient de corrélation. Les valeurs calculées de ΔH°, ΔS° et ΔG° sont portées dans le Tableau 14.

Tableau 14: *Paramètres thermodynamiques*

ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol. K)	ΔG° (KJ/mol)		
		293°K	**313°K**	**333°K**
17,11	76,17			
		-5,21	-6,73	-8,27

D'après le tableau ci-dessus, la valeur positive de ΔH° confirme que la réaction d'élimination du RC par la bentonite intercalée suit un processus endothermique. La valeur de ΔS° (ΔS° > 0) indique une augmentation du désordre. L'enthalpie libre (ΔG°), montre que le processus d'adsorption est spontané. La diminution de ΔG°, indique que le processus d'adsorption du colorant par le matériau est favorisé par le chauffage.

II.7 Optimisation des paramètres de l'adsorption du Rouge Congo par l'organo-bentonite (B-OTMA100) utilisant la méthodologie des plans d'expériences

Les expériences précédentes ont montré que l'adsorption du Rouge Congo sur le matériau intercalé B-OTMA100 est influencée par les paramètres étudiés (la température (X_1), le rapport m/v (X_2) et la concentration initiale (X_3)). Les niveaux : minimal, moyen et maximal, de chaque variable sont nommés respectivement sous formes codées -1, 0 et +1, et sont présentés dans le Tableau 15. Les valeurs des autres paramètres sont fixés: pHi= 6,6 ; t_e = 60 min. Les résultats d'adsorption ont été exprimés en termes de rendement d'adsorption du RC à l'équilibre par la bentonite modifiée. Les points expérimentaux suivant le modèle de **Box-Behnken** sont présentés dans le Tableau 16.

Tableau 15 *: Niveaux des facteurs utilisés dans le plan factoriel*

Facteurs	Symboles des variables codés	Niveau bas (-1)	Niveau moyen (0)	Niveau élevé (+1)
T (°C)	X_1	20	40	60
m/v (g/L)	X_2	0,1	0,55	1
C_0 (mg/L)	X_3	50	275	500

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

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{n} \beta_i X_i + \sum_{i=1}^{n} \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=2}^{n} \beta_{ij} X_i X_j \qquad (17)$$

Où Y est la réponse prédite, β_0 est une constante**,** $ß_i$**,** 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.

Tableau 16: *Matrice de Box-Behnken de l'adsorption du RC*

N°	Facteurs			Rendement d'adsorption, Y (%)	
	X_1	X_2	X_3	Valeurs actuelles	Valeurs prévues
1	-1	0	-1	71,75	65,69
2	-1	-1	0	20,54	14,68
3	-1	1	0	36,42	43,33
4	-1	0	1	11,04	16,06
5	0	1	-1	91,19	90,34
6	0	1	1	26,67	14,74
7	0	-1	1	11,94	12,79
8	0	-1	-1	23,73	35,66
9	1	0	-1	87,87	82,85
10	1	-1	0	39,47	32,56
11	1	0	1	27,95	34,01
12	1	1	0	54,69	60,56
13*	0	0	0	20,63	19,50
14*	0	0	0	19,08	19,50
15*	0	0	0	18,79	19,50

** Trois points au centre du modèle ; R^2 = 94,19% ; R^2_a = 83,72%*

II.7.1 Conception des expériences

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

$$\mathbf{R = 19,5 + 8,77875\ X_1 + 14,1613\ X_2 - 24,6175\ X_3 + 14,775\ X_1^2 - 0,165\ X_1\ X_2 + 0,1975\ X_1\ X_3 + 3,505\ X_2^2 - 13,1825\ X_2\ X_3 + 15,3775\ X_3^2} \quad \mathbf{(18)}$$

R^2 prévu, représente les valeurs de réponse prédites par le modèle. La différence entre R^2 prévu et R_a^2 ajusté doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat. Dans notre cas, la différence entre les deux est de 0,11 donc le modèle choisi est adéquat à l'étude, envisagée sur l'adsorption du RC par le matériau B-OTMA100.

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

D'après le Tableau 17 on constate que:

L'effet de la concentration initiale sur le rendement d'élimination du colorant est le plus élevé suivi du rapport m/v et en fin de la température. Les signes négatifs des coefficients, signifient que le rendement diminue avec l'augmentation du facteur ou avec le produit des paramètres. Les coefficients des facteurs X_3 est négatives. Donc on peut dire que le rendement d'élimination du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (C_0). Par contre les coefficients des facteurs X_1 et X_2 sont positif, donc on peut confirmer que ces paramètres (rapport solide /solution (m/v) et température (T)) influe positivement sur le rendement d'adsorption. L'interaction entre le rapport solide/solution et la concentration initiale est aussi plus significatif, selon la valeur du coefficient (β_{13}), l'effet combiné de ces deux paramètres influe d'une manière négative sur le rendement d'élimination du colorant. Pour les effets quadratiques, le plus important est celui de la concentration (β_{33}).

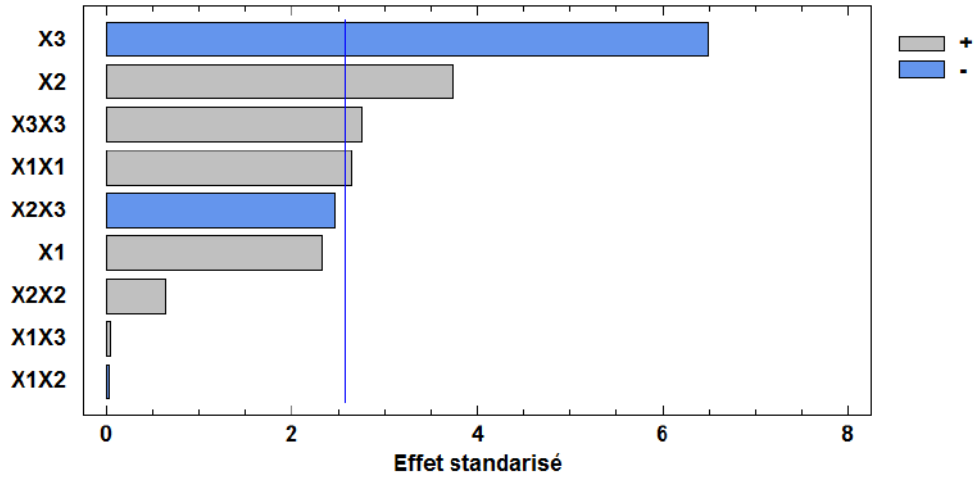

***Figure 38**. Diagramme de Pareto.*

Suite à cette étude statistique, un diagramme de Pareto (Figure 38) représentant les différents effets de manière standardisée, a pu être dressé afin de mettre en évidence les effets les plus significatifs par ordre d'importance pour chaque variable (effets linéaires, interactions entre facteurs et effets quadratiques). La barre transversale représente l'amplitude minimale à partir de laquelle les effets seront considérés comme étant statistiquement significatifs pour la réponse étudiée, considérant un niveau de confiance de 95%. Il peut être remarqué sur ce diagramme que l'effet de la concentration initiale du RC est la variable présentant l'influence la plus importante.

Tableau 17 : *Les coefficients du modèle et leurs effets correspondants*

Variable	Coefficient	Valeur	Effet sur la réponse
	β_0	**19,5**	Rendement au centre
X_1	β_1	**8,77875**	(+) Effet important de X_1 (favorable)
X_2	β_2	**14,1613**	(++) Effet Très important de X_2 (favorable)
X_3	β_3	**- 24,6175**	(- - -) Effet très important de X_3 (défavorable)
X_1X_2	β_{12}	**- 0,165**	(-) Interaction défavorable entre X_1 et X_2
X_1X_3	β_{13}	**0,1975**	(++) Interaction favorable entre X_1 et X_3
X_2X_3	β_{23}	**- 13,1825**	(-) Interaction défavorable entre X_2 et X_3
X_1^2	β_{11}	**14,775**	Interaction favorable quadratique de X_1
X_2^2	β_{22}	**3,505**	Interaction favorable quadratique de X_2
X_3^2	β_{33}	**15,3775**	Interaction favorable quadratique de X_3

II.7.2 Optimisation des variables

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

Les valeurs réelles correspondantes pour une élimination quantitative (R = 100 %) du colorant sont respectivement: 60°C ; 1,09 g/L et 52,25 mg/L.

Des courbes de réponse Figure 39 sont tracées en fixant successivement les trois facteurs à des valeurs centrales selon les équations suivantes, données dans le Tableau 18.

Tableau 18: *Equations des réponses aux centres pour les trois facteurs*

Variable fixée	Equation polynomiale
$X_1 = 0$	$R = 19,5 + 14,1613\ X_2 - 24,6175\ X_3 + 3,505\ X_2^2 - 13,1825\ X_2\ X_3 + 15,3775\ X_3^2$
$X_2 = 0$	$R = 19,5 + 8,77875\ X_1 - 24,6175\ X_3 + 14,775\ X_1^2 + 0,1975\ X_1\ X_3 + 15,3775\ X_3^2$
$X_3 = 0$	$R = 19,5 + 8,77875\ X_1 + 14,1613\ X_2 + 14,775\ X_1^2 - 0,165\ X_1\ X_2 + 3,505\ X_2^2$

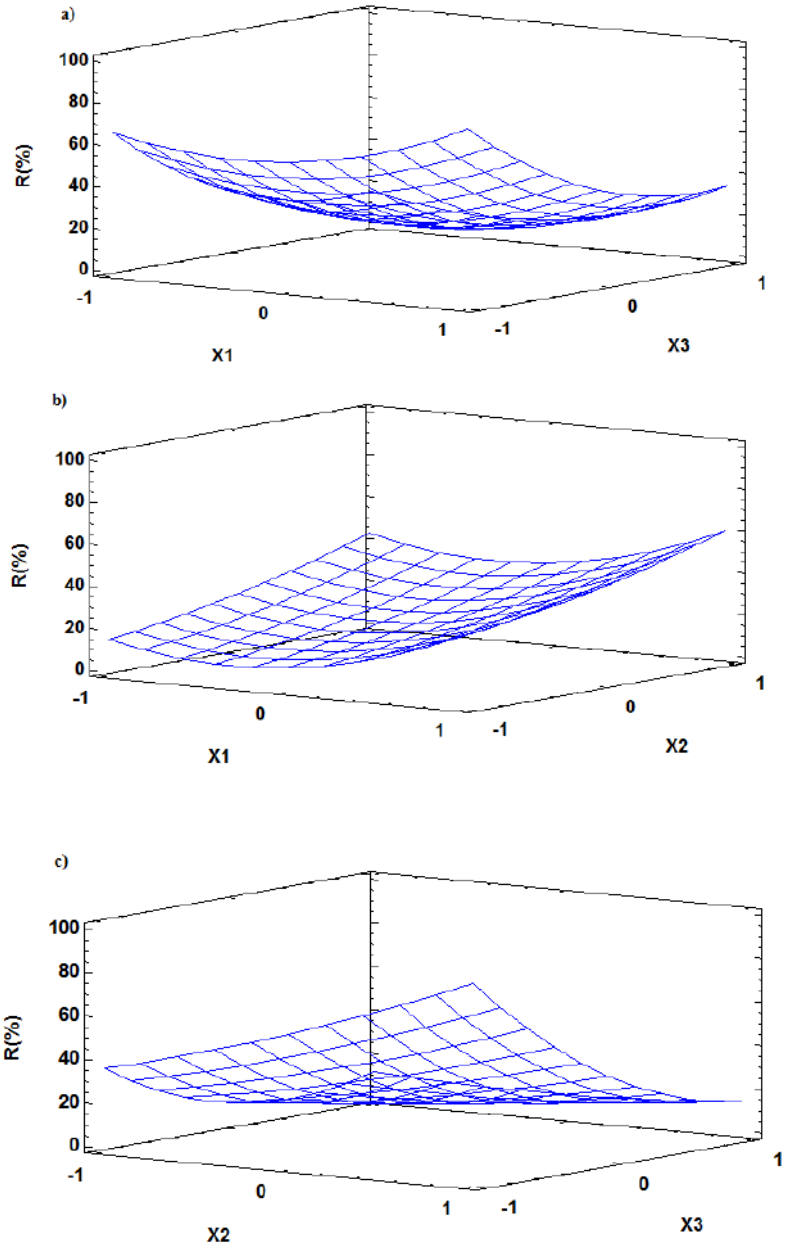

Figure 39: *Surfaces des réponses*
(a) $X_2 = 0$, (b) $X_3 = 0$, (c), $X_1 = 0$

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux usées chargées en colorants avait pour objectif principal le mode de préparation et l'application des échantillons argileux dans l'adsorption d'un colorant anionique (Rouge Congo).

Les résultats obtenue ont montré que :

L'analyse chimique de la bentonite brute et sodée par la fluorescence x, nous permettent de conclure qu'il s'agit d'une bentonite aluminosilicate de type montmorillonite.

La modification organique des échantillons argileux par l'octyltriméthylammonium a différentes pourcentage (25, 50, 100 et 200%) en CEC (B-OTMA25, B-OTMA50, B-OTMA100 et B-OTMA200), est bien confirmé par spectrophotométrie IR.

L'étude de la cinétique d'adsorption du rouge Congo sur les différents matériaux préparés, a montré que le processus d'adsorption est contrôlé par le modèle cinétique du pseudo second ordre. Cette étude a permis aussi de sélectionner le B-OTMA100 comme meilleure adsorbant vis-à-vis du colorant étudié.

L'étude paramétrique et comparative entre la bentonite sodée (B-Na) et la bentonite modifiée (B-OTMA100) a montré que:

- L'efficacité d'adsorption du colorant par le B-OTMA100 augmente d'autant plus que le rapport solide/solution augmente. Le rendement d'élimination du RC par le B-Na et B-OTMA100 varie respectivement entre de 0,88 à 7,5 et entre 21,87 à 91,43 % lorsque le rapport m/v varie de 0,1 à 2 g/L.
- Pour le matériau B-OTMA100 le rendement atteint le maximum (92,01-93,26%) pour des concentrations initiales du RC compris entre 50 et 100 mg/L. Au delà de cette concentration le rendement commence a diminué. Des faibles rendements ont été obtenus le B-Na, le maximum est observé à des concentrations compris entre 50 et 150mg/L (≈7 %).
- L'utilisation de la bentonite modifiée par Aliquat 336 dans l'adsorption du colorant anionique (RC) est largement plus favorable par rapport à la bentonite sodée.

L'étude thermodynamique sur l'élimination du RC par le B-OTMA100 a montré que le processus d'adsorption est endothermique ($\Delta H° > 0$).

L'application des formes linéarisées des lois de Freundlich et Langmuir a permis de vérifier que le modèle de Langmuir et le plus adéquat pour modéliser les isothermes d'adsorption dans le domaine des concentrations étudié.

Les paramètres qui influent sur l'adsorption ont été optimisés par la méthodologie des plans l'expérience selon la conception de Box-Behnken. Les manipulations nous permet de prévoir l'effet des principaux paramètres (réelle, codé) étudiés à savoir : la température (T, X_1), le rapport solide/solution (m/v, X_2) et la concentration initiale du colorant (C_0, X_3).

La comparaison entre les données expérimentales et celles prédites par le modèle a montré que toutes les valeurs sont en bon accord avec un bon coefficient de détermination (R^2 =0,941).

Les paramètres étudiés exercent également les interactions binaires négatives entre la température et le rapport m/v (X_1X_2) et entre le rapport m/v et la concentration initiale du RC (X_2X_3) qui défavorisent l'élimination du colorant. Par contre l'interaction binaire entre la température et la concentration (X_1X_3) a un effet positif sur le procédé d'adsorption.

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

$$\mathbf{R = 19,5 + 8,77875\ X_1 + 14,1613\ X_2 - 24,6175\ X_3 + 14,775\ X_1^2 - 0,165\ X_1\ X_2 + 0,1975\ X_1\ X_3 + 3,505\ X_2^2 - 13,1825\ X_2\ X_3 + 15,3775\ X_3^2}$$

Le modèle quadratique nous a permis de prévoir une élimination quantitative du colorant (R =100%) avec des valeurs réelles qui sont : T = 60 ; m/v = 1,09 ; C_0 = 52,25 mg/L.

REFERENCES

[1] Ben Mansour H., R. Mosrati , D. Corr oler , D. Bariller , K. Ghedira , D. Bariller et L. Che kir- Ghedira, *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495, (2009a).

[2] Mitchell. M; Ernst. W.R; Lightsey. G.R, Adsorption of textile dyes by activated carbon produced from agricultural, municipal and industrial wastes, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 191, 307 – 311 (1978).

[3] Derafa garmia; Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : Application à l'adsorption des colorants cationiques. UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1-2014

[4] S. Caillere,S. Henin. Minéralogie des argiles, Masson et Cie (1963).

[5] G. Millot. Géologie des argiles, Tome1, Masson(1954).

[6] G. M. Hernandez, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. (2002).

[7] Messersmith P.B., Giannelis E.P., Synthesis and barrier properties of poly (e-caprolactone) -layered silicate nanocomposites .J.Polym.Sci.Part A,33, 1047–1057 (1995).

[8] Plumelle.C: Chapitre1 (version 8/10/02) CNAM Paris -GEOTECHIQUE.

[9] Guven N., Smectites, Rev. Mineral. , 19, 497559 (1988).

[10] Besson. G ; Decarreau. A, Manceau. A, Sanz. J and Suquet. H, Organisation interne du feuillet. *Edité par société française de minéralogie et de cristallographie*, Paris (1990).

[11] Eslinger. E; Peaver. D, Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22, *Soc. Economic paleontologists and mineralogists*, Tulsa, USA (1988).

[12] Bouzid Samia, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, Thèse de doctorat en sciences en chimie, Universite d'Oran Mohamed Boudiaf (2015).

[13] J. Fripiat. Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie 1990.

[14] B. Nabile., Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, mémoire de magister, université de Skikda, (2007).

[15] G.W. Brindly, S. RAY Complexes of Ca- montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Minéral- 49,106-119. (1964).

[16] M. A. El dib et al Removal of soluble aromatic hydrocarbons from drinking waters, Water Res, 12, 1131-1137. (1978).

[17] Stackmeyer M.R. Appl.Clay Sci , 6, 39-57. (1991).

[18] Khenifi A., Bouberka Z.,Bentaleb K., Hamani H ., and Deriche Z chem.Eng.J.146, 345- 354 (2009),

[19] R. Grim, F. Bradley, G.L. Carckz, F. Krist, 97, 216. (1953).

[20] M. K. Sang, J.B. Dixon, Appl. Clays Sci., 18, 111-122. (2001).

[21] S.A. Boyd, G. Shng, B.J. Treppen, Environ. Sci. Technol., 35, 4227-4234. (2001).

[22] Manjot Toor, Bo Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, Chemical Engineering Journal 187 79– 88. (2012)

[23] J. Lebek, W. Wardyslaw, Cell. Chem. Technol., 30, 213-221. (1996).

[24] Y.S. Choi, J.H. Cho, Environ. Technol., 17, 1169-1180. (1996).

[25] A. Safa OZcan, Serife Tetik, Adnan, Ozcan, Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solutions onto Sepiolite, Separation Science ans Technologie, 39, 301-320. (2005).

[26] Ozcan A., Omeroglu C., Erdogan Y., Ozcan AS., Modification of bentonite with a cationic surfactant: An adsorption study of textile dye Reactive Blue 19. Journa of Hazardous Materials, 140, 173-179. (2006)

[27] Bouberka Zohra, Khenifi Aicha, Sekrane Fatima, Benttahar Nourredine, Derriche Zoubir, Adsorption of Direct Red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide Chemical Engineering Journal,136, 295-305. (2008).

[28] M. Rajasimman, R. Sangeetha, P. Karthik, Statistical optimization of process parameters for the extraction of chromium(VI) from pharmaceutical wastewater by emulsion liquid membrane, Chem. Eng. J., 150, 275-279. (2009).

[29] J. Buffle, N. Parthasarathy, N.K. Djane, L. Mathiasson, In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation, Buffle J., Horvai G., Editors. John Wiley & Sons Ltd, Chichester., 407-493. (2000).

[30] N. K. Djane, K. Ndung'u, C. Johnson, H. Sartz, T. Tornstrom, L. Mathiasson, Chromium speciation in naturel waters using serially connected supported liquid membranes, Talanta , 48 , 1121-1132. (1999).

[31] S.M. Reed, J. E.Hutchison, Green chemistry in the organic teaching laboratory: an environmentally benign synthesis of adipic acid, Journal of Chemical Education, 77, 1627-1629. (2000).

[32] A. J. Pezhathinal, K. Rocke, L. Susanto et al., Colorful chemical demonstrations on the extraction of anionic species fromwater into ether mediated by

tricaprylylmethylammonium chloride (Aliquat 336), a liquid-liquid phase-transfer agent, Journal of Chemical Education, 83, 1161-1166. (2006).

[33] Y. Yi-Jun, S. Guan-Yong, M. H. W. Lam, P. K. S. Lam, and Y. Hong-Xia, Cloud point extraction of bisphenol a from water utilizing cationic surfactant aliquat 336, Fenxi Huaxue/Chinese Journal of Analytical Chemistry, 37, 1717-1721. (2009).

[34] Zollinger, H., Color Chemistry: Syntheses, Properties and Application of Organic Dyes and Pigments. VCH Publishers, New York, pp. 1-6, 92-100. (2003).

[35] Hunguer, K. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Ed. Wiley-VC, Cambridge, pp. 1-6. (2003).

[36] Donze, J.J., Colorants textiles, Techniques de l'ingénieur, vol. K2, n°K350, Paris. (1988).

[37] Pearce, C.I., Lloyd, J.R., Guthrie, J.T., 2003. The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review. Dyes Pigments, 58, 179-196. (2003).

[38] McMullan, G., Meehan, C., Conneely, A., Kirby, N., Robinson, T., Nigam, P., Banat, I.M., Marchant, R., Smyth, W.F., Microbial decolourisation and degradation of textile dyes. Appl. Microbiol. Biotechnol, 56, 81-87. (2001).

[39] Myebeck, J., Les colorants, Presse universitaire de France, Paris, pp. 56-102,110. (1963).

[40] Mioque, M., Combert Farnoux, C., Moskowitz, H., Abrégé de chimie organique, tome 2, Ed. Masson, Paris, pp. 206-208. (1990).

[41] Guillemonat, A., Traynard, C.J., 1970. Chimie organique, tome 2, Ed. Armond Colin, Paris, pp. 161-166 (1970).

[42] Flandrin-Bletty, M., Technologie et chimie des textiles, Ed. Cépaduès, pp.182-186. (1991).

[43] Perrin, R., Scharff, J.P., Chimie Industrielle, Ed. Dunod, Paris, pp. 661- 678. (1999).

[44] Dos Santos, A.B., Cervantes, F. J., Van Lier, J.B., Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology. Bioresource Technology, 98, 2369-2385. (2007).

[45] M. R. Hedyatulah , Colorants Synthétiques , presse université de France ,1976.

[46] INRS., Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4éme trimestre. (2004).

[47] J. J. Donze, Chimie de colorants, Source : pour savoir plus, code .k350.pages 1-7. (2009).

[48] Zollinger H Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publishers Inc., New York, NY, USA. . (1987).

[49] Galind o C. *Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H2O2*. Thèse de doctorat, n° 98 MULH 0520, Université de Mulhouse, France. (1998).

[50] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira et Ridha Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement », Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science24, 209-238, (2011).

[51] Venkat s, Vijay Babu p v., Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (Eucalyptus globulus) saw dust, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers , Vol 44 , p81–88. (2013).

[52] Yuseuf R.O. ET J.A. Sonibare Characterization of textile industries effluents in Kaduna, Nigeria and pollution implications. Global Nest Int. J., 6, 212-221. (2004).

[53] Kaushik G., M. Gopal ET I.S. Thakur Evaluation of performance and community dynamics of azo dye (3'-MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization. Mech. Ageing Develop. 46, 159-174. (2010).

[54] MANAHAN S.E Environmental chemistry. Lewis publishing, 6e édition, Atlanta, GA, USA. (1994).

[55] Pagga, U. et D. Brown The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 15, 479-491. (1986).

[56] Mills C., R.J. Bull et K.P. Cantor Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladie Chron. Canada, 19, 3. (1998).

[57] Rehn L. Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klin Chir., 50, 588. (1895).

[58] Brown M.A. et S.C. Devito Predicting azo dye toxicity. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 12, 405-414. (1993).

[59] Brown M.A. et S.C. Devit o (1993). Predicting azo dye toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 12, 405-414.

[60] Rafii F., J.D. Hall et C.E. Cernigalia Mutagenicity of azo dyes used in foods, drugs and cosmetics before and after reduction by *Clostridium* species from the human intestinal tract. *Food Chem. Toxicol.*, 35, 897-901. (1997).

[61] Chen B.Y. Toxicity assessment of aromatic amines to *Pseudomonas luteola*: chemostat pulse technique and doseresponse analysis. *Proc. Biochem*., 41, 1529–1538. (2006).

[62] Golka K., S. Kopps et Z.W. Myslak Carcinogenicity of azo colorants: influence of solubility and bioavaibility. Toxicol. Lett., 151, 203-210. (2004).

[63] Alves de Lima R.O., A.P. Bazo, D.M. Favero Salvadori, C.M. Rech, d. De Palma Oliveira et G. de A. Umbuzeiro Mutagenic and carcinogenic potential of a textile azo dye

processing plant effluent that impacts a drinking water source. Mutation Res., 626, 53-60. (2007).

[64] Yahagi Y., M. Degawa, Y. Seino, T. Matsushima, M. Nagao, T. Sugimura et Y. Hashimoto Mutagenicity of mutagenic azo dyes and their derivatives. Cancer Lett., 1, 91-96. (1975).

[65] Quillardet P. et M. Hofnung The SOS chromotest: a review. *Mutation Res./Rev. Gen. Toxicol.*, 297, 235-279. (1993).

[66] Ben Mansour H., R. Mosrati, D. Corroler, K. Ghedira, D. Bariller et L. Chekir-Ghedira Acid violet 7 and its biodegradation products induce chromosome aberration, lipid peroxidation and cholinesterase inhibition in mouse bone morrow. Environ. Sci. Pollut. Res., 17, 1371-1778. (2010).

[67] M. F. Attallah & I. M. Ahmed & Mostafa M. Hamed, Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent, Environ Sci Pollut Res 20:1106–1116. (2013).

[68] R. Martchenko. Chimie Physique et colloïdale, Edition Ecole Supérieure de Masson.

[69] T. Vermulin et M. D. LEVARI., Adsorption and Ion Exchange, In Perry's Chemical Engineers' Hand Book: Section 16. 6ème Editions, New York, Mc Graw. HI 11, (1984).

[70] D. M. Ruthven., Principal of adsorption and adsorption process, New York, J.Wiley, (1984).

[71] S. Chittour, Chimie Physique des Phénomènes de surface, OPU, Alger (1976).

[72] O. Abid ., Adsorption par le charbon actif de micropolluants organiques en solutions aqueuses ,Thèse Institut National polytechnique de Toulouse (1987).

[73] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, J. Am. Chem. Soc. 38, 2221–2295. (1916).

[74] Divincenzo J.P. S.K. Dentel, J. Environ. Qual.1193-1202.25. (1996).

[75] Sharma Y.C., Weng C.H., Removal of chromium (VI) from water and wastewater by using riverbed sand: Kinetic and equilibrium studies.Journal of Hazardous Materials 142, 449–454 (2007).

[76] Sandrine KARAM; Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt;(2004)

[77] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, Dunod, Paris, France (2001).

[78] R.L .Mason, Statistical design and analysis of experiments, Wiley, New Jersy (2003)

[79] B. Govaerts, L. Simar, Planification expérimentale, Eli Lilly, Mont Saint Guibert, Belgique (1996).

[80] M. Feinberg, Optimisation de la réponse, La validation des méthodes d'analyse – Une approche chimiométrique de l'assurance qualité du laboratoire, Masson, Paris,France (1996).

[81] S. Nosrati,N.S. Jayakumar, M.A. Hashim, Extraction performance of chromium (VI) with emulsion liquid membrane by Cyanex 923 as carrier using response surface methodology, Desalination 266 ,286–290. (2011).

[82] Amirouche Leila, Etude du pouvoir de sorption du cuivre(II), du zinc(II) et des polyphénols par bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou,(2011).

[83] Sekkoum K, Rahali Z. Modification de la bentonite par l'hexadecyltrimethylammonium application à l'adsorption du rouge Congo mémoire master l'université de Dr.tahar moulay (2016).

[84] A**.** Bendjama, Etude des bentonites Algériennes, Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).

[85] Benamar Makhoukhi, Mohamed Djab, Mohamed Amine Didi, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering 3, 1384–1392. (2015).

[86] Ozcan A., Oncu E.M., Ozcan A.S., Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto DEDMAsepiolite. J. Hazard.Mater.129, 244–252 (2006).

[87] H. Chen · J. Zhao, Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgite, Adsorption 15: 381–389. (2009) .

[88] M. F. Attallah, I. M. Ahmed, Mostafa M. Hamed, Treatment of industrial wastewater containing Congo Red and Naphthol Green B using low-cost adsorbent, Environ Sci Pollut Res 20:1106–1116. (2013).

[89] Shaogang Liu, Yuqiu Ding, Pengfei Li, Kaisheng Diao, Xuecai Tan, Fuhou Lei, Yanhui Zhan, Qiangming Li, Bin Huang, Zaiyin Huang, Adsorption of the anionic dye Congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide, Chemical Engineering Journal 248 ,135–144. (2014).

[90] Sagar Pal, Abhay Shankar Patra, Soumitra Ghorai, Amit Kumar Sarkar, Vivekananda Mahato, Supriyo Sarkar, R.P. Singh, Efficient and rapid adsorption characteristics of templating modified guar gum and silica nanocomposite toward removal of toxic reactive blue and Congo red dyes, Bioresource Technology 191 ,291–299. (2015).

[91] Sara Dawood, Tushar Kanti Sen, Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design, water research 46 ,1933- 1946. (2012).

[92] K. Rasool • D. S. Lee, Characteristics, kinetics and thermodynamics of Congo Red biosorption by activated sulfidogenic sludge from an aqueous solution, Int. J. Environ. Sci. Technol. 12:571–580. (2015).

[93] M. Laabd, H. Ait Ahsaine*, A. El Jaouhari, B. Bakiz, M. Bazzaoui, M. Ezahri, A. Albourine, A. Benlhachemi Congo red removal by PANi/Bi2WO6 nanocomposites: Kinetic, equilibrium and thermodynamic studies, Journal of Environmental Chemical Engineering, 4,3096–3105, (2016).

ملخص:
في هذا العمل تم تركيب عينات من البنتونيت العضوي(OTMA-B) إنطلاقا من البنتونيت الصودي(Na-B). المادة الأولية تم تعديلها بإستعمال أيون ثلاثي أكتيل ميثيل أمونيوم($OTMA^+$) بكميات مختلفة تناسب 25، 50، 100 و200% من قيمة CEC(قدرة تبادل الكاتيون).
تم التحقق من وجود جزئ عضوي في البنتونيت المعدّل بواسطة مطيافية الأشعة تحت الحمراء . أجريت تجارب دفعية لنمدجة وإزالة صبغة آزو (أحمر الكونغو) في محلول مائي. ثم الابلاغ عن تأثير عوامل العملية مثل زمن التماس، تركيز الصبغة ، كمية المادة المازة ودرجة الحرارة. يتوافق النموذج الحركي الزائف من الدرجة الثانية بشكل جيّد مع النتائج التجريبية.
أثبتت نمذجة قوانين Freundlich وLangmuir أن النموذج الأنسب هو Langmuir مع قدرة امتزاز قصوى تصل الى 105ملغ من الصبغة لكل غرام من البنتونبت العضوي. كما تم فحص عملية تحسين الامتزاز من خلال منهجية التصاميم التجريبية ، وفقا لمصفوفة Box Behnken.
الكلمات المفتاحية : بنتونيت عضوي ، ثلاثي أكتيل مثيل أمونيوم ، إمتزاز ، أحمر الكونغو ، الحركية، التصاميم التجريبية.

Résumé

Dans ce travail, des organo-bentonites (B-OTMA) ont été synthétisés à partir de la bentonite sodée (B-Na). Le matériau de départ a été modifié en utilisant l'ion trioctylméthylammonium ($OTMA^+$) à des quantités différentes correspondant à 25,50, 100 et 200 % de la valeur de CEC (capacité d'échange cationique). La présence de molécule organique dans la bentonite modifiée est vérifiée par analyse spectroscopie infrarouge. Des expériences en batch ont été réalisées afin de modéliser et d'optimiser l'élimination d'un colorant azoïque (rouge Congo) en solution aqueuse. L'effet des paramètres du procédé tels que: temps de contact, concentration d'adsorbat, dose d'adsorbant et température sont rapportés. Le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre s'accorde très bien avec les résultats expérimentaux. L'étude paramétrique comparative entre le B-OTMA100 et le B-Na a prouvé que la bentonite modifiée a une meilleure efficacité d'adsorption que la bentonite sodique. La modélisation des lois de Freundlich et Langmuir a montré que le modèle le plus adéquat est celui de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 105mg de colorant par g d'organobentonite. L'optimisation du procédé d'adsorption par la méthodologie des plans d'expériences selon la matrice de Box Behnken a été aussi examinée.

***Mots-Clés** : Organo-bentonite, trioctylméthylammonium, Adsorption, rouge Congo, Cinétique, Plan d'expérience.*

Abstract

In this work, organo-bentonites (OTMA-B) were synthesized from sodium bentonite (Na-B). The starting material was modified using the trioctylmethylammonium ion ($OTMA^+$) in the amounts corresponding to 25, 50, 100 and 200 % of the CEC (cation exchange capacity) value. The presence of organic molecule in modified bentonite was verified by infrared spectroscopy. Batch experiments were carried out in order to model and optimize the removal of azo dye (Congo red) from aqueous solution. The effect of the process parameters such as: contact time, adsorbate concentration, adsorbent dose, and temperature are reported. The pseudo-second-order kinetic model agrees very well with the experimental results. The comparative parametric study between OTMA-B and Na-B has shown that modified bentonite has better adsorption efficiency than sodium bentonite. The modeling of Freundlich and Langmuir laws proved that the most suitable model is that of Langmuir with a adsorption capacity of 105 mg of dye per g of organobentonite. The Adsorption process optimisation by the experimental designs methodology, according to the Box Behnken matrix was also examined.

***Keywords:** Organo-bentonite, trioctylmethylammonium, Adsorption, Congo red, Kinetic, experimental designs*