

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA - Béjaïa –



Faculté des Sciences Exactes  
Département de Chimie

### Mémoire de Master

Présenté par :

**M<sup>elle</sup> MESSAOUDENE Hakima**  
**et**  
**M<sup>elle</sup> TERKI Souad**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Option : Analyse*

**Thème :**

**Adsorption du NET sur une argile acidifiée dans un réacteur batch :**  
**Equilibres, cinétique et optimisation par les plans d'expériences**

**Soutenu le : 24/ 06 / 2014**

**Devant le jury composé de :**

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
ZIDANE	Youcef	Chimie	Président
BENKHODJA	Zahra	Chimie	Examinatrice
AIT BRAHAM	Leila	Chimie	Examinatrice
HAMAIDI	Nassima	Génie des procédés	Examinatrice
ALIANE	Khellaf	Ingénieur R. D Cevital	Membre invité
BOUROUINA	Mustapha	Chimie	Encadreur

**2013-2014**

# Remerciements

*Avons tous, nous remercions Dieu qui nous a donné la force et la patience pour accomplir ce travail.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à **Mr M.BOUROUINA** pour avoir accepté de nous encadrer nous le remercions vivement pour son précieux conseil, sa disponibilité et son aide durant toute la période du travail.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.*



*Hakima et Souad.*



## *Dédicaces*

*J'ai le plaisir de dédier ce travail :*

*Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.*

*Pour mon cher frère Abed Nour, et mes chères sœurs Hafida, Sabrina, Souhila, Habiba, Wissem, Zina et Lina que le bon dieu vous protège.*

*A ma chère grand-mère que le bon dieu la protège.*

*A mes deux chères amies Sabrina et Lamia*

*A ma chère binôme Souad,*

*A toute ma famille,*

*A tous ceux qui me sont proches et chers,*

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables*

*Hakima.*

## *Dédicaces*

*J'ai le plaisir de dédier ce travail :*

*Aux deux êtres les plus chers au monde, ma mère et mon père, pour tout votre amour, votre soutien et votre stimulante fierté.*

*Les mots sont faibles pour exprimer la force de mes sentiments et la reconnaissance que je vous porte.*

*Pour mes chères frères MOURAD, HAMZA, MOUSSA, ADEL, YOUNES, FERHAT que le dieu vous protège.*

*✚ A mes chères amies Warda, Katia, Sabrina, Dehia, Fahima et a mon binôme hakima.*

*A toute ma famille TERKI*

*A tous ceux qui me sont proches et chers,*

*Merci également à tous ceux qui ont, un jour ou l'autre, m'ont offert leurs amitiés et des moments inoubliables*

*SOUAD.*

# Sommaire

## Sommaire

Liste des abréviations

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction ..... 1

### Chapitre I : Généralités sur l'adsorption

I-1 Généralités sur l'adsorption .....	3
I-2 Les types d'adsorption .....	3
I-2-1 Adsorption chimique ou chimisorption .....	3
I-2-2 Adsorption physique ou physisorption .....	4
I-3 Le mécanisme d'adsorption .....	5
I-4 Les facteurs influents sur l'adsorption .....	5
I-4-1 La nature de l'adsorbant .....	6
I-4-2 La nature de l'adsorbât .....	6
I-4-3 Les conditions opératoires .....	6
I-5 Les isothermes d'adsorption .....	6
I-5-1 Classification des isothermes .....	7
I-6 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption .....	8
I-6-1 Modèle de Langmuir .....	8
I-6-2 Modèle de Freundlich .....	10
I-6-3 Modèle de Tempkin .....	11
I-6-4 Modèle de Firtz-Suchlunder .....	11
I-6-5 Modèle de Radke-Prausnitz .....	12
I-6-6 Modèle de Toth .....	12

I-6-7 Modèle de Dubnin-Radushkevich .....	13
I-7 Cinétique d'adsorption .....	13
I-7-1 Modèles basés sur la réaction.....	14
I-7-1-1 Modèle de pseudo-premier ordre .....	14
I-7-1-2 Modèle du pseudo-second-ordre.....	15
I-7-2 Modèles basés sur la diffusion.....	15
I-7-2-1Modèle de diffusion externe .....	15
I-7-2-2Modèle de diffusion intra-particulaire .....	15
I-8 Etude thermodynamique.....	16

## Chapitre II : Les colorants

II-1 Introduction .....	18
II-2 Définition .....	18
II-3 Classification des colorants.....	18
II-3-1 La classification chimique .....	18
1. Les colorants azoïques .....	19
2. Les colorants triphénylméthanes .....	19
3. Les colorants anthraquinoniques .....	20
4. Les colorants xanthènes .....	20
5. Les colorants indigoides.....	21
II-3-2 Classification selon la méthode d'application .....	21
1 Les colorants acides ou anioniques .....	21
2. Les colorants basiques ou cationiques .....	21
3. Les colorants de cuve .....	22
4. Les colorants réactifs.....	22
5. Les colorants directs.....	22

6. Les colorants à mordant .....	22
7. Les colorants dispersés .....	22
II-4 Utilisation des colorants : .....	22
II-5 Toxicité des colorants .....	23
II-6 Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées.....	23
II-6-1 Le traitement chimique .....	24
II-6-2 Traitement physique.....	24
II-6-3 Le traitement biologique .....	24

### Chapitre III : Les adsorbants

III-1 Caractéristiques des adsorbants .....	25
III-2 Charbon actif.....	26
III-3 Adsorbants alternatifs .....	27
III-3-1 Les Adsorbants Alternatifs bon marché .....	27
1- Déchets agricoles solides.....	27
2- Déchets ou sous-produits industriels .....	27
III-3-2 Matériaux naturels .....	28
III-3-2-1 Biologiques .....	28
a- La tourbe .....	28
b- La chitine et le chitosane .....	28
III-3-2-2 Minéraux .....	28
a- Alumine et Bauxite .....	28
b- Gel de silice .....	29
c- Zéolithes.....	29
d- Argile .....	29
III-4 Les argiles .....	29



III-5 La Structure des minéraux argileux .....	30
III-5 1 La couche octaédrique .....	30
III-5-2 La couche tétraédrique .....	30
III-6 Classification des argiles .....	31
III-6-1 Minéraux de type 1 : 1(ou T-O) .....	31
III-6-2 Minéraux de type 2 : 1(ou T-O-T) .....	31
III-6-3 Minéraux de type 2 : 1 : 1(ou T-O-T-O) .....	31
III-7 Propriétés des argiles .....	31
III-7-1 Charge des surfaces argileuses .....	31
III-7-2 Capacité d'échange ionique .....	32
III-7-3 Surface spécifique .....	32
III-7-4 Phénomène de gonflement .....	32
III-8 Activation des argiles .....	33

## Chapitre IV Les plans d'expériences

IV-1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences .....	34
IV-2 Terminologie .....	34
IV-3 Surfaces de réponse .....	35
IV-4 Modélisation .....	36
IV-4-1 Analyse de régression sous forme matricielle .....	36
IV-4-2 Coordonnées centrées réduites .....	38
IV-5 Types des plans d'expériences .....	39
V-5-1 Plans factoriels complets à deux niveaux .....	39
IV-5-2 Détermination de l'équation du modèle .....	40
IV-6 Test de modèle (analyse de régression) .....	42
IV-6-1 Test de signification des coefficients (test de STUDENT) .....	42

a-Dans le cas où chaque essai est répété m fois .....	42
b-Dans le cas ou l'essai au centre est répété $n_0$ fois .....	43
IV-6-2 Validation de modèle (test de FICHER) .....	43
a-Recherche de biais .....	43
b-validation de l'équation de régression .....	44
IV-6-3 Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple) .....	44
IV-7 Avantage et inconvénient .....	45
IV-8 Plans composites centrés .....	45
IV-8-1 Modèle mathématique postulé .....	46
IV-8-2 Matrice des essais .....	46
IV-8-3 Critères d'optimalité .....	47
a- plan isovariant par rotation .....	47
b- plan presque orthogonal .....	47
IV-9- Optimisation .....	48
IV-9-1-Définition .....	48
IV-9-2- Tracé des isoréponses .....	49

## Chapitre V : Matériels et méthodes

V-1 Matériels et méthodes .....	50
V-1-1 Matériel utilisés .....	50
V-1-2 Produits chimiques .....	50
V-2 Méthodes de dosage .....	51
V-2-1 Spectrophotomètre UV-VIS .....	51
V-3 Protocole expérimental .....	52
V-3-1 Préparation des solutions étalons .....	52
V-3-2 Calcul de la quantité adsorbée ( $q_t$ ).....	52
V-3-3 Détermination du taux d'élimination du colorant .....	53

V-3 Méthode statistique (plan d'expérience) .....	53
V-3-1 Choix des facteurs .....	54

## Chapitre VI : Résultats et discussions

VI-1. Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de colorant .....	56
VI-1-1. L'influence de temps de contact et de la concentration initiale du NET.....	56
VI-1-2. Influence du pH : .....	57
VI-1-3. Effet de la vitesse d'agitation: .....	59
VI-1-4. Influence de la masse d'adsorbants .....	60
VI-1-5. Influence de la température .....	61
VI-2. Isotherme d'adsorption .....	62
VI-2-1. Type d'isotherme.....	62
VI-2-2. Modélisation des isothermes d'adsorption .....	63
VI-3. Calcul des paramètres thermodynamique.....	65
VI-4. Les modèles cinétiques .....	66
VI-4-1. Cinétique de premier ordre .....	66
VI-4-2. Cinétique pseudo-second ordre .....	66
VI-4-3. La diffusion intra-particulaire .....	67

## Chapitre VII: Calcul du plan d'expérience

VII-1 Modélisation par la méthode des plans d'expérience.....	69
VII-2 Modélisation .....	69
VII-2-1- Programmation des essais .....	69

VII-2-2. Expérimentation .....	70
VII-3 Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse $q_e$ .....	71
VII-4 Analyse des Variances pour $q_e$ .....	72
VII-5 Optimisation .....	74
Conclusion.....	76
Bibliographie	
Annexe	

# *Liste des abréviations*

## ➤ SYMBOLES LATINS

A	Facteur d'Arrhenius
Abs	Absorbance
B <sub>D-R</sub>	Constante de Dubnin-Radushkevich
B <sub>T</sub>	Constante de Tempkin
C <sub>0</sub>	Concentration initial du colorant (mg/L)
C <sub>e</sub>	Concentration équivalente (mg/L)
C <sub>t</sub>	Concentration du colorant à l'instant t (mg/g)
dp	Diamètre de la particule (nm)
E	Energie d'adsorption (J.mol <sup>-1</sup> )
E <sub>a</sub>	Energie d'activation (J.mol <sup>-1</sup> )
K <sub>1</sub>	Constante de vitesse du modèle de 1 <sup>er</sup> ordre (min <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub>	Constante de vitesse du modèle de 2 <sup>eme</sup> ordre (min <sup>-1</sup> )
K <sub>d</sub>	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (min <sup>-1</sup> )
K <sub>F</sub>	Constante de Freundlich (mg <sup>1-(1/n)</sup> l <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )
K <sub>L</sub>	Constante de Langmuir (L/g)
K <sub>T</sub> :	Constante de Temkin(L.mg <sup>-1</sup> )
m	Masse d'adsorbant (g)
n <sub>f</sub>	Coefficient de Freundlich
q <sub>e</sub>	Quantité du colorant adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q <sub>max</sub>	Quantité maximale du colorant adsorbée (mg/g)
q <sub>s</sub>	Constante de Dubnin-Radushkevich
q <sub>t</sub>	Quantité du colorant adsorbée à l'instant t (mg/g)
R	Constante des gaz parfaits (J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )

$R^2$	Coefficient de corrélation
$R_L$	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre
$t$	Temps (min)
$t^{0.5}$	Temps de demi-adsorption
taux%	Taux d'élimination du colorant
$T$	Température (C°)
$V$	Volume (L)
$X_j$	Variable Centrée réduite
$X$	Matrice de régression
$X^{-1}$	Inverse de la matrice $X$
$X^t$	Transposée de la matrice $X$
$\hat{y}$	Équation de régression
$\bar{y}_0$	Moyenne des valeurs des essais au centre
$y_{0i}$	Valeur de ieme essai au centre
$Y$	Vecteur des réponses expérimentales
$\hat{Y}$	Vecteur des réponses prédites
$\hat{y}^t$	Transposé de $\hat{Y}$
$Z$	Valeur d'un paramètre dans l'intervalle choisi en unité courante
$Z_j^0$	Valeur centrale de l'intervalle en unité courante
$Z_{jmax}$	Valeur en unité courante correspondant à la borne supérieure du facteur $j$
$Z_{jmin}$	Valeur en unité courante correspondant à la borne inférieure du facteur $j$

➤ **SYMBOLES GRECS**

$\Delta H$	Enthalpie (J. mol <sup>-1</sup> )
$\Delta G$	Energie libre (J. mol <sup>-1</sup> )
$\Delta S$	Entropie (J. mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
$\Delta q$	écart type linéarisée

$\varepsilon$       Constante de Polanyi  
 $\lambda$       Longueur d'onde (nm)

➤ **ABRÉVIATIONS**

DCO      Demande Chimique en Oxygène

ARE      Average Relative Error

BET      Brunauer, Emmet et Teller

NET      Noir Eriochrome T

CEC      Capacité d'Echange Cationique

IUPAC    International Union of Pure and Applied Chemistry

O      Octaédrique

T      Tétraédrique

USB      Unités Structurales de Base

UV-Vis    Ultraviolet-Visible

**Chapitre I : Généralités sur l'adsorption**

<b>Tableau I-1</b> : Comparaison entre la physisorption et la chimisorption.....	3
--	---

**Chapitre II : Les colorants**

<b>Tableau II-1</b> : Principaux chromophores et auxochromes.....	18
---	----

**Chapitre III : Les adsorbants**

<b>Tableau III-1</b> : Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.....	25
---	----

**Chapitre IV Les plans d'expériences**

<b>Tableau IV-1</b> : Matrice de planification des expériences pour un plan à 3 facteurs.....	36
---	----

<b>Tableau IV-2</b> : Matrice de calcul des effets à deux facteurs.....	36
---	----

**Chapitre V : Matériels et Méthodes**

<b>Tableau V-1</b> : Regroupement des facteurs du domaine d'étude.....	54
--	----

<b>Tableau V.2</b> : Matrice des expériences.....	55
---	----

**Chapitre VI : Résultats et discussions**

<b>Tableau VI-1</b> :Représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.....	63
--	----

<b>Tableau VI-2</b> : Les paramètres thermodynamique.....	65
---	----

<b>Tableau VI-3</b> : Les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre.....	66
---	----

<b>Tableau VI- 4</b> : Les valeurs des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre....	67
---	----

<b>Tableau VI-5</b> : Les constantes du modèle diffusion intra particulaire.....	68
--	----

**Chapitre VII Calcul du plan d'expérience**

<b>Tableau VII-1</b> : Matrice des expériences avec facteurs codés, non-codés et la réponse .....	70
---	----

<b>Tableau VII-2</b> : Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse $q_e$ .....	71
---	----

<b>Tableau VII-3</b> : Plan central composite.....	72
--	----



**Chapitre I : Généralités sur l'adsorption**

**Figure I-1** : Le mécanisme d'adsorption.....4  
**Figure I.2** : Les types d'isothermes selon le classement de Giles.....6

**Chapitre II : Les colorants**

**Figure II-1** : La molécule azoïque.....18  
**Figure II-2**: La molécule triphénylméthane.....19  
**Figure II-3**: La molécule anthraquinone.....19  
**Figure II-4**: La molécule xanthène.....19  
**Figure II-5**: Structure de l'indigo.....20

**Chapitre III : Les adsorbants**

**Figure III-1**: Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique.....26  
**Figure III-2**: Couche octaédrique..... 26  
**Figure III-3**:Couche tétraédrique.....27

**Chapitre IV Les plans d'expériences**

**Figure IV-1** : Domaine de variation du facteur.....34  
**Figure IV-2** : Effet d'un facteur.....35  
**Figure IV-3** : L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.....36  
**Figure IV-4** : Plan composite pour l'étude de deux facteurs.....46

**Chapitre V : Matériels et méthodes**

**Figure V-1** : Formule chimique du Noir Eriochrome T.....50  
**Figure IV-2** : Le dispositif expérimental.....52

**Chapitre VI : Résultats et discussions**

**Figure VI-1**. Evolution de la quantité adsorbée de NET par l'argile en fonction de temps de contact.....57  
**Figure VI-2** : Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre.....58  
**Figure VI-3** : Influence du pH sur l'adsorption du NET par l'argile.....59

**Figure VI-4 :** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction du PH à l'équilibre.....59

**Figure VI-5 :** Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de NET sur l'argile.....60

**Figure VI-6:** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation.....61

**Figure VI-7:** Evolution de la masse d'argile en fonction de temps de contact.....61

**Figure VI-8:** Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse d'argile.....62

**Figure VI-9 :** Influence de la température sur l'adsorption du NET par l'argile.....63

**Figure VI-10:** Isotherme d'adsorption du colorant Noir Eriochrome T sur l'argile.....64

**Figure VI-11 :** Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur l'argile avec celle obtenue expérimentalement.....66

**Chapitre VII Calcul du plan d'expérience**

**Figures VII-1 :** les plans de surfaces.....74

# Introduction

### **Introduction :**

Les colorants sont largement utilisés dans des industries telles que le textile, les usines de pâte à papier, du cuir, de la synthèse de colorants, d'impression, de l'agroalimentaire, des matières plastiques, etc. On estime que 10 – 15% de la production mondiale en colorant est directement déversée dans les rivières, les lacs et les mers. Ces produits, en général, synthétiques constitués de noyaux aromatiques sont résistants et pratiquement non-biodégradables. Leur présence dans l'eau provoque une diminution de la DCO et de diffusion de la lumière, conduisant à l'extinction des organismes et des plans aquatiques et peut provoquer des effets cancérigènes et mutagènes. C'est pourquoi, il est très important de les éliminer avant leurs rejets dans la nature.

Parmi les options de traitement disponibles pour l'élimination des polluants dans les eaux usées on compte l'adsorption. C'est la technique la plus appliquée eu regard à son efficacité, sa simplicité et son faible coût. Cependant, son inconvénient majeur reste le prix élevé des adsorbants. Le défi à relever consiste donc à développer des adsorbants efficaces à bas prix de revient.

Pour cette raison, une plus grande attention a été concentrée sur l'utilisation des argiles pour ce qu'elles présentent comme avantages à savoir une disponibilité abondante, des propriétés d'adsorption élevées, une surface spécifique développée et une capacité d'échange ionique élevée.

C'est dans cette optique que s'inscrit notre travail qui consiste en une étude des équilibres d'adsorption d'un colorant synthétique (NET) sur une argile activée suivie d'une optimisation de la capacité d'adsorption par la planification des expériences.

En effet, dans la première partie nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires, à savoir la concentration initial du colorant, pH, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbât et la température, sur le taux d'élimination du colorant Noir Eriochrome T (NET), par une argile. Suivie d'une étude cinétique et thermodynamique.

La deuxième partie est la modélisation du procédé d'adsorption par la méthode des plans d'expériences. Cette méthode demeure un outil économique de toute étude visant à la prévision ou à l'optimisation des performances des procédés industriels car elle permet de réduire le nombre d'expériences nécessaire pour mener à bien une étude donnée.

Ce travail est subdivisé en trois grandes parties :

**Partie I :** on y trouve une synthèse bibliographique, organisée autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique du phénomène d'adsorption. On donne dans le chapitre second un aperçu général sur les colorants accompagné des techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées. , le troisième chapitre rassemble des généralités sur les adsorbants et les argiles en particulier.

Dans le quatrième chapitre nous avons défini la méthode des plans d'expérience, les différents plans d'expériences et les tests de la validité de l'équation de régression.

**Partie II :** Dans cette partie sont présentés les matériels et les réactifs. On y décrit les appareillages et la matrice d'expérience.

**Partie III :** Dans cette partie on y présente les résultats obtenus et leur discussion par rapport à ceux de la littérature.

Ces résultats concernent :

- l'adsorption du colorant Noir Eriochrome T par l'argile;
- la modélisation de l'adsorption du NET par l'argile, par un plan d'expérience  $2^k$  en fonction de trois paramètres : La masse de l'adsorbant (g) ; la concentration initiale de la solution en colorant (mg/l) et la température de la solution (°C).

Enfin, nous terminons, cette étude par une conclusion générale, résumant l'ensemble des données expérimentales obtenues.

# **Chapitre I**

# **Généralités sur l'adsorption**

## I-1-Définition générale de l'adsorption

Le terme adsorption a été utilisé pour la première fois par KEYSER en 1881 pour décrire l'augmentation de la concentration des molécules de gaz sur des surfaces pleines voisines [1].

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide) sont appelées adsorbât, se fixent à la surface d'un solide appelé adsorbant. Les sites où se fixent les molécules d'adsorbât sont appelés sites actifs. L'adsorption est dite physique ou chimique selon la nature des interactions qui lient l'adsorbât à la surface de l'adsorbant [2].

## I-2-Types d'adsorption :

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [3, 4].

### I-2-1- Adsorption chimique ou chimisorption :

La chimisorption est essentiellement irréversible et lente [5]. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée.

Les forces de liaison sont de même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à  $80 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [6]. La désorption est difficile. L'adsorption chimique est monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbât et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce type d'adsorption spécifique n'apparaît le plus souvent qu'à des températures assez élevées et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées [6]. Il ne concerne qu'une très faible fraction de la surface intraparticulaire totale du charbon [5].

**1-2-2- Adsorption physique ou physisorption :**

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation [7].

Elle est généralement réversible et peu spécifique [8]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par le phénomène de la diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption. Celle-ci est faible; elle est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . La désorption peut être totale dans ce cas. En réalité, il est difficile de distinguer entre la chimisorption et la physisorption ; l'adsorption a soit un caractère intermédiaire, soit elle donne lieu à deux types d'adsorption simultanés dans le cas où le matériau est hétérogène.

Le tableau suivant illustre les principales différences qui existent entre l'adsorption physique et chimique.

**Tableau I-1** : comparaison entre la physisorption et la chimisorption. [6]

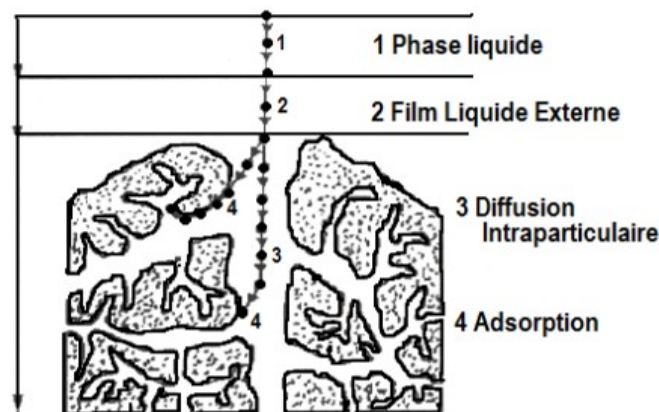
Caractéristiques	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption ( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	<40 $\text{kJ}/\text{mole}$	>40 $\text{kJ}/\text{mole}$
Vitesse du processus	En général rapide	Appréciable
Effet de la température sur la capacité de fixation	diminution de la capacité d'adsorption	Complexe
Réversibilité	Réversible	Réversible et irréversible
Spécificité	Relativement non spécifique	Spécifique
Nature de la chaleur d'adsorption	Exothermique	Exothermique et endothermique
Existence d'énergie d'activation	Rarement	Oui
Ordre de grandeur de $E_a$	Rarement > à quelques $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$	> 20 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Nature de la couche	Mono et multicouches	Monocouche seulement
Transfert d'électrons	Pas de transfert d'électrons, bien qu'une polarisation de l'adsorbât peut se produire	Transfert d'électrons, formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant



### I-3-Mécanisme d'adsorption :

Le mécanisme d'adsorption est d'un intérêt évident compte tenu de l'utilisation de ce procédé dans le traitement des eaux à potabilité et des eaux usées.

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant. Ce processus est décrit par quatre étapes (figure I-1) [9].



**Figure I-1** : Le mécanisme d'adsorption [9]

- Première étape: transfert de matière par diffusion du soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Deuxième étape: transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe des grains.
- Troisième étape: transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs.
- Quatrième étape: Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

### I-4- Principaux facteurs influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés peuvent affecter l'adsorption d'une substance sur un support, desquels nous citons [4] :

**I-4-1- La nature de l'adsorbant :**

- Surface spécifique ;
- La densité et la nature et des groupes fonctionnels superficiels ;
- La distribution de la taille des pores ;
- Le taux de cendre [10].

**I-4-2- La nature de l'adsorbât :**

- Les composants les moins solubles sont adsorbés plus facilement. D'après la règle de Lundeluis : «moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [11].
- Les chaînes ramifiées sont plus facilement adsorbées que les non ramifiées.
- Les formes ioniques sont plus difficilement adsorbées, par contre, les molécules non dissociées seront mieux adsorbées.
- Les molécules contenant des liaisons insaturées sont plus facilement adsorbées que les molécules à liaisons saturées (échange électroniques).
- Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire. De même, moins une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire.
- La nature des groupes fonctionnels influe sur l'adsorption [12,13].

**I-4-3- Les conditions opératoires :**

- La concentration en adsorbât et la quantité d'adsorbant;
- La température de la solution ;
- La présence d'espèces compétitives pour les mêmes sites d'adsorption (cas des mélanges) ;
- Le pH du milieu ;
- Le temps de contact entre adsorbant et adsorbât ;
- Vitesse d'agitation. [14]

**I-5- Les isothermes d'adsorption :**

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes

isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante [15].

### I-5-1- Classification des isothermes d'adsorption :

Giles et Coll (1974) [16] ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide, en quatre types principaux représentés sur la figure suivante :

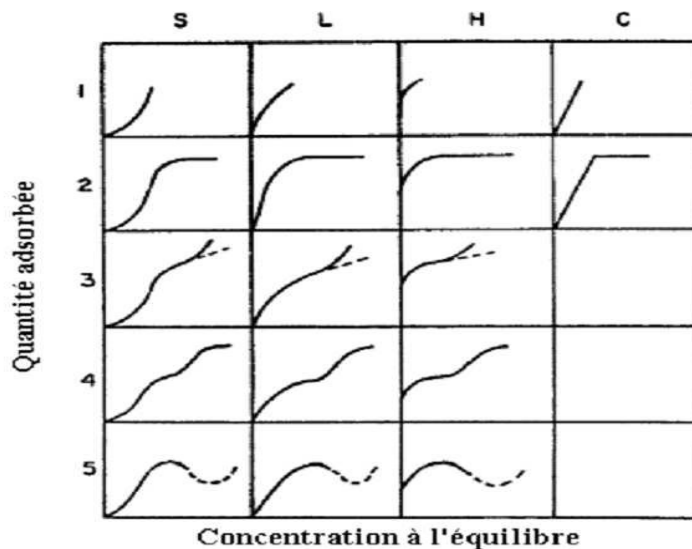


Figure I-2 : les types d'isothermes selon le classement de Giles

#### 1-Les isothermes de type S :

Elles sont obtenues lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption du solvant est appréciable, du fait qu'elle devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif. A cause de l'attraction latérale, les molécules suivantes sont adsorbées facilement, ce qui donne une couche adsorbée dans laquelle les molécules sont adsorbées verticalement. Cet arrangement est favorisé lorsque les molécules de solvant rivalisent avec le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption [16].

#### 2-Les isothermes de type L :

Elles sont dites de Langmuir et sont les plus fréquentes. Elles sont caractérisées par une courbe concave par rapport à l'axe des concentrations ; l'élimination du soluté devient de plus en plus difficile lorsque le degré de recouvrement de la surface de l'adsorbant augmente. Cette isotherme suggère que l'adsorption de la molécule de soluté se fait à plat sur la surface

de l'adsorbant et la compétition entre les molécules du solvant et du soluté, pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [17,18].

### **3-Les isothermes de type H :**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [19].

### **4-Les isotherme de type C :**

Cette classe est caractérisée par l'adsorption des molécules d'un soluté ayant une grande affinité pour un adsorbant. Elle est rencontrée lorsqu'il ya compétition entre le solvant et le soluté pour l'occupation des sites d'adsorption et lorsque l'adsorption concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer dans les pores pour déplacer les molécules de solvant [20].

Dans chaque classe, on rencontre un palier correspondant à la formation d'une couche mono-moléculaire de soluté adsorbé. Une augmentation de l'adsorption au-delà de ce palier peut induire une réorientation des molécules déjà adsorbées pour donner lieu à une couche compacte condensée ou bien à une adsorption en multicouches. Pour certaines isothermes, on obtient un maximum d'adsorption (optimum). Ce phénomène pourrait résulter d'une association du soluté au sein de la solution, de sorte que son affinité pour le solide diminue.

## **I-6- Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption :**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

### **I-6-1 Isotherme de Langmuir :**

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase gazeuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [21].

Les sites d'adsorptions à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;

- chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- l'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation :

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

Avec :

$q_e$  : quantité maximale à l'équilibre de soluté utile pour couvrir la surface d'une couche monomoléculaire (mg/g)

$q_{max}$  : quantité maximale adsorbable (mg/g)

$k_L$  : constante de Langmuir (L.mg<sup>-1</sup>)

$C_e$  : concentration de l'adsorbât en phase liquide à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>)

La linéarisation de l'équation nous donnera l'équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (\text{I-2})$$

La représentation graphique de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  nous donnera une droite de pente

$1/q_{max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_{max}$

La constante de Langmuir  $k_L$ , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbât par rapport à l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante sans dimension appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  défini par Weber et Chakkravorti par la relation suivante [20].

$$R_L = \frac{1}{(1 + k_L C_0)} \quad (\text{I-3})$$

Si :

- $0 < R_L < 1$  indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_L > 1$  l'adsorption défavorable ;
- $R_L = 1$  adsorption linéaire ;

- $R_L = 0$  adsorption irréversible.

### I-6-2- Modèle de Freundlich :

Dans ce modèle, le nombre de sites susceptibles d'adsorber le composé est illimité. Ainsi, contrairement à l'isotherme de Langmuir, l'isotherme de Freundlich ne présente pas de maximum.

L'isotherme de Freundlich est l'une des plus anciennes équations décrivant l'adsorption (1906). Cette isotherme empirique décrit avec satisfaction l'adsorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (\text{I-4})$$

Où :  $K_F$  et  $n$  sont les constantes de Freundlich.

$K_F$  donne une indication grossière sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Lorsque  $K_F$  augmente, la capacité d'adsorption augmente aussi.

L'équation du modèle de Freundlich est souvent utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\text{Log} q_e = \frac{1}{n} \text{Log} C_e + \text{Log} K_F \quad (\text{I-5})$$

La représentation graphique de  $\text{Log} q_e$  en fonction de  $\text{Log} C_e$  permet d'accéder aux constantes  $K_F$  et  $n$ .

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $1/n$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants [22].

- isotherme est linéaire de type C :  $1/n = 1$ ;
- isotherme est convexe de type S :  $1/n > 1$ ;
- isotherme concave de type L :  $1/n < 1$ ;
- isotherme de type H :  $1/n \ll 1$ .

**I-6-3- Modèle de Tempkin :**

Tempkin et Pyzhew (1940) ont proposé un modèle qui tient compte de l'effet indirect des interactions adsorbant/adsorbât dans l'isotherme d'adsorption. En effet, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption de toutes les molécules diminue linéairement avec la couche recouverte [23].

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(KTC_e) \quad (\text{I-6})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e \quad (\text{I-7})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{I-8})$$

Où : R : la constante des gaz parfaits ( $8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ).

T : la température absolue (K).

$K_T$  : constante d'équilibre correspondant à l'énergie de liaison maximale ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

$B_T$  : constante liée à la chaleur d'adsorption.

Ces constantes sont obtenues en traçant la droite  $q_e = f(\ln C_e)$

**I-6-4- Modèle de Fritz-Schlunder :**

Les équations de Langmuir et Freundlich sont développés empiriquement par Fritz et Schlunder [24]. Elle est exprimée par l'équation:

$$q_e = \frac{A C_e^\alpha}{1 + B C_e^\beta} \quad (\text{I-9})$$

Avec,  $q_e$  la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $C_e$  la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l), A, B,  $\alpha$  et  $\beta$  sont les paramètres de Fritz–Schlunder.

**I-6-5- Modèle de Radke-Prausnitz**

Le modèle de Radke–Prausnitz est exprimé par la relation qui suit [25]:

$$q_e = \frac{q_{mRP} K_{RP} C_e}{1 + K_{RP} C_e^{m_{RP}}} \quad (\text{I-10})$$

Avec,  $q_e$  la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$q_{mRP}$  est la capacité maximale d'adsorption de Radke–Prausnitz (mg/g),

$C_e$  la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

$K_{RP}$  et  $m_{RP}$  sont les paramètres de Radke–Prausnitz.

**I-6-6- Modèle de Toth:**

Toth a modifié l'équation de Langmuir pour diminuer l'erreur expérimentale [26]. L'application de son équation est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches similaire à l'isotherme du BET, qui est un type spécial d'isotherme de Langmuir et à une validité très restrictive [26]. L'équation du modèle Toth est représentée par :

$$q_e = \frac{q_{mT} C_e}{\left(\frac{1}{K_T} + C_e^{m_T}\right)^{1/m_T}} \quad (\text{I-11})$$

Avec ;

$q_e$  : la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre (mg/l),

$q_{mT}$  : la capacité maximale d'adsorption de Toth (mg/g),

$K_T$  et  $m_T$  : sont les paramètres de Toth.

Les modèles de Toth, Radke–Prausnitz and Fritz–Schlunder sont réduits au modèle de Langmuir quand les paramètres  $m_T$ ,  $m_{RP}$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  sont égaux à l'unité. Pour une grande concentration en solution du soluté, les modèles de Fritz–Schlunder et Radke–Prausnitz sont réduits au modèle de Freundlich.



**I-6-7- Modèle de Dubnin-Radushkevich**

Le modèle de Dubnin-Radushkevich (1947) est souvent utilisé pour estimer la caractéristique de la porosité (surfaces homogène et hétérogène) et de l'énergie libre apparente d'adsorption [23].

L'équation de Dubnin-Radushkevich (D-R) s'écrit :

$$q_e = q_s \exp(-B_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{I-12})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln q_e = \ln q_s - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{I-13})$$

$\varepsilon$  est la constante de Polanyi et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{I-14})$$

Où :  $q_s$  : la constante de D-R ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

La constante  $B_{D-R}$  donne l'énergie d'adsorption  $E$  et peut être calculée en utilisant le rapport :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (\text{I-15})$$

La courbe  $\ln q_e = f(\varepsilon^2)$  nous permet de déterminer  $q_s$  et  $E$

**I-7- Cinétique d'adsorption :**

En général, la vitesse d'une réaction est une grandeur observable et mesurable à l'échelle macroscopique. Souvent, on cherche à agir sur elle afin de l'augmenter (accélérer le processus) ou la diminuer selon le cas. La cinétique indique de quels facteurs dépend la vitesse et montre comment on peut la contrôler [27].

La cinétique d'adsorption proprement dite n'est pas encore décrite de manière satisfaisante par des équations. Cependant, elle est gouvernée par un certain nombre d'étapes qui sont :

- Diffusion de l'adsorbât à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant (diffusion externe) ;

- Diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant. Ce phénomène se produit suite à l'existence d'un gradient de concentration, c'est en général, l'étape la plus lente et donc l'étape limitante de la cinétique d'adsorption (diffusion intra-granulaire) ;
- Fixation de l'adsorbât sur les sites actifs de l'adsorbant. Cette étape est très rapide [28].

Les modèles cinétiques d'adsorption peuvent être divisés principalement en deux étapes :

### I-7-1- Modèles basées sur la réaction :

#### I-7-1-1- Cinétique du premier ordre :

Lagergren a proposé un modèle cinétique de pseudo-premier ordre exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I-16})$$

Où :  $q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre en mg/g ;

$q_t$  : quantité de soluté adsorbé à un instant t en mg/g ;

$K_1$  : constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

La valeur de  $q_t$  en mg/g à l'instant t est obtenue par la relation suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I-17})$$

V : volume de la solution (L) ;

m : masse de l'adsorbant (g) ;

$C_0$  : concentration initiale de la solution (mg/l).

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour les durées de contact adsorbât-adsorbant

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{I-18})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifiée en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de t. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite obtenue permettent de calculer  $q_e$  théorique et la constante de vitesse du premier ordre ( $K_1$ ) [29].

**I-7-1-2- Cinétique du second ordre :**

La cinétique d'adsorption peut également dans certains cas suivre un modèle de pseudo-second ordre et son équation différentielle s'écrit [29].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I-19})$$

$K_2$  : est la constante de vitesse de second ordre

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps de contact adsorbat-adsorbant, 0 et  $q_t$  pour la quantité adsorbée conduit à :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad (\text{I-20})$$

Dans ce cas, la représentation de  $\frac{1}{q_e - q_t}$  en fonction de t conduit à une droite permettant d'accéder à la constante de vitesse  $K_2$  ainsi qu'à  $q_e$  théorique [30].

**I-7-2 Modèle basé sur la diffusion :****I-7-2-1- Modèle de diffusion externe :**

Lorsque la diffusion externe des espèces est l'étape limitante, les résultats de l'adsorption peuvent être présentés par l'équation suivante [31].

$$\ln \frac{C_t}{C_0} = -K_f \frac{A}{V} t \quad (\text{I-21})$$

Avec :

$K_f$ : Coefficient de diffusion externe ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) ;

$\frac{A}{V}$  : Rapport entre la surface externe d'adsorption et le volume de la solution ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Notons que  $K_f$  est déterminé en traçant  $\ln \frac{C_t}{C_0} = f(t)$ .

**I-7-2-2 Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire :**

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitante dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire peut être explorée en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris [32].

$$q_t = K_{int}\sqrt{t} + c' \quad (\text{I-22})$$

$K_{int}$  : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ) ;

$C'$  : Constante liée à l'épaisseur de la couche limite ( $\text{mg/g}$ ).

La représentation de  $q_t$  en fonction de  $\sqrt{t}$  permet de calculer la constante de vitesse  $K_{int}$  et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

### I-8- Etude thermodynamique :

Cette étude est réalisée dans le but de calculer les paramètres thermodynamiques telles que l'entropie, l'enthalpie libre. Celles-ci nous renseignent sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide ( $\Delta S$ ), sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption ( $\Delta H$ ) et elles permettent de préciser la spontanéité ou non du processus ( $\Delta G$ ) [33].

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence l'influence de la température sont déterminés à partir des relations mettant en jeu le coefficient de distribution  $K_d$  qui est défini par la relation suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{c_e} \quad (\text{I-23})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité de l'adsorbât adsorbée par unité de masse de solide à l'équilibre ( $\text{mg/g}$ )  
elle est donnée par la relation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (\text{I-24})$$

$C_e$  : Concentration de l'adsorbât dans le surnageant à l'équilibre ( $\text{mg/L}$ ).

$V$  : Volume de la solution (L).

Donc :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{I-25})$$

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est définie par l'équation

$$\Delta G_{(T)} = \Delta H_{(T)} - T\Delta S_T \quad (\text{I-26})$$

Avec :

$\Delta H_{(T)}$  : variation de l'enthalpie (J/mol) ;

$\Delta S_T$  : Variation de l'entropie (J/mol.k).

La variation de l'énergie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$  :

$$\Delta G_{(T)} = \Delta G_{(T)}^\circ - RT \ln K_d \quad (\text{I-27})$$

A l'équilibre  $\Delta G_{(T)}^\circ = 0$ , par conséquent :

$$\Delta G_{(T)} = -RT \ln K_d \quad (\text{I-28})$$

D'autre part :

$$\Delta G_{(T)}^\circ = \Delta H_{(T)}^\circ - T\Delta S \quad (\text{I-29})$$

Par conséquent :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S(T)}{R} - \frac{\Delta H_{(T)}^\circ}{RT} \quad (\text{I-30})$$

La droite obtenue en portant  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet d'une part, de déterminer la valeur de  $\Delta S^\circ$  qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface de solide-liquide et donc sur l'importance des interactions soluté-groupements de surface du solide et d'autre part, le signe de  $\Delta H^\circ$  du processus nous renseigne sur l'exothermicité ou l'endothermicité du processus d'adsorption, La valeur de  $\Delta G^\circ$  nous renseigne sur la spontanéité du processus d'adsorption [34].

# **Chapitre II**

# **Les colorants**

## II- 1 Introduction :

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 Ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la Quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première Matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [15].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an [35].

## II- 2 Définition :

Un colorant est un composé chimique, naturel (d'origine animale, végétale) ou synthétique (chimique, ou biochimique), en général organique, qui a la propriété de colorer durablement le support sur lequel il est appliqué dans certaines conditions. Il est utilisé pour colorer les produits alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques, les textiles, etc.... [36].

## II- 3 Classification des colorants :

Les colorants peuvent être classés selon plusieurs manières :

- la couleur.
- l'utilisation prévue.
- le non commercial.
- la constitution chimique.
- la base de l'application.

Les plus utilisées sont les classifications selon la structure chimique et la méthode d'utilisation ou d'application [37].

### II-3-1 La classification chimique :

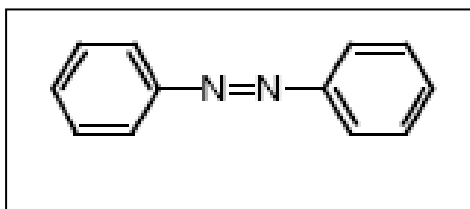
Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore qui lui confère la couleur ou selon son groupement auxochromes qui permet sa fixation. Le tableau I représente les principaux groupes chromophores et auxochromes [38].

**Tableau II-1** : principaux chromophores et auxochromes [39].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### II-3-1-1 Les colorants azoïques :

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production [40,41].

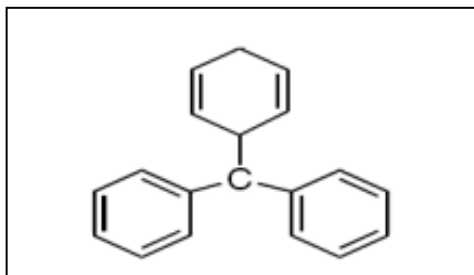
**Figure II-1** : La molécule azoïque.

### II-3-1-2 Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés.

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie [41].



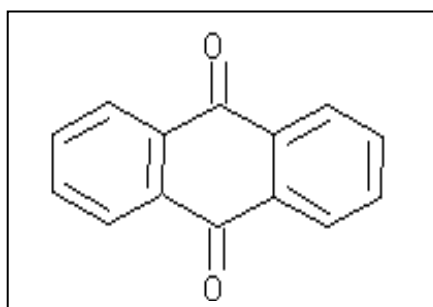


**Figure II-2:** La molécule triphénylméthane.

### II-3-1-3 Les colorants anthraquinoniques :

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

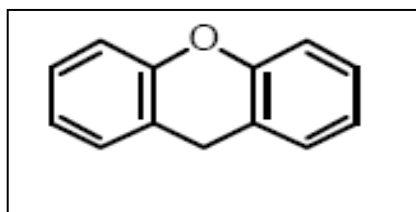
Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri-acétate de cellulose. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $>C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [42].



**Figure II-3:** La molécule anthraquinone.

### II-3-1-4 Les colorants xanthènes:

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [9].



**Figure II-4:** La molécule xanthène.

### II-3-1-5 Colorants indigoïdes :

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les Homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [43].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure Suivante :

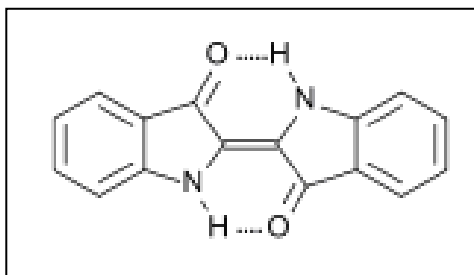


Figure II-5: structure de l'indigo.

### II-3-2 Classification selon la méthode d'application :

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application.

#### II-3-2 -1 Les colorants acides ou anioniques :

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. Ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [44].

#### II-3-2 -2 Les colorants basiques ou cationiques :

ce sont des sels d'amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonctions acides portées par certaines fibres comme les fibres animales et les fibres acryliques. Leur fixation sur les fibres est réalisée par des liaisons chimiques, liaison hydrogène, liaison Van der Waals. Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétiques La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme  $ArN^+RX^-$ , avec  $R^-$  radical alkyl,  $X^- = Cl^-$  ou  $CH_3SO_4^-$   
Ar : radical phényle [45].

**II-3-2 -3 Les colorants de cuve :**

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduits en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou des dérivés d'antraquinone qui s'appliquent à basses températures ( $30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$ ) [46].

**II-3-2 -3 Les colorants réactifs :**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Ils sont solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et de la laine et des polyamides [44].

**II-3-2 -4 Les colorants directs :**

Ce sont des colorants acides, ils n'adhèrent pas chimiquement mais physiquement à la fibre. Ainsi, ils peuvent teindre directement le coton, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes [47].

**II-3-2 -5 Les colorants à mordants :**

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [48].

**II-3-2 -6 Les colorants dispersés :**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer [44].

**II- 4 Utilisation des colorants :**

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

- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;

- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique) ;
- carburants et huiles (industrie automobile etc.,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical, etc. [49].

## **II- 5 Toxicité des colorants des rejets industriels :**

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'eau ne sont pas captées à la source, En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [50].

Il y a plus de 30 ans, l'industrie de colorants en Europe occidentale a commencé à étudier les propriétés toxicologiques des colorants. Actuellement, des lois et des règlements exigent des fabricants, d'évaluer le potentiel de risque, de chacune de leurs substances [38].

## **II- 6 Techniques d'élimination des colorants textiles dans les eaux usagées**

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent des techniques de dépollution adaptée.

Les principales techniques de dépollution des colorants sont : physique, chimique et biologique.

**II- 6-1 Le traitement chimique :**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique.

Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [51].

**II- 6-2 Traitement physique :**

Il existe plusieurs techniques physiques pour le traitement des eaux usées telle que la méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse, l'adsorption sur le charbon actif.

L'adsorption est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles vu sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques.

**II- 6-3 Le traitement biologique :**

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène [51].

# **Chapitre III**

## **Les adsorbants**

### III-1 Généralités sur les adsorbants:

Les adsorbants utilisés dans le traitement par adsorption des effluents liquide doivent avoir les qualités suivantes [52]:

- Haute capacité d'adsorption;
- Sélectivité élevée;
- Grande efficacité pour adsorber des substances a faible concentration;
- Aptitude à être facilement régénéré et utilisés de nouveau;
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont liées à leur structure poreuse développée et à leur grande structure spécifique.

- **Porosité**

La classification de l'UICPA définit trois types de porosité :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores ;
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelée mésopores ;
- Les pores de largeur inférieur à 2 nm appelée micropores (ou nanopores).

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter sa capacité d'adsorption, de plus le recouvrement des champs de forces générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation de potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mésopores.

- **Surface spécifique**

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $m^2/g$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspond à un adsorbât donné.

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées. Dans le tableau ci-dessous sont résumées les surfaces spécifiques de certains adsorbants

**Tableau III-1:** Surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants. [53]

<b>Matériaux adsorbants</b>	<b>Surfaces spécifiques (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>
<b>Alumines activées</b>	200-400
<b>Tamis moléculaires carbonés</b>	300-600
<b>Adsorbants à base de polymère</b>	100-700
<b>Zéolithes</b>	500-800
<b>Gels de silice</b>	600-800
<b>Charbons actifs</b>	400-3000

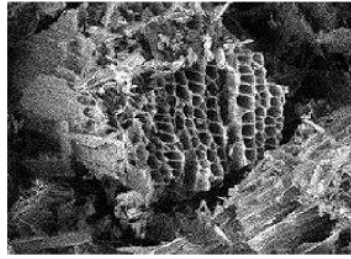
### III-2 Charbon actif:

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone. Il a une caractéristique essentielle qui est l'existence d'un réseau très développé de micropores, lesquels sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant très important. Par conséquent, le charbon actif constitue l'adsorbant le plus fabriqué et le plus utilisé industriellement [54].

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [55].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [54], comme représentée sur la figure III 1.





**Figure III-1:** Structure du charbon actif vu sous un microscope électronique [55].

### **III-3 Adsorbants alternatifs :**

#### **III-3-1 Les Adsorbants Alternatifs bon marché :**

Selon Bailey et al. [56], un adsorbant peut être considéré à faible coût s'il nécessite peu de transformations, s'il est abondant dans la nature ou est un sous-produit ou un déchet d'une autre industrie.

Des nombreuses tentatives ont été effectuées, dans le domaine de la gestion des déchets et de contrôle de la pollution, pour développer des adsorbants alternatifs moins chers que les charbons actifs. A cet effet, divers matériaux ont été étudiés; ils comprennent à la fois des matériaux naturels, des déchets et des sous-produits générés par de nombreuses industries. Ces matériaux ont été utilisés en tant que tels et parfois après un traitement, et sont connus comme adsorbants bon marché. Ces derniers peuvent être classés de deux façons: soit selon leur origine, soit en fonction de leur nature.

##### **III-3-1-1 Déchets agricoles solides :**

Les déchets agricoles bruts tels que les feuilles, les fibres, les fruits, les graines, les pelures et les déchets des industries forestières comme la sciure, l'écorce, etc... ont été utilisés comme adsorbants. Ces matériaux sont disponibles en grandes quantités et peuvent être de potentiels adsorbants en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques et de leur faible coût.

##### **III-3-1-2 Déchets ou sous-produits industriels**

Les déchets solides industriels tels que les boues de stations d'épuration, les cendres volantes et les boues rouges sont classés comme matériaux en raison de leur coût et de la disponibilité locale et peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des colorants [57,58].

Les pneus en caoutchouc usagés ont été étudiés par Streat et al [59] pour la sorption de phénol et de p-chlorophénol. Ils ont également été utilisés par San Miguel et al [60] pour l'adsorption de composés organiques comme le phénol et les colorants textiles.

Les déchets de papier journal ont été mis à profit pour la préparation des adsorbants alternatifs. Shimada et al [61] ont utilisé le papier journal comme précurseur de charbon actif. Il était mélangé avec 8% de résine phénolique, puis activé physiquement sous atmosphère de CO<sub>2</sub> pour obtenir du charbon actif. Le charbon actif ainsi produit possède une bonne surface (1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). Compte tenu de sa grande surface, ce produit fonctionne comme un bon adsorbant.

### **III-3-2 Matériaux naturels :**

Ce sont des matériaux présents dans la nature, utilisés tels quels ou avec un traitement mineur. Ils peuvent être :

#### **III-3-2-1 Biologiques :**

##### **a- La tourbe :**

C'est l'un des matériaux naturels les plus largement étudiés comme adsorbant alternatif par un bon nombre de chercheurs. Poots et al [62] l'ont utilisé sans aucun prétraitement pour l'adsorption du bleu Telson. Ils ont constaté que la performance de la tourbe était significativement meilleure que celle de la sciure de bois. La tourbe peut être éliminée par le feu après utilisation, et la chaleur produite peut être utilisée pour la production de la vapeur et le chauffage domestique.

##### **b- La chitine et le chitosane :**

La chitine est un bio polymère naturel assez abondant ; il se trouve généralement dans les carapaces de crabes et autres arthropodes et aussi dans les parois cellulaires de certains champignons, tandis que le chitosane ou la glucosamine est un dérivé désacétylé de la chitine et peuvent être synthétisés chimiquement. La chitine et le chitosane sont utilisés comme précurseurs d'adsorbants intéressants, notamment pour l'élimination de métaux.

Figueiredo et al [63] ont utilisé la chitine de calmars, sépia, etc... pour le traitement des eaux usées de textiles polluées par des colorants.

#### **III-3-2-2 Minéraux :**

##### **a- Alumine et Bauxite :**

L'alumine est un gel cristallin poreux synthétique, disponible sous forme de granulés de différentes tailles, sa surface peut aller de 200 à 300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. La bauxite est une alumine

cristalline poreuse naturelle contenant des oxydes de fer et de la kaolinite en proportions variables, selon son origine. Sa superficie varie de 25 à 250 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### **b- Gel de silice :**

Il est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granules poreux et non cristallins de différentes tailles. Sa surface varie de 250 à 900 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### **c- Zéolithes :**

Les zéolithes sont des adsorbants microporeux naturels et sont également préparés par synthèse. Elles montrent des propriétés d'adsorption sélectives, d'échange d'ions [64]. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>) cristallins capables de subir des réactions d'échange réversibles. Les zéolites naturelles ont de faibles surfaces [65]. Cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre 700 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.

#### **d- Argiles :**

La capacité d'adsorption élevée des argiles résulte d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge négative attire les espèces chargées positivement. Leurs propriétés de sorption viennent aussi de leur surface spécifique, de leur porosité et de leur capacité d'échange cationique élevée. Le prix des argiles sur le marché est 20 fois moins cher que celui du charbon actif.

Au cours de ces dernières décennies, il y a eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux tels que la bentonite, la kaolinite et la diatomite pour leur capacité à adsorber non seulement des molécules organiques mais aussi inorganiques. En particulier, les interactions entre les colorants et les particules d'argile ont été largement étudiés [66].

### **III-4 Les Argiles :**

Les argiles sont des matériaux minéraux composées de particules d'aluminosilicates hydratés associés à un ou plusieurs cations Ca, Na, Mg, K, Fe dont la taille ne dépasse pas deux micromètre (2μm) [67, 68].

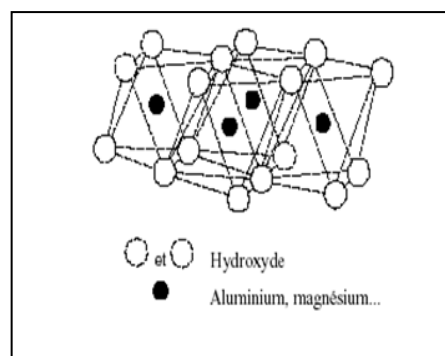
Les grains d'argile ont une forme de plaquettes. Ils sont formés par un empilement de feuillets. Pour une nature d'argile donnée, ces feuillets ont une structure atomique précise; ils sont composés d'une superposition de couches octaédriques et tétraédriques constituées par un maillage d'ions Si, O, OH, Al et Mg.

### III-5 La Structure des minéraux argileux :

Les cristallites d'argile sont formées par un empilement parallèle de feuillets élémentaires dont le squelette est essentiellement constitué par des ions oxygènes et hydroxyles [69]. Il existe deux structures des minéraux argileux :

#### III-5-1 La couche octaédrique :

La couche octaédrique est composée de deux feuillets d'oxygène ou hydroxyle compactes dans lesquels des ions d'aluminium, de fer et de magnésium sont incrustés. (Figure III-2) [69].

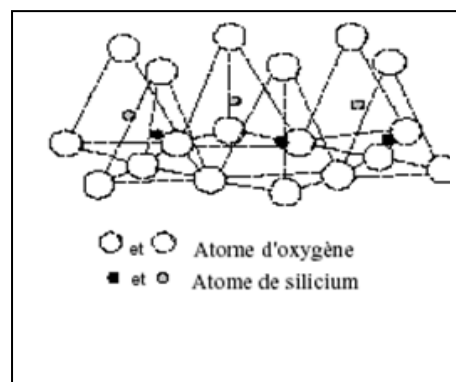


**Figure III-2:** Couche octaédrique.

#### III-5-2 La couche tétraédrique :

Dans chaque couche tétraédrique, un atome de silice se trouve au centre d'un tétraèdre à équidistance des quatre atomes d'oxygène ou d'hydroxyle. (Figure III-3)

Les groupes tétraèdres sont disposés en réseau hexagonal qui se répète pour former un feuillet de composition  $\text{Si}(\text{OH})_4$  [69].



**Figure III-3:** Couche tétraédrique.

Les différentes combinaisons entre les deux unités (le feuillet octaédrique d'alumine et le feuillet tétraédrique de silice) ainsi que la modification de la structure de base qui forment la gamme de minéraux argileux possédant des caractéristiques différentes.

### III-6 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 trois groupes [70].

#### III-6-1 Minéraux de type 1 : 1(ou T-O)

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7.1 Å. Ce type correspond au groupe de la Kaolinite.

#### III-6-2. Minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T)

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ de 9.4 à 15 Å selon le contenu de l'inter-feuillet. Ce type correspond au groupe du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

#### III-6-3. Minéraux de type 2 : 1 : 1(ou T-O-T-O)

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T-O-T et de la couche octaédrique inter foliaire. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14 Å. Ce type correspond au groupe des chlorites.

### III-7 Propriétés des argiles :

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et leur gonflement, ainsi que les multiples possibilités d'échanges ioniques et la charge superficielle.

#### III-7-1 Charge des surfaces argileuses :

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électriquement chargée. Il existe deux types de charge [75,76].

- **une charge permanente ou structurelle :**

Elle est liée aux substitutions ioniques de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  pour le tétraèdre (T), et de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  pour l'octaèdre (O), qui développent un excédent de charge de signe négatif;

- **une charge de surface variable selon le pH du milieu:**

Elle est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe positif ou négatif.

### **III-7-2 Capacité d'échange ionique :**

L'existence d'une capacité d'échange ionique dans les argiles est dû soit : à la substitution de  $Al^{3+}$  par  $Mg^{2+}$  dans la couche octaédrique ou aux phénomènes de bordure, par la concentration des déficits de charge du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part. Par hydrolyse des molécules d'eau avec l'apparition de groupe silanols (Si-OH) ou aluminols (Al-OH) qui en fonction de pH peuvent capter ou libérer des protons [71,72].

La capacité d'échange cationique (CEC), correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour composer la charge négative de 100 g d'argile. Elle s'exprime généralement en milli-équivalents pour cent grammes (meq/100g) [2].

### **III-7-3 Surface spécifique :**

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant ; elle compose la surface externe ainsi que la surface interne. La surface externe est constituée par les parois de mésopores et de macropores ainsi que par la surface non poreuse. La surface interne correspond uniquement à la surface des parois des micropores. Cette distinction vient du fait que, en raison de la proximité des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant et l'adsorption est donc beaucoup plus forte sur la surface externe [73].

### **III-7-4 Phénomène de gonflement :**

L'espace inter-foliaire des argiles est occupé par des cations qui compensent le déficit de charge des feuillets d'argile. Lorsque le matériau est hydraté, ces cations ont la capacité de s'entourer de molécules d'eau. Dans le cas de la montmorillonite, les forces d'attractions électrostatiques entre les feuillets (force de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces inter-foliaire, l'interaction de molécules d'eau dans les espaces inter-foliaires conduit à un écartement des feuillets [74].

**III-8 Activation des argiles :**

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement physique (thermique) ou chimique, afin d'améliorer leur capacité d'adsorption. Le comportement physique et chimique des argiles a été étudié par plusieurs chercheurs [77]. Le traitement ou la modification des minerais d'argile est classifié en deux catégories (activation physique et activation chimique).

# **Chapitre IV**

## **Les plans d'expériences**



### IV-1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences :

Si l'expérimentation est aussi ancienne que la science, la planification expérimentale, destinée à optimiser le processus d'obtention des données, ne date cependant que du XX<sup>e</sup> siècle. Cette nouvelle méthodologie développée au cours de ces dernières années constitue un outil sûr de portée universelle, pratique et indispensable permettant de trouver les conditions d'optimum lors du traitement des données.

Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes [78]. Les expérimentateurs ont constaté que la méthode des plans d'expériences est plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision.

### IV-2 Terminologie :

La grandeur d'intérêt, qui est généralement notée  $y$ , porte le nom de réponse. Les variables qui peuvent modifier la réponse sont appelées facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteur et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences.

- **Facteur**

Les variables que l'on désire étudier sont appelées facteurs. En général un facteur varie entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans, on dit que le facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure que l'on note plus souvent par -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note le plus souvent par +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation (figure VI-1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [79].

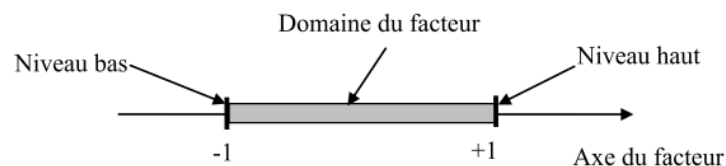


Figure IV-1 - Domaine de variation du facteur

- **Effet d'un facteur :**

L'effet d'un facteur A sur la réponse Y s'obtient en comparant les valeurs prises par Y quand A passe du niveau -1 au niveau +1. Soient  $y_1$  et  $y_2$  ces valeurs (figure IV-2).

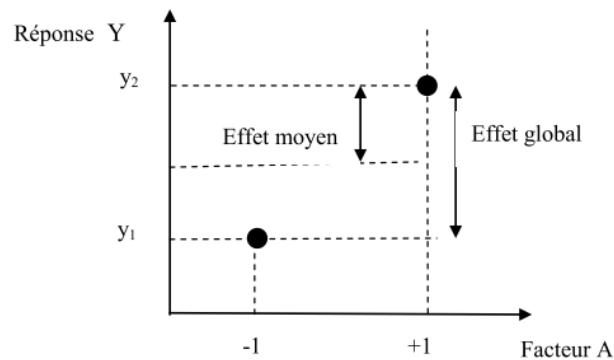


Figure IV-2 – Effet d'un facteur

Nous distinguons :

- l'effet global  $y_2 - y_1$  ;
- l'effet moyen  $(y_2 - y_1)/2$ .

- **La réponse :**

Les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur et qui sont mesurées à chaque expérience sont appelées réponses. Le choix de la réponse ne relève pas de la théorie des plans d'expériences. Ce n'est qu'après une analyse minutieuse des phénomènes, des enjeux, des objectifs et des contraintes de l'étude que l'on peut définir la ou les bonnes réponses [79].

### IV-3 Surfaces 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

En général, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux retenus par l'expérimentateur. On interpole, à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse [80].

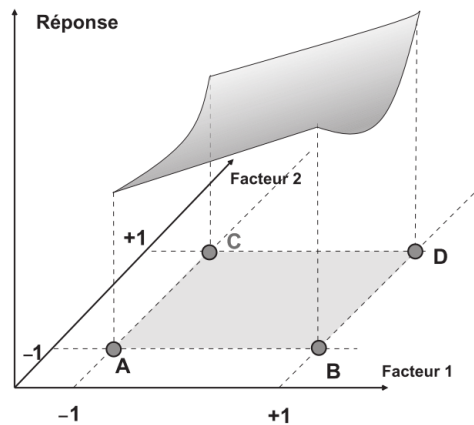


Figure IV-3– L'ensemble des réponses qui correspondent à tous les points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

**IV-4 Modélisation :**

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction  $f$  telle que :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Où :  $y$  est la réponse et  $x_1, \dots, x_n$  sont les facteurs. Ce modèle est déterministe (la réponse dépend uniquement des facteurs sans aucune incertitude possible, ce qui revient à ignorer les bruits tels que les erreurs de mesure) et invariant (le comportement n'évolue pas au cours du temps) [79].

**IV-4-1 Analyse de régression sous forme matricielle :**

L'analyse de régression sous forme matricielle est d'un emploi commode pour la résolution des problèmes sur ordinateur. Il s'agit de trouver par la méthode des moindres carrés les coefficients de l'équation de régression suivante:

$$\hat{y} = b_0.x_0 + b_1.x_1 + \dots + b_k.x_k + \varepsilon \tag{IV-1}$$

Où :  $x_0$  est une variable fictive égale à 1 [81-82].

A partir de l'équation (IV-1), on peut définir le matériel statistique suivant :

- la matrice des expériences ou matrice des variables indépendantes  $X$  :

$$X = \begin{pmatrix} x_{01} & x_{11} & \dots & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \dots & x_{k2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{0N} & x_{1N} & \dots & x_{kN} \end{pmatrix} \tag{IV-2}$$

- La matrice colonne des coefficients  $A$ :

$$A = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_k \end{pmatrix} \tag{IV-3}$$

- le vecteur des observations Y :

$$Y = \begin{pmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_N \end{pmatrix} \tag{IV-4}$$

Ainsi le modèle mathématique postulé peut s'écrire sous la forme matricielle suivante :

$$Y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ y_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_{01} & x_{11} & \cdot & \cdot & x_{k1} \\ x_{02} & x_{12} & \cdot & \cdot & x_{k2} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ x_{0N} & x_{1N} & \cdot & \cdot & x_{kN} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \cdot \\ \cdot \\ a_k \end{pmatrix} \tag{IV-5}$$

L'écriture matricielle (IV-5) permet d'avoir un système d'équations normales destiné à déterminer les coefficients  $a_0, a_1, a_2, \dots$  -

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N x_{0i} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{0i}^2 + a_1 \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot x_{ki} \\ \sum_{i=1}^N x_{1i} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{1i} \cdot x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^N x_{1i}^2 + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{1i} \cdot x_{ki} \\ \dots \\ \sum_{i=1}^N x_{ki} y_i &= a_0 \sum_{i=1}^N x_{ki} \cdot x_{0i} + a_1 \sum_{i=1}^N x_{ki} \cdot x_{1i} + \dots + a_k \sum_{i=1}^N x_{ki}^2 \end{aligned} \tag{IV-6}$$

L'ensemble de ces équations peut s'écrire sous la forme matricielle suivante:

$$(X^T * X) * A = X^T * Y$$

Avec :  $X^T X$  : Matrice des variances ;

$$X^T X = \begin{bmatrix} \sum x_{0i}^2 & \sum x_{0i}x_{1i} & \cdots & \sum x_{0i}x_{ki} \\ \sum x_{1i}x_{0i} & \sum x_{1i}^2 & \cdots & \sum x_{1i}x_{ki} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum x_{ki}x_{0i} & \sum x_{ki}x_{1i} & \cdots & \sum x_{ki}^2 \end{bmatrix} \quad (IV-7)$$

$X^T Y$  : Matrice colonne

$$X^T Y = \begin{pmatrix} \sum x_{0i}y_i \\ \sum x_{1i}y_i \\ \cdots \\ \sum x_{ki}y_i \end{pmatrix} \quad (IV-8)$$

Le vecteur solution des coefficients A, s'obtient à partir du produit :

$$A = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y \quad (IV-9)$$

Où :  $(X^T X)^{-1}$  est la matrice inverse de la matrice  $(X^T X)$ .

**IV-4-2 Coordonnées centrées réduites :**

Afin de pouvoir retirer une information fiable du modèle de réponse postulé lors de la modélisation d'un phénomène d'étude, l'utilisation de la notion des variables centrées réduites dans le calcul matricielle est indispensable [83]. L'intérêt de ce type de variables est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs et leurs unités : centré pour indiquer le changement d'origine et réduites pour signaler la nouvelle unité.

Dans le système de coordonnées sans dimensions, le niveau supérieur est égal à (+1) et le niveau inférieur à (-1). Les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées [84, 85].

Le passage des variables d'origine  $(Z_1, Z_2, \dots, Z_k)$  aux variables centrées réduites  $(X_1, X_2, \dots, X_k)$ , et inversement, est donné par la formule de codage suivante:

$$X_j = \frac{Z_j - Z_j^0}{\Delta Z_j} \quad , \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (IV-10)$$

Avec :

$$Z_j^o = \frac{Z_{j \max} + Z_{j \min}}{2} \quad \text{et} \quad \Delta Z_j = \frac{Z_{j \max} - Z_{j \min}}{2}$$

Le point de coordonnées  $Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$  est dénommé centre du plan ou parfois niveau fondamental [84, 85].

#### IV-5 Types des plans d'expériences :

Il existe de nombreux plans d'expériences classiques adaptés à tous les cas rencontrés par un expérimentateur, les plus utilisés sont [81,82]:

- Plans de criblage : pour trouver les facteurs les plus influents sur une réponse.
- Plans de modélisation ou plans pour surfaces de réponse: modèles du 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ième</sup> degré.
- Plans de mélange : adaptés aux facteurs dépendants.
- Plans factoriels complets : toutes les combinaisons des niveaux de facteurs sont présentes.
- Plans factoriels fractionnaires : tous les niveaux de chaque facteur sont présents, mais pas toutes les combinaisons possibles de facteurs.

Le choix d'un plan dépend essentiellement de la nature des questions à traiter, du degré de généralité recherché pour les conclusions et des ressources disponibles (matériau expérimental, personnel, contraintes de temps...) [81].

##### V-5-1 Plans factoriels complets à deux niveaux :

Les plans factoriels à deux niveaux représentent l'ensemble de toutes les combinaisons de k facteurs de niveaux limité à deux (niveau supérieur +1 et niveau inférieur -1). Ce sont des plans qui se basent généralement sur des modèles mathématiques linéaires de premier degré par rapport à chaque facteur. Ils peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continues et pour les variables discrètes [83,84]. Le nombre N de combinaisons possible (nombre d'essais) sur les deux niveaux est :  $N = 2^k$

Le tableau suivant présente une matrice d'expériences pour trois facteurs à deux niveaux.

**Tableau IV-1 : Matrice d'expériences  $2^3$** 

Nombre d'essai	Valeurs des facteurs à l'échelle naturelle			Valeurs des facteurs sans dimensions			réponse
	$Z_1$	$Z_2$	$Z_3$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$y$
1	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	-1	-1	-1	$y_1$
2	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\min}$	+1	-1	-1	$y_2$
3	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	-1	+1	-1	$y_3$
4	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\min}$	+1	+1	-1	$y_4$
5	$Z_{1\min}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	-1	-1	+1	$y_5$
6	$Z_{1\max}$	$Z_{2\min}$	$Z_{3\max}$	+1	-1	+1	$y_6$
7	$Z_{1\min}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	-1	+1	+1	$y_7$
8	$Z_{1\max}$	$Z_{2\max}$	$Z_{3\max}$	+1	+1	+1	$y_8$

**IV- 5-2 Détermination de l'équation du modèle:**

Pour déterminer les coefficients de l'équation du modèle, il suffit de modifier la matrice des expériences en introduisant la variable fictive  $x_0$  et les différentes interactions possibles des facteurs. La nouvelle matrice (tableau IV-2) ainsi obtenue est appelée matrice des effets. Elle a la particularité d'être orthogonale et répond au critère d'Hadamard [79,83] représenté par la propriété suivante:

$$[X]^T [X] = N[I] \quad (\text{IV-12})$$

Où :  $[I]$  est la matrice unité,  $N$  le nombre d'expériences et  $[X]^T$  la matrice transposée de  $[X]$ .

**Tableau IV-2 : Matrice des effets**

$x_0$	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_{12}$	$x_{13}$	$x_{23}$	$x_{123}$	Y
1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	$y_1$
1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	$y_2$
1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	$y_3$
1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	$y_4$
1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	$y_5$
1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	$y_6$
1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	$y_7$
1	1	1	1	+1	1	1	1	$y_8$

Dans le cas des plans factoriels à deux niveaux, les coefficients du modèle de premier degré peuvent être fournis par un programme de régression multilinéaire utilisant le critère des moindres carrés. Le vecteur solution se calcule facilement comme suit :

$$A = (X^T X)^{-1} \cdot X^T Y \tag{IV-13}$$

Dans le cas de ce plan, la matrice des variances – covariances  $(X^T X)^{-1}$  est diagonale :

$$(X^T X)^{-1} = \begin{bmatrix} 1/N & & & 0 \\ \cdot & & & \cdot \\ \cdot & 1/N & & \cdot \\ \cdot & & & \cdot \\ 0 & & & 1/N \end{bmatrix} \tag{IV-14}$$

Ce qui revient à calculer, pour chaque coefficient, le produit scalaire de la colonne des y par la colonne des  $x_j$  (ou  $x_k$   $x_j$ ) correspondante, divisé par le nombre d'essais N dans la matrice X. Ainsi, par exemple pour les effets linéaires, les valeurs des coefficients sont déterminées par [79] :

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ji} y_i, \quad j=0, \dots, k \tag{IV-15}$$



**IV-6 Test de modèle (analyse de régression) :**

L'erreur commise sur les réponses mesurées dépend de la nature de l'expérimentation, du degré de précision de la technologie employée, du soin, de l'habileté et de bien d'autres facteurs dont l'expérimentateur est responsable.

Ces facteurs ne dépendent pas de la théorie des plans d'expériences mais de la pratique expérimentale. Pour séparer cette partie expérimentale de celle qui dépend de la théorie, on introduit la notion de l'analyse de régression [85].

Il s'agit de juger successivement :

- La signification globale du modèle ;
- La signification individuelle de chacun des termes du modèle ;
- L'adéquation du modèle : l'équation obtenue est-elle une approximation suffisante du modèle réel ?
- Les écarts : le calcul des écarts pour chaque expérience du tableau initial permet de détecter un problème éventuel sur un essai [79].

Pour conduire l'analyse de régression, il faut remplir les conditions suivantes :

- 1- Le paramètre d'entrée X est mesuré avec une erreur négligeable, l'apparition d'une erreur dans la détermination de Y (réponse) s'explique par la présence dans le processus de variables non exploitées qui ne figurent pas dans l'équation de régression.
- 2- Les résultats des observations sur les variables de sortie  $Y_1, Y_2, \dots, Y_N$  sont des grandeurs indépendantes à distribution normale [83,86].

**IV-6-1 Test de signification des coefficients (test de Student) :**

La signification des coefficients de l'équation de régression se fait par le test de Student.

**a-Dans le cas où chaque essai est répété m fois :**

On détermine la moyenne des résultats des essais :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad (\text{IV-16})$$

Puis la variance de sondage:

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 \quad (\text{IV-17})$$

Avec: m : le nombre de répétitions pour chaque essai.

N : le nombre d'expériences.

Si les variances de sondage sont homogènes, on calcule alors la variance de reproductibilité :

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N S_i^2}{N} \quad (IV-18)$$

Pour  $f = N(m-1)$  degrés de liberté [83].

### **b-Dans le cas où l'essai au centre est répété $n_0$ fois :**

Dans ce cas, la variance des mesures (ou de reproductibilité) est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (IV-19)$$

Avec  $f = n_0 - 1$  degrés de liberté et  $\bar{y}_0$  étant la moyenne sur les mesures au centre :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (IV-20)$$

Dans ce cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression par le test de Student :

$$t_j = \frac{|a_j|}{S_{bj}} \quad (IV-21)$$

Où :  $t_j$  : suit une loi normale.

$a_j$  : est le  $j^{\text{ième}}$  coefficient de l'équation de régression.

$S_{bj}$  : son écart quadratique moyen donné par

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{repr}^2}{m.N} = S_b^2 \quad (IV-22)$$

Si la valeur  $t_j$  de Student est plus grande que la valeur  $t_\alpha(f)$  pour le niveau de signification  $\alpha$  choisie et le nombre de degrés de liberté  $f$ , alors le coefficient  $b_j$  est significativement différent de zéro. Les coefficients non significatifs sont exclus de l'équation du modèle.

## **IV-6-2 Validation de modèle (test de FICHER) :**

### **a- Recherche de biais :**

La variation résiduelle estimée par :

$$S_{res}^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} \quad (IV-23)$$

est comparée à la variation de reproductibilité.

Avec :  $N-l$  : nombre de degrés de liberté

$l$  : est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression.

$\hat{y}_i$  : résultat calculé à partir de  $Y_i$  : résultats expérimentaux.

Le modèle est considéré «sans biais» si l'inégalité suivante est vérifiée:

$$F = \frac{S_{res}^2}{S_{repr}^2} < F(0.95, N - l, m - 1) \quad (IV-24)$$

**b-validation de l'équation de régression :**

Le test de la validité de l'équation de régression est basé sur la statistique de Fisher.

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{IV-25})$$

Où :  $\bar{y}$  est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{y}_i \quad (\text{IV-26})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$  : C'est la somme des carrés des écarts résiduels.

$\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2$  : C'est la somme des carrés dus à la régression.

La somme des écarts résiduels et des carrés dus à la régression donne la somme des carrés des écarts totaux.

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{IV-27})$$

$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2$  : La somme des carrés des écarts totaux.

Si le rapport de l'équation (IV-25) est supérieure à la valeur tabulée  $F_\alpha(f_1, f_2)$  pour le niveau de signification choisi  $\alpha$  et les nombres de degrés de liberté  $f_1 = l-1$  et  $f_2 = N-l$ , l'équation est adéquate. Le test de Fisher indique de combien est réduite la variance relative à l'équation obtenue en comparaison avec la variance relative à la moyenne. Plus la valeur de F excède celle de  $F_\alpha(F_1, F_2)$ , plus l'équation de régression est efficiente [86].

**IV-6-3 Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple) :**

Le coefficient de corrélation  $R^2$  ou le coefficient de détermination est le rapport entre la variation due à la régression et à la variation totale. Il se calcule comme suit : [86]

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} \quad (\text{IV-28})$$

ou d'une façon plus explicite:

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{IV-29})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif [86].

Lorsque l'échantillon est d'étendu assez faible, il est nécessaire d'adopter une correction pour l'erreur systématique. La Formule de correction est la suivante:

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{IV-30})$$

Avec:  $\bar{R}^2$ : la valeur corrigée du coefficient de régression multiple.

**IV-7 Avantage et inconvénient :**

Les plans factoriels complets ont l'avantage de conduire, par l'analyse de la variance, à des compositions et à des interprétations simples, en termes d'effets principaux et d'interactions. Ils ont cependant l'inconvénient d'introduire rapidement, pour plus de deux facteurs, des nombres très élevés d'essais [87].

**IV-8 Plans composites centrés :**

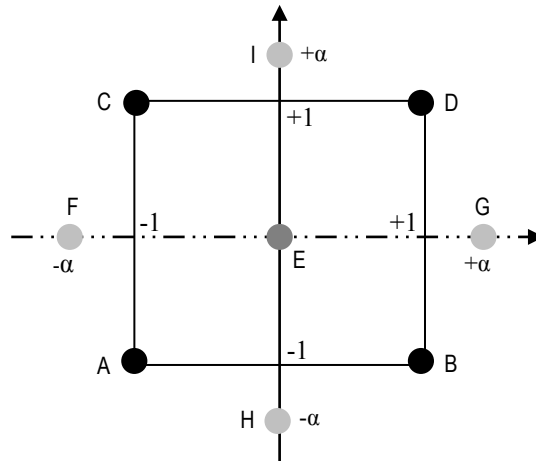
Les plans composites centrés constituent une méthodologie puissante, qui permet d'aller plus loin dans la modélisation des phénomènes que les plans factoriels, en fournissant à l'expérimentateur les lois de variation précises des paramètres d'opérateurs. Ces plans de structure particulière ont été proposés par Box et Wilson (1951) en vue d'estimer avec un maximum de précision des surfaces de réponse quadratiques et, par leur intermédiaire, des conditions optimales d'une étude. Ils sont constitués de trois parties essentielles:

- Un plan factoriel dont les facteurs prennent deux niveaux ;
- Au moins, un point expérimental situé au centre du domaine d'étude ;
- Des points axiaux. Ces points expérimentaux sont situés sur les axes de chacun des facteurs [87].

Les plans composites prennent facilement la suite d'un premier plan factoriel dont les résultats insuffisamment expliqués par un modèle du premier degré. Il suffit d'effectuer les expériences correspondant aux points en étoiles et de faire les calculs adaptés à une acquisition progressive des résultats. Le nombre total d'essais,  $N$ , à réaliser est la somme de [84, 85] :

- $n_f$  essais d'un plan factoriel ;
- $n_\alpha$  essais du plan en étoile ;
- $n_0$  essais au centre.

La figure IV-4 représente un plan composite pour deux facteurs.



**Figure IV.4 :** plan composite pour l'étude de deux facteurs

Les points A, B, C et D sont les points expérimentaux d'un plan  $2^2$ . Le point E est le point central. Ce point peut avoir été répliqué une ou plusieurs fois. Les points F, G, H et I sont les points axiaux. Ces quatre derniers points forment ce que l'on appelle le plan en étoile. On réalise 9 essais et 6 coefficients doivent être déterminés. Il faut donc résoudre un système de 9 équations à 6 inconnus [81, 84].

#### IV-8-1 Modèle mathématique postulé :

Le modèle mathématique postulé avec les plans composites est un modèle du second degré avec interactions. On ne conserve, en général, que les interactions d'ordre deux.

Pour deux facteurs, l'équation de régression s'écrit sous la forme [85] :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + \varepsilon$$

#### IV-8-2 Matrice des essais :

Pour le plan composite à deux facteurs, le calcul des coefficients  $b_j$  s'obtient comme pour le modèle de premier degré à partir de la nouvelle matrice de calcul X qui contient 12 expériences et 6 coefficients et de la relation IV-13. La matrice des essais X s'écrit:

$$X = \begin{bmatrix} 1 & - & - & + & + & + \\ 1 & + & - & - & + & + \\ 1 & - & + & - & + & + \\ 1 & + & + & + & + & + \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ 1 & +\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 & 0 \\ 1 & 0 & -\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 \\ 1 & 0 & +\alpha & 0 & 0 & +\alpha^2 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Sous sa forme générale, cette matrice n'est pas orthogonale. Donc pour déterminer la variance des coefficients du modèle, il suffit de multiplier les éléments  $C_{jj}$  de la diagonale de la matrice de dispersion  $[X^T X]^{-1}$  par la variance du modèle [83] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \quad (\text{IV-31})$$

### IV-8-3 Critères d'optimalité :

Les coordonnées des points en étoile dépendent du critère d'optimalité choisi. En général, on retient le critère de presque orthogonalité ou le critère d'isovariance par rotation.

#### a- plan isovariant par rotation:

Cette propriété consiste à avoir une même précision dans l'estimation de la variable dépendante  $y$  à l'aide de l'équation de surface de réponse, en tous les points situés à une même distance de l'origine, quelque soit la direction. Cela s'obtient pour [88] :

$$\alpha = n_f^{1/4}$$

#### b- plan presque orthogonal:

Le critère de presque orthogonal est respecté si l'on choisi le nombre total de points au centre  $n_0$  pour satisfaire la relation :

$$\alpha = \left( \frac{n_f (\sqrt{n_f + n_\alpha + n_0} - \sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4}$$

Sur la base de ces critères d'optimalités, l'expérimentateur peut déterminer le nombre  $n_0$  de points au centre et les valeurs du paramètre  $\alpha$  qui sont fonction du nombre de facteurs  $k$  et du plan factoriel choisi [87,88].

Le tableau IV-3 regroupe les valeurs de  $\alpha$  et de  $n_0$  en fonction des différents critères d'optimalité.

**Tableau IV.3 :** valeur de  $\alpha$  et nombre de points au centre selon la propriété recherchée pour le plan composite.

Nombre de facteurs K	Nombre de points au centre						
	2	3	4	5	5	6	6
$n_f = 2^k$ (ou $2^{k-p}$ )	4	8	16	32	16	64	32
$n_\alpha$ en étoile	4	6	8	10	10	12	12
$n_0$ { • Orthogonalité • Précision uniforme • Isovariance par rotation	8	12	12	17	10	24	15
	5	6	7	10	6	15	9
	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$	$\geq 1$
$n = n_f + n_\alpha + n_0$ $n$ { • Orthogonalité • Précision uniforme	16	26	36	59	36	100	59
	13	20	31	52	32	91	53
$\alpha$	1,41	1,68	2,00	2,38	2,00	2,83	2,28

Dans ce type de plans, le point au centre est répété un certain nombre de fois, dans le but notamment de disposer d'une estimation de la variation résiduelle [87].

#### IV-9- Optimisation :

##### IV-9-1-Définition :

L'optimisation d'un processus quelconque consiste à trouver l'optimum d'une fonction donnée, qui correspond aux conditions optimales de conduite de ce processus. Pour évaluer l'optimum, il faut avant toute chose choisir le critère d'optimisation [83].

**IV-9-2- Tracé des isoréponses :**

Dans l'espace de variables  $x_1, x_2, \dots, x_k$  avec  $y$  en côte, la relation  $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k)$  est représentée par une « surface » appelée surface de réponse. On définit les lignes isoréponses comme les courbes de niveau de la surface de réponse.

Une isoréponse est l'ensemble de points tels que  $y=f(x_1, x_2, \dots, x_k) = \text{cte}$ .

Pour  $k=2$ , les isoréponses dans le plan  $X_1, X_2$  sont :

- Des droites parallèles si le modèle est du premier degré ;
- des portions de parabole, d'ellipse ou d'hyperbole si le modèle est du deuxième degré.

Pour  $k>2$ , nous nous ramenons à la situation précédente, en donnant des valeurs fixées à toutes les variables (variables de coupe) sauf deux. Pratiquement, nous choisissons pour variables de coupe les variables les moins influentes [79].



# **Chapitre V**

# **Matériels et Méthodes**

## V-1 Matériels et méthodes:

### V-1-1 Matériel utilisés :

1. **Plaque chauffante** : Le chauffage et l'agitation des solutions ont été assurés par des plaques chauffantes à agitation magnétique de marque *Heidolph*.
2. **pH-mètre** : Le pH de l'eau distillée a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque *Hanna* muni d'une électrode combinée en verre. Le pH des solutions est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique (0,1 N) ou de soude (0,1 N).
3. **Centrifugeuse** : La séparation du mélange (solution de colorant, argile) a été réalisée à l'aide d'une centrifugeuse de marque *Hettich*.
4. **Balance** : Toutes les pesés ont été réalisées sur une balance analytique de marque *Scaltec* de précision  $\pm 0,0001$  g.
5. **Conductimètre** : La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque *Inolab*.

### V-1-2 Produits chimiques :

- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 37%, densité 1,19 et de masse molaire égale à 36,5g/mol, de marque (Sigma-Aldrich).
- Soude (NaOH), pureté 97%, et de masse molaire égale à 40 g/mol, de marque (Biochem Chemopharma).
- Noir Eriochrome T sodique,  $C_{20}H_{12}N_3NaO_7S$ ,  $M=461.38$  g/mol, Solubilité dans l'eau 50 g/L (20 °C), (Panreac).

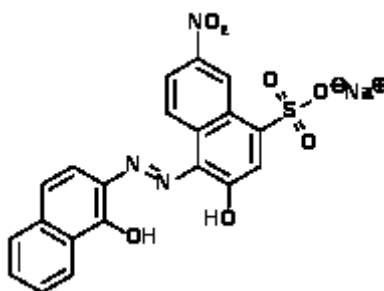


Figure V-1 : Formule chimique du Noir Eriochrome T

- Propriétés de l'argile étudiée :

Propriété	Valeurs
taux d'humidité, %	5.9
Ph	3,1
densité apparente, kg/m <sup>3</sup>	520
Surface (BET), m <sup>2</sup> /g	185
Perte au feu, %	7

- Composition chimique de l'argile :

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
74,2%	13,2%	3,1%	1,1%	1,1%	0,5%	0,4%

## V-2 Méthodes de dosage :

### V-2-1 Spectrophotomètre UV-VIS :

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil mono-faisceau de marque UV min-1240 Shimadzu. Il permet de quantifier les molécules présentes en solution, capables d'absorber des photons, dans la gamme de longueurs d'onde 400 -800 nm. L'absorbance (A) de la solution est calculée à partir de la loi de Beer Lambert :

$$A = \epsilon cl = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{V.1})$$

$\epsilon$  : Coefficient d'absorbance (1 mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>), il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température ;

$I_0$  : Intensité du faisceau incident ;

$I$  : Intensité transmise du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ) correspondant au maximum d'absorption du colorant. Le  $\lambda_{max}$  est déterminé après balayage des longueurs d'ondes comprises entre 400 et 800 nm sur un échantillon de solution du colorant.

Les concentrations résiduelles du colorant dans les différents échantillons étudiés sont déterminées à partir de l'équation de la droite d'étalonnage. Les cuves utilisées pour les mesures ont une longueur de 1 cm.

### V-3 Protocole expérimental :

Les expériences d'adsorption sont effectuées à différentes valeurs de pH, de la température, de la concentration en colorant, de la vitesse d'agitation et de la masse d'adsorbant.

Les expériences de l'adsorption sont exécutées en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un Erlenmeyer contenant 100 ml d'une solution de Noir Eriochrome T à la concentration désirée  $C_i$  (mg/l). Les prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes au début puis toutes les 10 minutes, et vers la fin toutes les 15 minutes. La solution colorée est séparée de l'adsorbant par centrifugation à 5000 rpm pendant 5 minutes. L'absorbance de la solution du surnageant est mesurée par spectrophotométrie visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon ( $\lambda_{\max} = 526$  nm).

Le dispositif expérimental est représenté dans la figure V.2 :

1. Couvercle
2. Erlenmeyer
3. Solution du colorant
4. Barreau magnétique
5. Agitateur magnétique chauffant
6. Bouton de réglage de la température du chauffage
7. Bouton de réglage de la vitesse d'agitation
8. Alimentation électrique
9. Thermomètre
10. Electrode combinée à pH

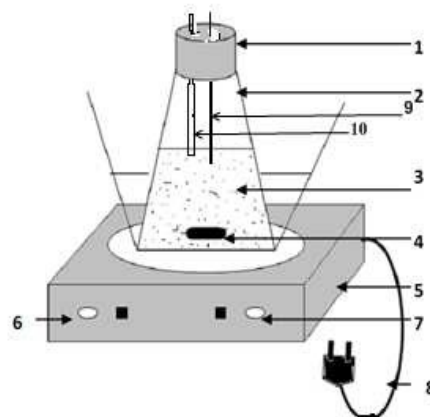


Figure V-2 : Le dispositif expérimental

#### V-3-1 Préparation des solutions étalons :

A partir de la solution mère du Noir Eriochrome T de concentration 150 mg/L, nous avons préparé une série de solutions de concentrations déterminées par dilutions successives. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous établissons ainsi la

droite d'étalonnage représentant la densité optique (A) en fonction de la concentration C des solutions obéissant à la loi de Beer Lambert.

### V-3-2 Calcul de la quantité adsorbée ( $q_t$ ) :

La quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'instant t,  $q_t$  (mg/g) est calculée à partir de la relation:

$$q_t = \frac{c_0 - c_t}{m} \times v \cdot 10^{-3} \quad (\text{V-2})$$

$C_0$ : Concentration initiale du colorant (mg/L);

$C_t$ : Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t (mg/L);

m: masse de l'adsorbant (g);

v: Volume de la solution (mL).

### V-3-3 Détermination du taux d'élimination du colorant :

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à l'instant t fixe sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\text{taux}\% = \left( \frac{c_0 - c_t}{c_0} \right) \times 100 \quad (\text{V-3})$$

**Avec:**

$C_0$  : concentration initiale de la solution en colorant.

$C_t$  : concentration de la solution en colorant à l'instant t.

### V-4 Méthode statistique (plan d'expérience) :

La méthode des plans d'expériences est une méthode analytique qui présente plusieurs applications dans un processus d'optimisation, parmi lesquelles nous avons l'identification des paramètres significatifs pour la valeur de la fonction objectif, la construction d'une surface de réponse et même l'optimisation de la fonction.

Dans ce travail, nous allons nous intéresser à l'identification des paramètres significatifs pour la valeur de la fonction, à la détermination d'un modèle mathématique (polynôme) représentatif des résultats expérimentaux.

Après l'étude de l'influence des différents paramètres sur l'adsorption du colorant par l'argile, trois paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la réponse (quantité du colorant adsorbée) sont retenus pour cette étude. Ces paramètres sont : la masse d'adsorbant, la température du mélange et la concentration initiale de la solution en colorant.

### V-3-1 Choix des facteurs :

Pour l'étude de l'adsorption du colorant Noir Eriochrome T sur l'argile, nous avons fixés le pH= 2 et w= 250 rpm, et nous avons retenue les trois facteurs suivants dont les niveaux sont rassemblés dans le Tableau V-1 :

Facteur1 : La masse de l'adsorbant (g);

Facteur2 : La concentration initiale en colorant (mg/L);

Facteur3 : La température de la solution (°C).

Tableau V-1 : regroupement des facteurs du domaine d'étude.

code	Variable	- $\alpha$	-1	0	+1	- $\alpha$
x <sub>1</sub>	Masse de l'adsorbant (g)	0,01	0,028	0,055	0,081	0,1
x <sub>2</sub>	Concentration initiale en colorant (mg/L)	25	50,337	87,5	124,663	150
x <sub>3</sub>	Température (°C)	20	26,08	35	43,91	50

Tableau V.2 : Matrice des expériences :

Nombre d'essai	M (g)	C <sub>0</sub> (mg/L)	T (°C)
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	- $\alpha$	0	0
10	+ $\alpha$	0	0
11	0	- $\alpha$	0
12	0	+ $\alpha$	0
13	0	0	- $\alpha$
14	0	0	+ $\alpha$
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

# **Chapitre VI**

## **Résultats et discussions**



### VI-1-Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption de colorant :

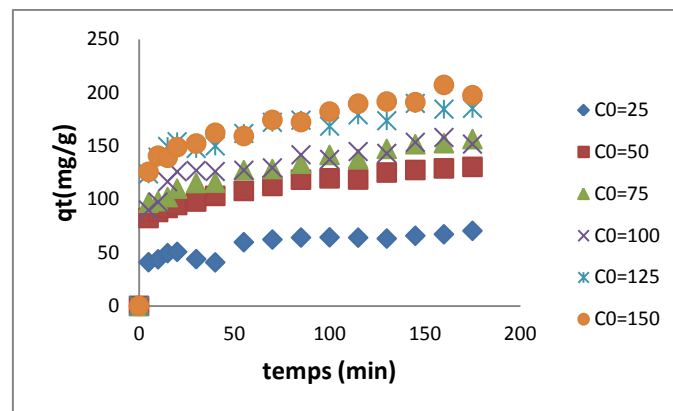
Le procédé d'adsorption du Noir Eriochrome T (NET) sur l'argile peut être influencé par plusieurs paramètres à savoir ; la concentration de l'adsorbât, le pH, la vitesse d'agitation, la masse de l'adsorbant et la température.

#### VI-1-1-L'influence de temps de contact et de la concentration initiale du NET :

Le choix d'étudier l'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant par l'argile comme premier paramètre est dû à son importance pour le reste des expériences, car il nous permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre ainsi que la quantité de colorant fixée.

L'étude est réalisée dans des conditions maintenues fixe : pH=2, masse de l'adsorbant égale à 0,025g, la vitesse d'agitation 500 rpm et à température ambiante. Les concentrations choisies de NET sont 25 ; 50 ; 75 ; 100 ; 125 ; 150 mg/L.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure ci-dessous :

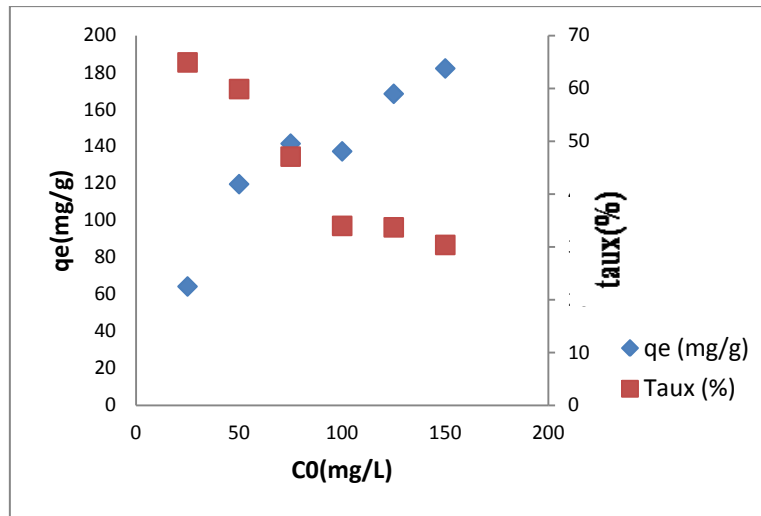


**Figure VI-1.** Evolution de la quantité adsorbée de NET par l'argile en fonction de temps de contact ( $m=0.025g$  ;  $pH=2$  et  $w=500tr/min$ ).

La figure VI-1 montre que la vitesse d'adsorption du colorant par l'argile évolue rapidement pendant les 20 premières minutes, puis diminue au cours du temps jusqu'à atteindre la saturation (état d'équilibre temps = 100min).

La cinétique d'adsorption rapide enregistrée pendant les premières minutes peut être expliquée par la disponibilité d'un nombre important de sites actifs à la surface de l'argile au début du processus d'adsorption. Avec le temps, la vitesse diminue suite à l'occupation des sites actifs encore vacants.

L'effet de la concentration initiale du NET sur l'adsorption et son taux d'élimination sont présentés sur la Figure VI-2.



**Figure VI-2 :** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre ( $m=0,025$  g ;  $pH=2$  et  $w=500$ tr/min).

Sur cette figure on remarque que le taux d'adsorption diminue quand la concentration initiale du colorant augmente. Cependant, la quantité réelle de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant augmente avec la concentration initiale du NET.

En effet, cette variation s'explique par l'augmentation du gradient de concentration entre l'adsorbât en solution et la surface de l'adsorbant.

Le taux d'élimination diminue de 64,89% pour 25 mg/L à 30,36% pour 150 mg/L et les quantités adsorbées augmentent de 64,28 mg/g pour 25 mg/L à 182,16 mg/g pour 150 mg/L.

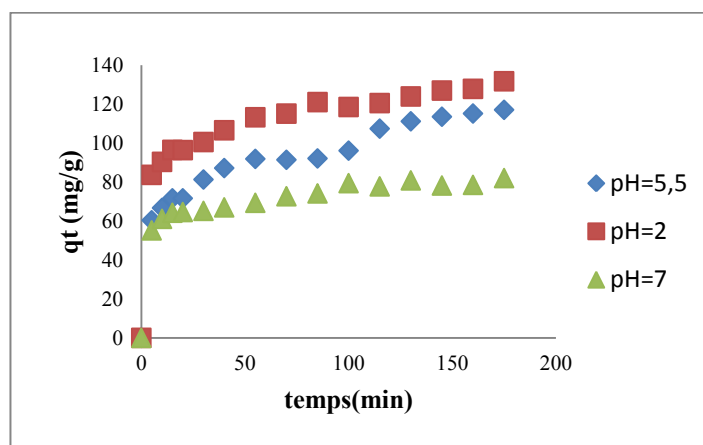
Ces résultats indiquent que la concentration initiale en NET a une influence sur la capacité d'adsorption de l'argile.

### VI-1-2- Influence du pH :

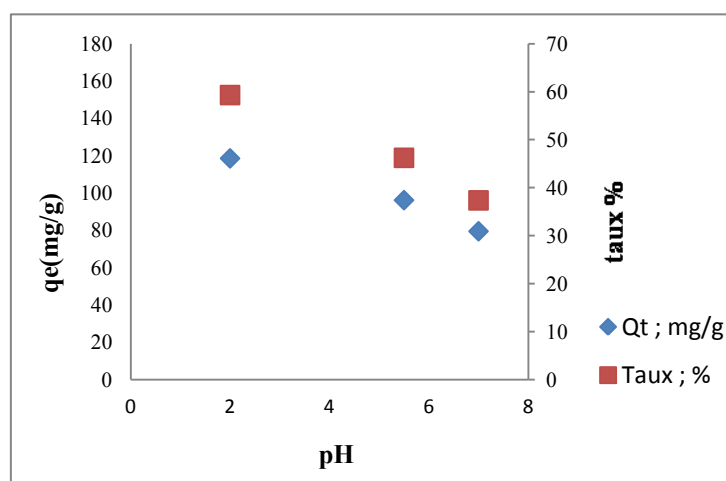
Le pH de la solution est un paramètre essentiel à prendre en compte dans le processus d'adsorption puisqu'il peut affecter aussi bien la charge superficielle de l'adsorbant que le degré d'ionisation de l'espèce se trouvant en solution. Par conséquent, le procédé d'adsorption dépend du pH du milieu réactionnel.

Cette présente étude est réalisée dans l'intervalle de pH de 2 – 7. Le pH de la solution (eau- Noir Eriochrome T) est ajusté aux valeurs prétendues par l'addition de HCl (0,1N) ou de

NaOH (0,1N). Nous avons gardés constante les autres conditions expérimentales excepté la concentration du NET ; nous l'avons fixé à 50 mg/L. Les résultats sont représentés sur les figures VI-3 et VI- 4.



**Figure VI-3 :** Influence du pH sur l'adsorption du NET par l'argile ( $C_0=50\text{mg/L}$  ;  $m=0,025\text{g}$  ; et  $w=500\text{tr/min}$ ).



**Figure VI-4 :** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction du pH à l'équilibre ( $m=0,025\text{g}$  ;  $w=500\text{tr/min}$  et  $C_0=50\text{mg/L}$ ).

Sur la figure VI-3, nous pouvons voir clairement que la quantité de NET adsorbée est maximale au milieu acide pour des pHs <5, elle diminue quand le pH augmente.

La quantité de NET adsorbée diminue de 118,51 mg/g à pH=2 à 79,43 mg/g à pH=7 soit des taux d'adsorption de 59,28% et 37,33% respectivement.

Le procédé d'adsorption est fortement lié à la nature anionique du NET et à la charge superficielle de l'argile. Ainsi, en milieu aqueux les équilibres acido-basiques interviennent

selon le pH du milieu : les groupements en surface peuvent être neutre (silanol :  $Si-O-$  et *aluminol* :  $Al-O-$ ) en milieu acide et ionisé en milieu basique.

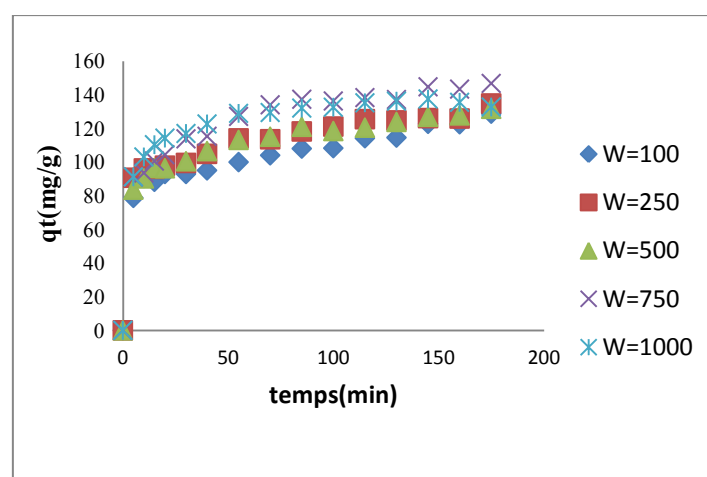
Pour le système argile-colorant, nous déduisons donc que la disponibilité des sites destinés à fixer un colorant anionique dépend du pH. A pH acide les sites actifs de nature anionique se trouvent protonés favorisant la réaction d'échange ionique. Cependant, en milieu basique l'adsorption est moins favorable vu que la charge superficielle de l'argile est négative et celle du NET est aussi négative.

### VI-1-3-Effet de la vitesse d'agitation :

La vitesse d'agitation est un paramètre important dans le processus d'adsorption qui met en jeu le transfert de matière. L'agitation permet d'homogénéiser la distribution des molécules de NET dans la solution et de réduire l'épaisseur de la couche limite de diffusion qui entoure les grains d'adsorbant.

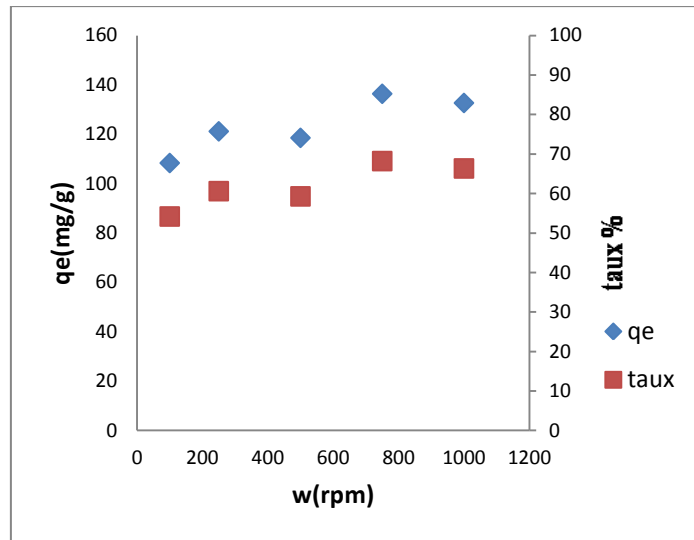
Pour étudier l'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de colorant adsorbée, on a mis en contact des solutions de colorant de concentration initiale de 50 mg/L avec 0,025g d'argile. Le pH est maintenu à 2 et la température est ambiante. La vitesse d'agitation est variée de 100 à 1000 rpm.

Les résultats sont rassemblés sur la figure VI-5. On remarque que la capacité d'adsorption augmente de manière non significative lorsque l'agitation augmente. Les quantités adsorbées varient 121,15 mg/g à 132,65 mg/g quand on passe de 250 à 1000 rpm.



**Figure VI-5:** Influence de la vitesse d'agitation sur la quantité adsorbée de NET sur l'argile ( $m=0,025g$  ;  $C_0=50mg/L$  et  $pH=2$ ).

Pour cette raison, nous avons choisi de travailler à 250 rpm comme vitesse optimale d'agitation pour le reste des expériences.

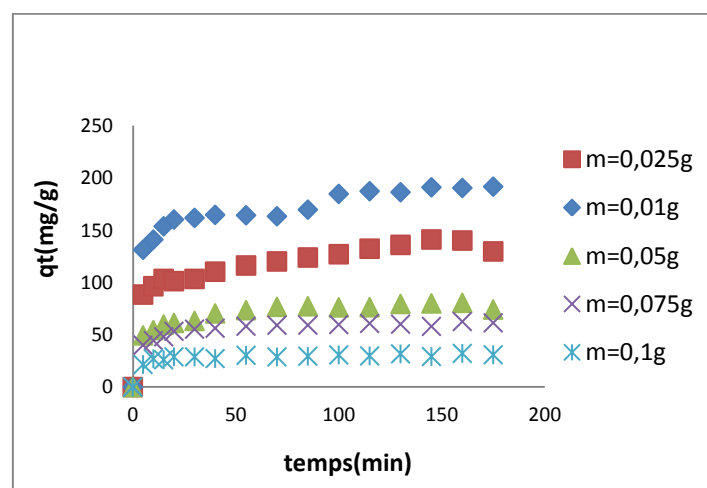


**Figure VI-6:** Evolution de la quantité équivalente et du taux d'adsorption en fonction de la vitesse d'agitation ( $m=0,025\text{ g}$  ;  $C_0=50\text{ mg/L}$  ;  $\text{pH}=2$ ).

#### VI-1-4 -Influence de la masse d'adsorbants :

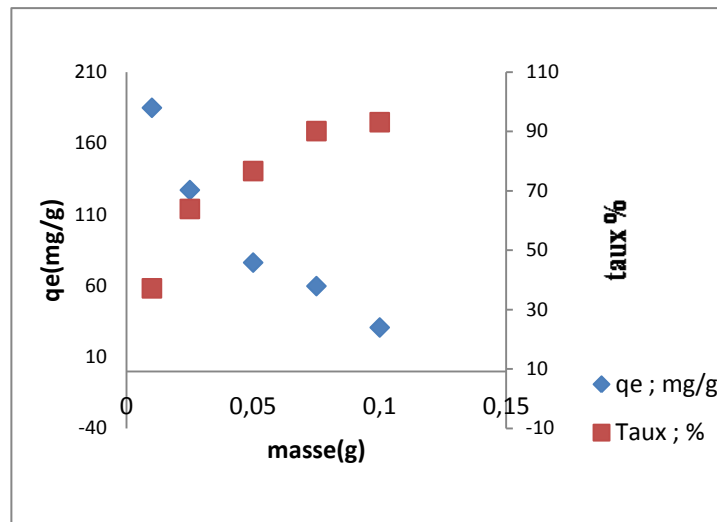
On a étudié l'influence de la masse d'adsorbant sur la quantité adsorbée, par le contact des solutions du NET à une concentration initiale de 50 mg/L avec des masses variables de l'argile : 0,01 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,075 et 0,1 g. La vitesse d'agitation a été maintenue à 250 tr/min et le temps d'équilibre est de 100 minutes.

Les résultats de cette analyse sont représentés sur la figure VI-7.



**Figure VI-7:** Evolution de la masse d'argile en fonction de temps de contact ( $C_0=50\text{ mg/L}$ ,  $\text{pH}=2$  et  $w=250\text{ tr/min}$ ).

Comme on peut le constater sur la figure VI-7, la quantité adsorbée diminue (le taux d'adsorption augmente) avec l'augmentation de la masse d'argile. En effet, lorsque la masse de l'adsorbant augmente le nombre de sites actifs disponibles augmente. Par conséquent, la masse optimale d'argile est de 0,01 g ; elle correspond à la quantité maximale de NET adsorbée.



**Figure VI-8:** Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse d'argile ( $C_i=50\text{mg/L}$  ;  $\text{pH}=2$  ; et  $w=250\text{tr/min}$ ).

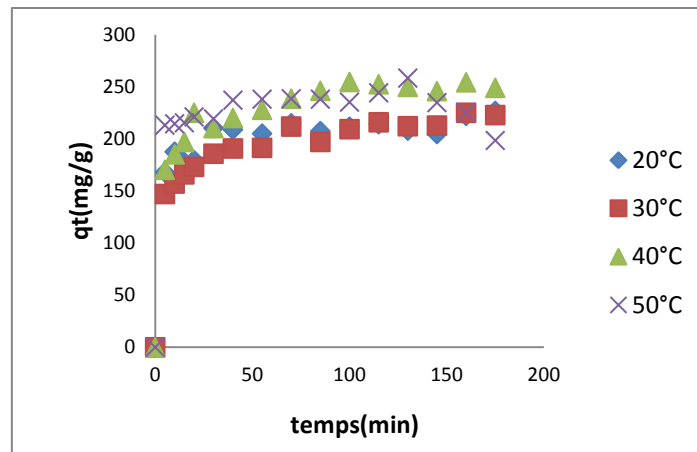
On remarque que lorsqu'on augmente la masse de l'argile le taux d'adsorption augmente de 37,14% pour 0,01g à 93,10% pour 0,1g. Ce qui implique une plus grande surface d'argile et par conséquent un plus grand nombre de sites actifs disponibles.

#### VI-1-5-Influence de la température :

La température est un paramètre important comme dans tout processus mettant en jeu une réaction chimique. Elle a pour effet d'homogénéiser la solution, de diminuer l'énergie d'activation et de réduire l'épaisseur de la couche limite qui entoure les grains d'adsorbant favorisant ainsi l'adsorption d'un soluté.

L'effet de la température sur l'adsorption du colorant, le NET, est réalisé en maintenant la température à la valeur désirée, dans la gamme de  $20^\circ$  à  $50^\circ\text{C}$  à l'aide d'un bain- Marie. Les autres conditions opératoires sont maintenues fixes.

Les résultats de cette analyse sont représentés dans la figure VI-9.



**Figure VI-9** : Influence de la température sur l'adsorption du NET par l'argile ( $C_0=50\text{mg/L}$  ;  $m=0,01\text{g}$  ;  $\text{pH}=2$  et  $w=250\text{tr/min}$ ).

Comme on peut le voir, la quantité adsorbée à l'équilibre augmente de 211,72 mg/g pour à 20°C à 235,30 mg/g à 50°C. Cette faible variation nous laisse penser qu'il s'agit plutôt d'une physisorption. L'augmentation de la température favorise l'augmentation de la vitesse de la diffusion des molécules du NET vers la couche limite externe.

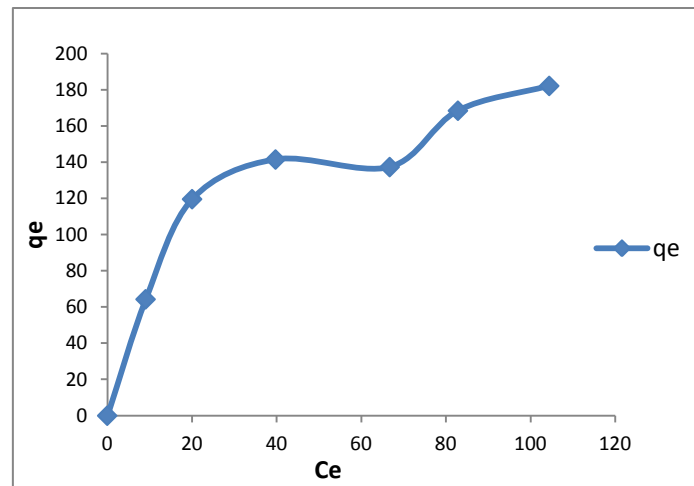
## VI-2- Isothermes d'adsorption :

### VI-2-1-Type d'isotherme :

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration équilibre de la solution à  $\text{pH}=2$  et à température ambiante.

La figure 9 montre que l'isotherme d'adsorption de la quantité du colorant augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis se stabilise pour atteindre un palier qui correspond à une saturation des sites d'adsorption.

Cet isotherme (figure VI-10) est comparé aux modèles donnés dans la classification de Giles et al [16]. C'est un isotherme de type L4. Il indique une adsorption en monocouche avec une faible compétition entre les molécules du NET et les molécules de solvant pour l'occupation des sites actifs [17,18].



**Figure VI-10:** Isotherme d'adsorption du colorant Noir Eriochrome T sur l'argile.

### VI-2-2-Modélisation des isothermes d'adsorption :

Afin de modéliser l'isotherme d'adsorption du NET sur l'argile, nous avons fait appel aux équations les plus répandues dans ce domaine à savoir : Freundlich, Langmuir, Tempkin et Dubinin-Radushkevich.

**Tableau VI-1:** représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.

Modèle	Paramètres	Les valeurs
Langmuir	$R^2$	0,964
	$Q_{\max}$ (mg/g)	250
	$K_L$ (L/g)	0,042
	$R_L$ (L/mg)	0,136 - 0,487
	$\Delta q$ (%)	3,24%
Freundlich	$R^2$	0,886
	$K_F$ (L/mg)	32,400
	$n_f$	2,674
	$\Delta q$ (%)	6,675%
Tempkin	$K_T$	0,608
	$RT/b(B_T \text{ (J. mol}^{-1}\text{)})$	42,415
	$R^2$	0,916
	$\Delta q$ (%)	1,03
Dubinin-Radushkevich	$B_{D-R}$	1,5E-5
	$q_s$ (mg/g)	157,543
	$E$ (kJ. mol $^{-1}$ )	0,182
	$R^2$	0,923
	$\Delta q$ (%)	1,06



Les constantes de ces différentes isothermes ainsi que les écarts type normalisé ( $\Delta q\%$ ) sont reportées dans le tableau VI- I.

La modélisation des isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile par le modèle de Langmuir, est réalisée sous sa forme linéarisé  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$  [21].

Le facteur de séparation  $R_L$  varie de 0,136 à 0,487 ; ce qui indique que l'adsorption est favorable. On note que l'adsorption est plus favorable à des concentrations faibles de NET vu les valeurs de  $R_L$  qui diminuent quand la concentration de NET augmente.

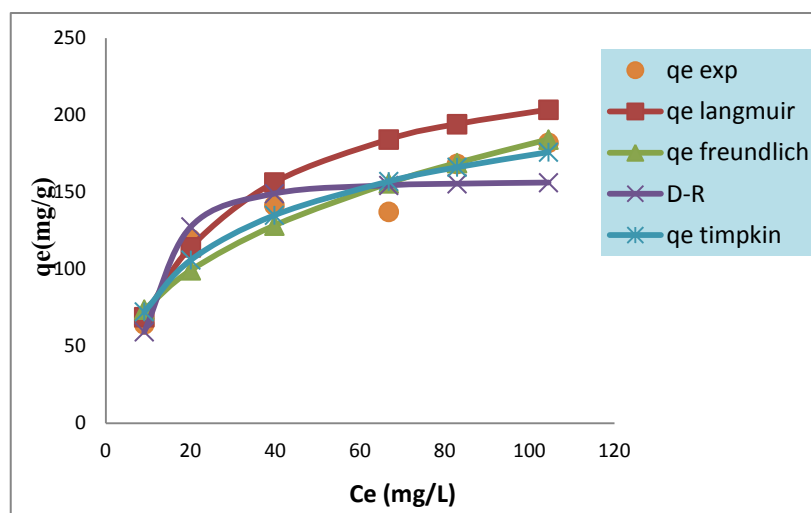
La constante de Langmuir  $k_L=0,042$  est faible nous indique une faible affinité de NET par rapport à l'argile [22].

Le modèle de Freundlich sous sa forme linéarisée  $\ln q_e = f(\ln C_e)$  est appliqué aux isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile. La valeur du facteur d'hétérogénéité  $\frac{1}{n} < 1$ ; ce qui veut dire que le processus d'adsorption du NET sur l'argile est favorable. Il y a lieu de noter aussi que la valeur de  $K_F$  est importante ; ce qui suggère que l'adsorbant a une très grande capacité d'adsorption [23].

Le modèle de Tempkin nous a permis de calculer une valeur de chaleur d'adsorption  $B_T = 42,415 \text{ J. mol}^{-1}$  [24].

Et pour le modèle de Dubinin-Radushkevich, nous avons calculé une énergie d'activation  $E_a = 0,182 \text{ kJ/mol}$  ; cette valeur inférieure à 20 kJ/mol est une caractéristique de la physisorption [24].

Les écarts types normalisés ( $\Delta q\%$ ) obtenues sont toutes faibles ; elles varient de 1,06 pour le modèle de Dubinin-Radushkevich à 6,67% pour le modèle de Freundlich. On note aussi que les coefficients de corrélation obtenus varient de 0,886 pour Freundlich à 0,964 pour le modèle de Langmuir. Ainsi, les quatre modèles décrivent bien le procédé d'adsorption du NET sur l'argile étudiée. Cependant, le meilleur modèle est celui qui assure un coefficient de corrélation élevé et un écart type normalisé faible ( $\Delta q\%$ ), ainsi le modèle de Langmuir est celui qui simule le mieux ce procédé.



**Figure VI-11** : Comparaison des quatre modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur l'argile avec celle obtenue expérimentalement.

La figure VI-11 représente les courbes théoriques des quatre modèles étudiés superposées sur les points expérimentaux. On remarque que la courbe théorique de modèle langmuir ( $R^2=0,964$ ;  $\Delta q = 3,24\%$ ) est la plus proche.

### VI-3-Calcul des paramètres thermodynamique :

L'étude thermodynamique est réalisée en se basant l'équation de Van't Hoff. Ainsi, les valeurs des paramètres thermodynamiques déterminées à partir du tracé de  $\ln K_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$  sont regroupées dans le tableau VI-2 :

**Tableau VI-2** : Les paramètres thermodynamique.

T (°K)	$\Delta G^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> K <sup>1</sup> )
293	-21,978	0,0458
303	-22,437	0,0458
313	-22,896	0,0458
323	-23,355	0,0458
$\Delta H^\circ$ (KJ. mol <sup>-1</sup> )	-8,535	

L'énergie libre d'adsorption est calculée à partir de l'équation de Gibbs :

$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ . La valeur négative ( $\Delta G^\circ < 0$  (KJ. mol<sup>-1</sup>)) démontre que l'adsorption du NET sur l'argile est spontanée et la diminution des valeurs de  $\Delta G^\circ$  montre que

ce processus devient moins favorable lorsque la température augmente. En outre, la valeur négative de  $\Delta H^\circ = (-8,54(\text{KJ. mol}^{-1}))$  suggère que le processus est de nature exothermique.

On voit bien que la valeur d'entropie  $\Delta S^\circ = 0,046(\text{KJ. mol}^{-1})$  est positive, constante et faible ; elle indique une augmentation de l'aspect aléatoire des interactions dans la couche de diffusion durant le processus d'adsorption.

#### VI-4-Les modèles cinétiques :

Afin de comprendre le mécanisme de la cinétique d'adsorption, nous avons exploité les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

##### VI-4-1- Cinétique de pseudo-premier ordre :

La cinétique d'adsorption pseudo-premier ordre est réalisée par le tracé de la courbe  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$ . Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau III :

**Tableau VI-3** : les paramètres de la cinétique de pseudo-premier ordre.

Co (mg/L)	$(q_{e,exp})(\text{mg/g})$	$(q_{e,cal})(\text{mg/g})$	$K_1$	ARE (%)	$R^2$
25	64,285	31,249	0,024	51,390	0,909
50	119,613	36,598	0,019	69,403	0,956
75	141,505	48,038	0,013	66,052	0,809
100	137,341	33,953	0,025	75,278	0,615
125	168,452	60,527	0,029	64,068	0,846
150	182,163	57,454	0,016	68,460	0,865

On constate que les valeurs des coefficients de corrélation  $R^2$  sont faibles, varient 0,615 à 0,956, indiquant que les tracés de  $\ln(q_e - q_t) = f(t)$  ne sont pas linéaires. Aussi, les écarts entre les valeurs de  $(q_{e,exp})$ . Et  $(q_{e,cal})$  sont très élevés ; ce qui signifie que l'adsorption du NET sur l'argile n'obéit pas à la cinétique du premier ordre.

### VI-4-2-Cinétique de pseudo-second ordre

Les paramètres de la cinétique d'adsorption du second ordre sont déterminés partir de la représentation linéaire de  $t/q_t$  en fonction du temps. Les valeurs des paramètres sont regroupées dans le tableau VI- 4 :

**Tableau VI- 4 :** Les valeurs des paramètres du modèle cinétique pseudo-second ordre.k

$C_i$ (mg/L)	( $q_e$ exp)(mg/g)	( $q_e$ cal)(mg/g)	$K_2$ ( $10^{-3}$ )	ARE (%)	$R^2$
25	64,285	71,942	1,17	11,909	0,986
50	119,613	133,333	0,82	11,467	0,996
75	141,505	158,730	0,58	12,172	0,993
100	137,341	158,730	0,76	15,573	0,994
125	168,452	188,679	0,82	12,007	0,996
150	173,735	196,078	0,80	12,85	0,997

On voit que les coefficients de corrélation  $R^2$  sont proches de 1. Les valeurs des capacités d'adsorption calculées ( $q_{e,cal}$ ) à partir du modèle du pseudo second-ordre sont voisines des valeurs expérimentales ( $q_{e,exp}$ ). En conclusion, la cinétique d'adsorption du NET sur l'argile suit le modèle de pseudo-second ordre.

Pour déterminer le type d'adsorption (physique ou chimique), nous nous sommes référées à l'équation  $\ln K_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT}$ , pour calculer l'énergie d'activation de la réaction d'adsorption. En effet, le tracé du graphe  $\ln K_2 = f(1/T)$  nous a permis de déterminer  $E_a=8,536$  kJ. mol<sup>-1</sup> à partir de la pente. Cette valeur indique que le processus d'adsorption est de type physique [6].

### VI-4-3-La diffusion intra-particulaire :

L'application de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales permet de tracer  $q_t = f(t^{0.5})$ [34]. Les résultats obtenus, pour les différentes concentrations initiales, sont représentés dans le tableau VI-5 :

**Tableau VI-5** : Les constantes du modèle de diffusion intra-particulaire.

Ci (mg/L)	$(q_{e,exp})(\text{mg/g})$	$(q_{e,cal})(\text{mg/g})$	Kd <sub>1</sub>	b1	R <sup>2</sup>	Kd <sub>2</sub>	b2	R <sup>2</sup>	ARE
25	46,285	63,461	3,92	32,44	0,937	1,83	45,161	0,932	1,651
50	119,613	118,39	4,79	72,48	0,981	4,12	77,19	0,976	0,895
75	141,505	138,47	6,15	80,77	0,925	5,47	83,77	0,972	1,550
100	137,341	141,09	12,91	61,61	0,894	4,16	99,49	0,881	2,836
125	168,452	173,69	13,71	94,50	0,978	3,94	134,36	0,939	1,491
150	182,163	181,8	5,422	123,31	0,985	6,458	117,22	0,932	1,582

On remarque que les coefficients de corrélation sont proches de 1 et les erreurs sont faibles.

Il faut rappeler que lorsque le tracé de  $q_t = f(t^{0.5})$  est une droite qui passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption [34]. Il paraît évident, d'après les courbes obtenues pour différentes concentrations initiales, que l'adsorption du NET se déroule en trois étapes. La première étape qui passe par l'origine est attribuée au transfert de matière, par diffusion du NET au sein de la solution vers la phase liquide située au voisinage de la surface de l'argile. La deuxième correspond à la diffusion de l'adsorbât à travers le film de liquide qui entoure le grain d'argile. Pour la troisième étape, elle correspond à la diffusion du NET dans les pores de l'argile. Cette dernière étape est l'étape limitante car c'est l'étape la plus lente du processus.

# **Chapitre VII**

## **Calcul du plan d'expérience**

**VII-1 Modélisation par la méthode des plans d'expérience :**

La recherche de l'équation du modèle qui approche mieux le procédé d'adsorption dans un réacteur batch est réalisé d'une manière continue. Trois paramètres susceptibles d'avoir une influence sur la réponse sont retenus pour cette étude.

Un modèle du premier degré avec interaction est postulé. Le plan factoriel complet associé, prévoit huit (ou  $2^3$ ) expériences. Au cas où le modèle s'avère non valide, le modèle du second degré est proposé. Selon un plan composite centré et isovariant par rotation, 20 essais au total seront exécutés.

**VII-2 Modélisation :****VII-2-1- Programmation des essais :**

Le nombre d'expériences nécessaires pour établir le modèle est :

points du plan factoriel:  $8 = n_f$

points au centre:  $6 = n_0$

points axiaux:  $6 = n_\alpha$  ( $\alpha$ : 1,68179).

- **Choix de la réponse**

La réponse  $y$  choisie à modéliser est la quantité du colorant adsorbée (mg) par unité de masse d'adsorbant (g) de l'argile défini par:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * 100$$

$C_0$ : concentration initiale en colorant (mg/L) ;

$C_t$ : concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/L);

$V$ : volume de la solution (mL).

- **Choix du plan expérimental** : Le plan choisi est un plan factoriel complet à deux niveaux et à 3 facteurs ( $2^3$ ), La matrice d'expérience est formée de 8 combinaisons des trois facteurs retenus pour notre étude.

**VII-2-2. Expérimentation :**

Les réponses  $Y_i$ , qui sont les quantités du colorant adsorbées par l'argile, ont été mesurées pour les vingt points expérimentaux.

Pour chaque essai, on fixe un paramètre à l'un de ces extremums, et on fait régler les deux autres à leurs niveaux maximum ou minimum, pour toutes les combinaisons possibles.

L'ensemble des résultats du plan d'expériences est rassemblé dans le tableau VII-1.

Tableau VII-1 : Matrice des expériences avec facteurs codés, non-codés et la réponse :

N°	PtType	Blocs	masse	Ci	T	masse	Ci	T	qe
1	1	1	-1	-1	-1	0,0280000	50,337	26,0800	150,36
2	1	1	+1	-1	-1	0,0810000	50,337	26,0800	60,21
3	1	1	-1	+1	-1	0,0280000	124,663	26,0800	232,45
4	1	1	+1	+1	-1	0,0810000	124,663	26,080	120,68
5	1	1	-1	-1	+1	0,0280000	50,337	43,9100	159,63
6	1	1	+1	-1	+1	0,0810000	50,337	43,9100	61,15
7	1	1	-1	+1	+1	0,0280000	124,663	43,9100	236,45
8	1	1	+1	+1	+1	0,0810000	124,663	43,9100	127,83
9	-1	1	- $\alpha$	0	0	0,0099325	87,500	34,9950	254,62
10	-1	1	+ $\alpha$	0	0	0,0990675	87,500	34,9950	81,50
11	-1	1	0	- $\alpha$	0	0,0545000	25,000	34,9950	43,05* (R)
12	-1	1	0	+ $\alpha$	0	0,0545000	150,00	34,9950	206,41
13	-1	1	0	0	- $\alpha$	0,0545000	87,500	20,0018	111,48
14	-1	1	0	0	+ $\alpha$	0,0545000	87,500	49,9882	122,11
15	0	1	0	0	0	0,0545000	87,500	34,9950	124,85
16	0	1	0	0	0	0,0545000	87,500	34,9950	131,02
17	0	1	0	0	0	0,0545000	87,500	34,9950	133,94
18	0	1	0	0	0	0,0545000	87,500	34,9950	121,42
19	0	1	0	0	0	0,0545000	87,500	34,9950	125,71
20	0	1	0	0	0	0,0545000	87,500	34,9950	128,11

Les résultats de la matrice précédente sont analysés en utilisant le programme statistique, Minitab V16, fonctionnant sous Windows7.

Les coefficients d'un modèle polynomiale quadratique sont estimés par régression multiple en utilisant la méthode des moindres carrés.

Les effets d'interaction, les coefficients de régression, les erreurs standards, le T-student et la P-value sont regroupés dans le tableau suivant :



VII-3 Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse  $q_e$  :Tableau VII-2 Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse  $q_e$ 

Term	Coef	SE Coef	T	P
Constant	146,8	24,26	6,052	0,000
Masse	-3684,6	275,24	-13,387	0,000
Ci	0,4	0,23	1,667	0,130
T	3,9	0,99	3,954	0,003
masse*masse	20170,2	1415,62	14,248	0,000
Ci*Ci	0,0	0,00	4,871	0,001
T*T	-0,0	0,01	-3,984	0,003
masse*Ci	-4,0	1,32	-3,050	0,014
masse*T	-2,7	5,51	-0,498	0,631
Ci*T	0,0	0,00	0,090	0,930

$$S = 3,68108 \quad \text{PRESS} = 413,960$$

$$\mathbf{R-Sq} = 99,78\% \quad \mathbf{R-Sq(pred)} = 99,24\% \quad \mathbf{R-Sq(adj)} = 99,55\%$$

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme d'un polynôme de 2<sup>nd</sup> ordre:

$$\hat{q}_e = 146,8 - 3684,6m + 3,9T + 20170,2m^2 - 4m.C_i$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Un coefficient est dit significatif, s'il est significativement différent de zéro pour un degré de confiance de 95%. Autrement dit, un coefficient est significatif s'il a une P-value < 0,05, dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse (voir le tableau ci-dessus) et sera supprimé de l'équation de régression.

Les coefficients ayant des signes positifs contribuent à l'augmentation de la quantité adsorbée et les coefficients à signes négatifs la réduisent.

La qualité du modèle prédit  $\hat{q}_e$  est évaluée par le coefficient de détermination. Ainsi,  $R^2 = 99,78\%$  indique que le modèle de régression est significatif à 99,78% du degré de confiance, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 99,78% des réponses mesurées. La valeur de  $R^2_{aj}$  est aussi élevée et égale 99,55%.

L'analyse des variances permet d'estimer si le modèle prédit est significatif et adéquat.

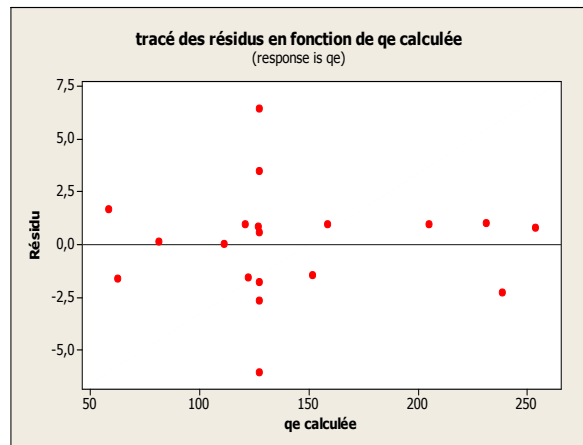
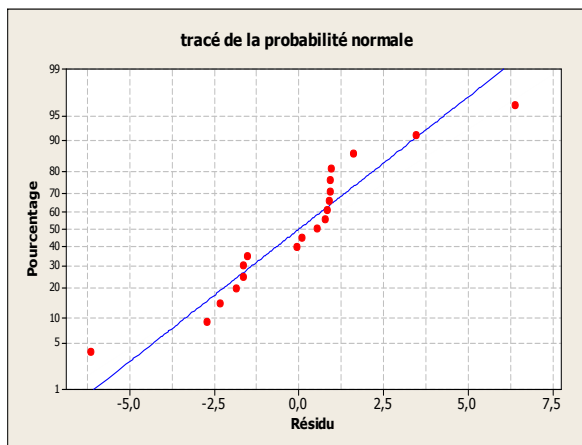
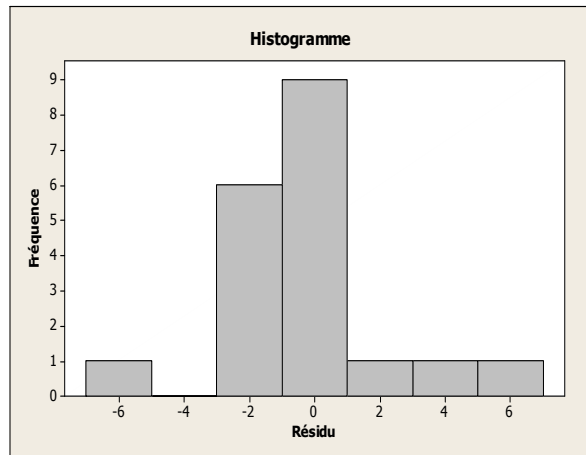
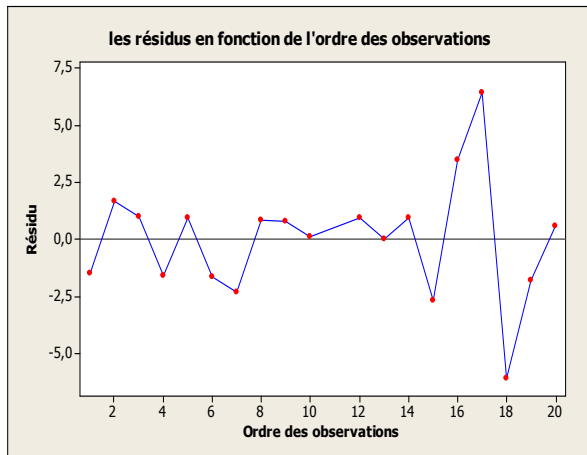
VII-4 Analyse des Variances pour  $q_e$  :

Source	DL	Seq SS	Adj SS	Adj MS	F	P
Regression	9	54419,7	54419,7	6046,63	446,24	0,000
Linéaire	3	50626,8	3359,0	1119,66	82,63	0,000
masse	1	35897,1	2428,3	2428,26	179,20	0,000
Ci	1	14617,0	37,6	37,65	2,78	0,130
T	1	112,7	211,8	211,82	15,63	0,003
quadratique	3	3663,4	3663,4	1221,13	90,12	0,000
masse*masse	1	3160,5	2750,9	2750,89	203,01	0,000
Ci*Ci	1	287,9	321,4	321,44	23,72	0,001
T*T	1	215,1	215,1	215,06	15,87	0,003
Interaction	3	129,6	129,6	43,18	3,19	0,077
masse*Ci	1	126,1	126,1	126,09	9,31	0,014
masse*T	1	3,4	3,4	3,35	0,25	0,631
Ci*T	1	0,1	0,1	0,11	0,01	0,930
Erreur résiduel	9	122,0	122,0	13,55		
Manque d'ajustement	4	20,5	20,5	5,13	0,25	0,896
Erreur pure	5	101,4	101,4	20,29		
Total	18	54541,7				

Le test de Fischer et de la P-value ( $<0,05$ ) indique que le modèle quadratique est significatif et adéquat. En effet, la valeur de la p-value dû au manque d'ajustement (lack of fit = 0,896) est  $>0,05$  indique que le modèle ne présente pas de biais. Ce résultat est confirmé par le rapprochement des valeurs de  $q_e$  calculées par le modèle et celles obtenues expérimentalement (voir le tableau suivant).

Tableau VII-4: Plan central composite

Obs	StdOrder	$q_e$	Fit	SE Fit	Residual	St Resid
1	1	150,360	151,866	3,220	-1,506	-0,84
2	2	60,210	58,563	3,220	1,647	0,92
3	3	232,450	231,474	3,028	0,976	0,47
4	4	120,680	122,291	3,028	-1,611	-0,77
5	5	159,630	158,672	3,220	0,958	0,54
6	6	61,150	62,779	3,220	-1,629	-0,91
7	7	236,450	238,750	3,028	-2,300	-1,10
8	8	127,830	126,978	3,028	0,852	0,41
9	9	254,620	253,822	2,928	0,798	0,36
10	10	81,500	81,374	2,928	0,126	0,06
12	12	206,410	205,486	3,085	0,924	0,46
13	13	111,480	111,501	2,928	-0,021	-0,01
14	14	122,110	121,165	2,928	0,945	0,42
15	15	124,850	127,535	1,502	-2,685	-0,80
16	16	131,020	127,535	1,502	3,485	1,04
17	17	133,940	127,535	1,502	6,405	1,91
18	18	121,420	127,535	1,502	-6,115	-1,82
19	19	125,710	127,535	1,502	-1,825	-0,54
20	20	128,110	127,535	1,502	0,575	0,17

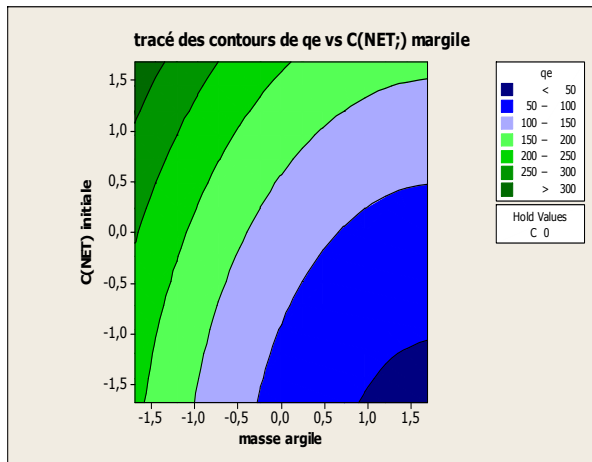


D'un autre coté, les graphes représentés ci-dessus confirment les résultats précédents.

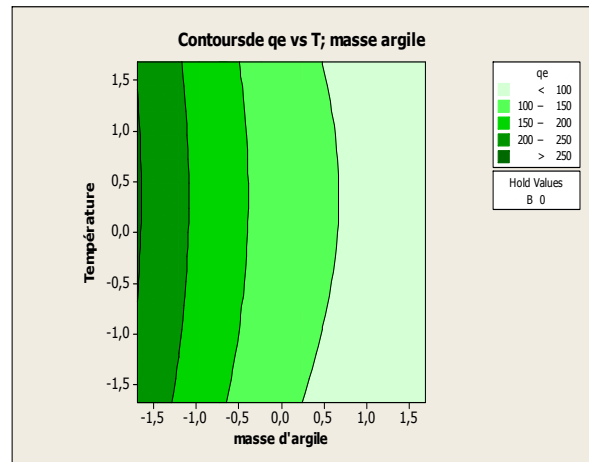
- 1- Le tracé de la probabilité normale : les résidus apparaissent distribués normalement en ligne droite, ce qui prouve que les valeurs obtenues sont normales, symétriques et qu'il n'y a pas de valeurs anormales ou aberrantes.
- 2- Le tracé de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction des résidus. : les résidus semblent dispersés de façon aléatoire autour de zéro. Aucune preuve de variance non constante, conditions manquantes, données aberrantes ou de points d'influence existent.
- 3- l'histogramme : semble normale, aucune asymétrie ou valeur aberrante n'est signalée.

- 4- les résidus en fonction de l'ordre des observations : les résidus semblent dispersés de façon aléatoire autour de zéro, ie, qu'il n'existe aucune preuve que les termes d'erreurs soient corrélés entre eux.

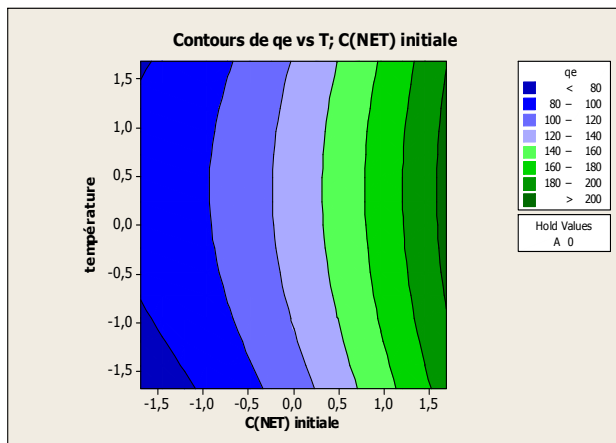
### VII-5 Optimisation :



(a)



(b)



(c)

**Figures VII-1 : les plans de surfaces**

L'équation du modèle nous a permis de tracer les plans de contours pour mieux voir l'effet des différents paramètres sur la quantité de NET adsorbée. Les plans de contours sont regroupés dans la figure n°VII-1. On remarque sur le plan de contour (a) que les meilleures quantités adsorbées sont obtenus lorsqu'on travaille avec des concentrations élevées et des masses d'argile faibles. Sur les plans de contours (b) et (c), on remarque que, la température n'a pas

d'effet notable sur la quantité de NET adsorbée lorsqu'on change la masse d'argile ou la concentration initiale de NET.

La valeur optimale de la quantité de NET adsorbée de 300 mg/g est obtenue avec une désirabilité de 99,99%, à l'aide de l'équation du modèle proposé, en fixant les valeurs des conditions opératoires comme suit :

$$\text{Masse} = 0,0187828 \text{ g}$$

$$\text{Ci} = 147,153 \text{ mg/L}$$

$$\text{T} = 49,9882 \text{ }^\circ\text{C}.$$

**Conclusion**

## Conclusion:

Dans ce travail nous avons abordé deux opérations, l'une sur la cinétique et l'équilibre d'adsorption l'autre sur la modélisation par un plan d'expérience.

L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimique (temps de contact, concentration initiale du colorant en solution, pH, masse d'adsorbant, température et vitesse d'agitation) sur l'adsorption du Noir Eriochrome T sur l'argile a montré que :

- L'équilibre de l'adsorption est atteint pendant les 20 premières minute de temps de contact adsorbant-adsorbât.
- La quantité de colorant adsorbée par l'argile augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.
- L'adsorption du NET est plus favorable en milieu acide  $\text{pH} < 5,5$ .
- La vitesse d'agitation n'a pas d'effet sur la quantité de colorant adsorbée au-delà de la vitesse de 250 rpm.
- Le taux d'élimination croît avec la diminution de la masse d'argile.

La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permet, de montrer que le modèle de Langmuir décrit d'adsorption du NET par l'argile avec une meilleure précision  $R^2$  égal à 0,964 et une faible erreur  $\Delta q$  à 3,24%.

Les paramètres d'équilibre  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1 : l'adsorption sur l'argile utilisé est favorable. La valeur de l'énergie dans le modèle de D-R inférieur à 20 kJ, ce qui caractérise la physisorption. La valeur de  $1/n$  dans le modèle de Freundlich étant inférieur à 1 le type L est confirmé selon la classification de Gill, les molécules du NET s'adsorbent en monocouche.

La modélisation des résultats par les équations cinétiques nous indique que l'adsorption du colorant est mieux décrite par le modèle de second ordre et la diffusion intra particulaire est une étape limitante.

L'étude thermodynamique nous donne une enthalpie négative inférieure à 40kJ/mol (-8,535kJ/mol) ce qui confirme une physisorption. Les valeurs de l'énergie libre  $\Delta G$  sont négatives donc la réaction du processus est spontanée. Pour toutes les températures étudiées l'entropie  $\Delta S$  est positive l'adsorption sur ce matériau indique une augmentation de l'aspect aléatoire des interactions dans la couche de diffusion durant le processus d'adsorption.

La modélisation du processus d'adsorption du colorant Noir Eriochrome T sur l'argile par la méthode des plans d'expériences ; plan factoriel complet à deux niveaux ( $2^3$ ), permet

d'aboutir à un modèle quadratique avec interactions, La méthode des surfaces de réponse (MSR) a permis d'optimiser la quantité de NET adsorbée en agissant sur les conditions opératoires.

En perspectives, on prévoit:

- d'utiliser d'autres produits locaux sans aucun traitement chimique dans l'esprit de la protection de l'environnement ;
- et de coupler la technique d'adsorption avec une méthode biologique ou électrochimique afin de minéraliser totalement le polluant organique.



# Références bibliographiques

### Les références bibliographiques :

[1]:M.A. Ronaldo, Roque-Malherbe ; « adsorption and diffusion in nanoporous materials » ; Edition CRC Press ; Taylor et Francis Group ; (2007).

[2]:J. Reungoat ; « Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et oxydation par l'ozone. Application au traitement d'effluent aqueux industriels » ; Thèse doctorat ; Université de Toulouse France (2007).

[3]:EI Azouzi M ; « Persistance, mobilité et photo dégradation de l'imazapyr dans le sol eau » ; Thèse de doctorat d'état ; Université. Mohamed V ; faculté des sciences de rabat Maroc (1990).

[4]:E. Mecherafi ; « Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux » ; Thèse de doctorat ; Université ; Mohamed V faculté des sciences ; rabat Maroc ; (2002).

[5]:R. Gaboriaud ; « Thermodynamique, Eléments fondamentaux de l'énergétique et de la cinétique chimique », Ed ellipses (1998).

[6]:W.J. Weber; Ginley P.M.Mc ; Katz ; Water Res. **25**;(1991); 499-528.

[8]:J.S. Mattson; Mark H.B; NewYork; Marcel Dekker; Inc. 1971.

[9]:W.J. Weber, B.M. Vanvliet; In « Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase», Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res; **23**; (1989); 267-273.

[10]:E. Ferrage ; « Etude expérimentale de l'hydratation par simulation des raies 001 de diffraction des rayons X. implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne » ; Thèse doctorat ; Université Joseph Fourier- Grenoble I ; France (2004).

[11]:I. I. Salam, T. J. Bandor; « Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon»; journal of colloid and interface science; **264** ; (2005); 37-312.

[12]:sylvain. Letarte ; « Etude de l'adsorption du furane sur deux types de substrats et des effets produits par un bombardement électronique de faible énergie » ; Thèse de Doctorat ; université de Laval ; Faculté des Sciences et de Génie université Laval ; (1999).

- [13]:M. L. Sekrika ; « Etude comparative de la capacité d'adsorption du charbon activé du noyau de datte » ; Mémoire Magister ; Anaba ;(2000).
- [14]:M. Babane ; « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption » ; Edition Elsevier Paris ;(2000).
- [15]:N. Barka ; «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté », Thèse Doctorat, Agadir Maroc ; (2008).
- [16]:R. Papin. C ; Lorrain technique d'ingénieur ; J2730.
- [17]:A. Dąbrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak. « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review»; Chemosphere; 58; (2005); 1049-1070.
- [18]:F. Boudrahem ; « Contribution à l'étude de l'adsorption des ions pb (+II) par des charbons actifs dans un réacteur agité fermé » ; Thèse de Magistère ; université de Bejaïa, Algérie. (2006).
- [19] : M. Belmouden ; « contribution a l'étude de l'adsorption de deux familles de polluants organiques sur charbons actifs et sols », Thèse de Doctorat Faculté des sciences d'Agadir, (2000).
- [20]:F. Rouesac, A. Rouesac ; «Analyse chimique, méthode et technique instrumentales modernes » ; Edition Dunod ; Paris ; (2000).
- [21]:R. Baccara et al; Journal of Hazardous Materials; **162**; (2009); 1522-1529.
- [22]:C. H. Giles, D. Smith; « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical »; journal of Colloid and Interface Science **47**; (1974); 755-765.
- [23]:O. Hamdaoui, J. Hazard; Materials; **135**; (2006); 264–273.
- [24]:W. Fritz, E.U. Schlunder; Chem. Eng. Sci; **29**; (1974); 1279–1282.
- [25]:C.J. Radke, J.M. Prausnitz; Ind. Eng. Chem. Fund; **11**; (1972); 445–45.
- [26]:J. Toth, J; Colloid Interf. Sci; **225**; (2000); 378–383.
- [27]:C. W. Cheung; J.F. porler; G. Mckay; « Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char »; J. chem technol. Biotechnol; **75**; (2000); 963-970.

- [28]:Y. S. Ho, J. C. Ng, G. Mackay; « kinetics of pollutants sorption by biosorbents : review. Separation purify »; methods **29**; (2000); 189-232.
- [29]:E. L. Cochrane et al; « A comparaison of low-cost biosorbents and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media »; journal of hazardous materials **137**; (2006); 198-206.
- [30]:F. A. Batzias; D. K. Sidoras; « dye adsorption by prehydrolysed beech saw dust in batch and fixed-bed systems » bioresource technology **98**; (2007); 1208-1217.
- [31]:Y. S. Al- Dega et al; « Sorption of Zn (II), Pb (II) and Co (II) using naturel sorbents: equilibrium and kinetics studies » Water Research **40**; (2006); 2645-2658.
- [32]:V. C. Srivastava et al; « adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics »; Colloids and surfaces A physicochem. Eng. Aspect **272**; (2006); 89-104.
- [33]:Y. Önal, C. Akmil. Başar, ç. Sarici Ozdemir; « investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite Green into activated carbon »; journal of hazardous materials; **146**; (2007); 194-203.
- [34]:V. Smirnov ; « Géologie des minéraux utiles » ; Ed Technip ; (1988).
- [35]: H. Zollinger; Color chemistry. synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments; 2<sup>nd</sup> Ed ;VCH;(1991).
- [36]:S.J. Allen, J. Koumanova; Chem, Technol, metall; **3** ;( 2005); 175-192.
- [37]:L. Howard. Needles;«Textile fibres, dyes, finishes, and processes»; University of California, Davis California (Mars 1986).
- [38]:K. Hunger; « industrial dyes, chemistry, properties, and applications »; Ed Wiley vch (2003).
- [39]:N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu; Chemosphere **55**; (2004); 35-43.
- [40]:D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber; Appl. Surf. Sci; **167**; (2000); 51-58.
- [41]:C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann; J. Photochem. Photobiol. A: Chem. **158** ; (2003) ; 27-36.

[42] : Oubagha Noura; « Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique » ; Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi Ouzou; (2011).

[43]: S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs; *Pharmacol Rev*; 43 ;( 1991); 109–142.

[44]:J SHORE. «Colorant and auxiliaries,Organic chemistry and application properties. Volume1-colorant.BTTG-Shirley, society of dyers and colourists, Manchester, Angleterre;(1990).

[45]:Mr Boumaza Salim ; «Optimisation et Modélisation de la fabrication du Charbon actif, Application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse » ; mémoire de Magister; Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene ;( 2011).

[46]:L. Howard. Needles, «Textile fibres, dyes, finishes, and processes»; University of California, Davis California ;( Mars1986).

[47]:M. Lemonnier, M. Viguié ; «Les textiles et leur entretien»;7<sup>ème</sup> Edition Jacques Lanore, Paris, (2002).104-105,

[48]:J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz;« Chimie organique, 3.composés Organiques complexes» ; Editions Flammarion Sciences; Paris, (1974).232-235,

[49] : J.Belegald ; «Les colorants industriels»; Encyclopédie « médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques» ; Editions techniques ; à paris ; 60-82 ;(1987).

[50]: R.G. Zepp and D.M. Cline ; *Environment. Sci. Tech* ; **11** ;(1997); 359-366.

[51] : E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard ; *Mat* ; **98** ;(2003); 91-106.

[52]: N. Yahyaoui ; «Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxapatite et charbon actif» ; mémoire de magister ; université Mouloud Maamri Tizi Ouzou ;( 2012).

[53]: A. Elabed ; « Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique » ; Thèse Doctorat ; Université Mohammed V ; Maroc ;( 2007).

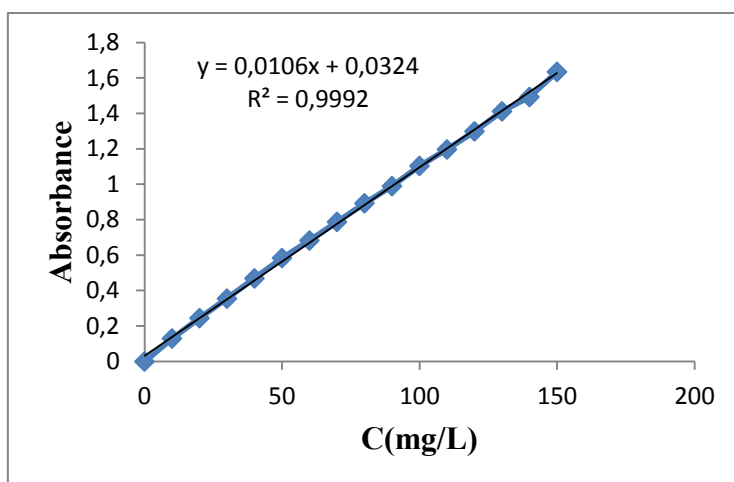
- [54]: L. Meljac ; « Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés- modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène » ; Thèse de Doctorat ; Université de Jean Monnet ; St-Etienne ;(2004).
- [55]: J. Omlin, L. Chesaux ; « Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines » ; Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne ;( 2010).
- [56]: S.E.Bailey, T.J Olin, M .Bricka, D.D Adrian; Water research; **33**; (1999); 2469–2479.
- [57]: O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B.Arikan, J;Hazardous.Materials. **B108** ;( 2004); 183–188.
- [58]:M. Otero,F. Rozada, L.F. Calvo, A.I.Garcia, A.Moran; Biocheme. Eng. J; **15**; (2003);59.
- [59]:M. Streat, J.W Patrick, and Comporro M.J Perez; Water research; **29** (1995); 467.
- [60]: G .San Miguel, G.D .Fowler, and C.J Sollars; Sep. Sci. Technol; **37** (2002); 663.
- [61]:M. Shimada, H.Hamabe.,T. Iida., K. Kawarada and T .Okayama; J. Porous Mat; **6**;(1999);191.
- [62]:V.J.P. Poots, G .McKay and J.J Healy;Water Res ;**10**;(1976); 1061.
- [63]: S.A .Figueiredo, J.M. Loureiro, and R.A. Boaventura;Water Res; **39**; (2005); 4142.
- [64]:M.O. Adebajo, R.L.Frost, J.T. Klopogge, O .Carmody, and S. Kokot; J.Porous Mater; **10**; (2003); 159.
- [65]:S.M. Auerbach, K.A. Carrado, and P.K. Dutta; « Hanok of zeolite science and technology»; New York: Marcel Dekker; (2003).
- [66]: M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, M.N. Ahmad; J. Environ. Manage; **69**; (2003); 229–238.
- [67]:S.Cailler, S. Hennin ; « Minéralogie des argiles tome II (classification et nomenclature) » ; Technique et documentation, (1982).
- [68] : G. Philipponat, B. Hubert ; « Fondations et ouvrages en terre » ; 21-32 ;(2007).
- [69] : S. Bendou ; « Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture » . Mémoire de Magister ; Université de Boumerdes (2009).

- [70] :L. Amirouche; « Etude du pouvoir de sorption du cuivre (II), du zinc (II) et des Poly phénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes » ; Mémoire de Magister ; Université Mouloud Mammeri (TIZI-OUZOU) ;(2011).
- [71] : R. Gleaser ; « Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables » ; Thèse de doctorat ; Université Paris VI ;(1953).
- [72] : H. Chamayou, JP. Legros ; « Les bases physiques, chimiques et minéralogiques de la science du sol » ; Agence de coopération culturelle et technique ; Presses universitaires de France ; 68-70 ; (1989).
- [73]: J. Wakim ; « Influence des solutions aqueuse sur le comportement mécanique des roches argileuses » ; Thèse de doctorat de l'école nationale supérieure des mines de paris. France ;(2005).
- [74] : Baziz Mrien ; « synthèse et caractérisation de nanocomposites polyaniline-sépiolite » ; Mémoire de magister ; Université Mohammed Boudiaf d'Oran ; (2010)
- [75]: M.W.Lertwimolnun, « Mechanisms of protein resistance of adsorbed PEG Graft Copolymer »; journal of Diss –Ethno ;( 2001).
- [76]: D. Sylvain ; « Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière Organique pétrolière » ; Thèse doctorat ; université d'Orléans ; (2007).
- [77]: I.C. Bourg ; « Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : transport diffusif des traceurs ionique ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titration acide-base de la montmorillonite » ;Thèse doctorat ; Université de Pau et des Pays de l'Adour ; (2004) .
- [78]: J. Goupy; revue de statistique appliquée; Tome 38 ; 4; (1990) ; 5-44.
- [79]:G. Sado, M. CH. Sado ; « plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité » ; Edition Afnor ; (2000).
- [80] : J. Goupy, L. Creighton, « Introduction aux plans d'expériences » 3<sup>ième</sup> Ed, Dunod ; (2006).
- [81]:J.GOUPY ; « Les plans d'expériences» ; Revue MODULAD ; (2006).

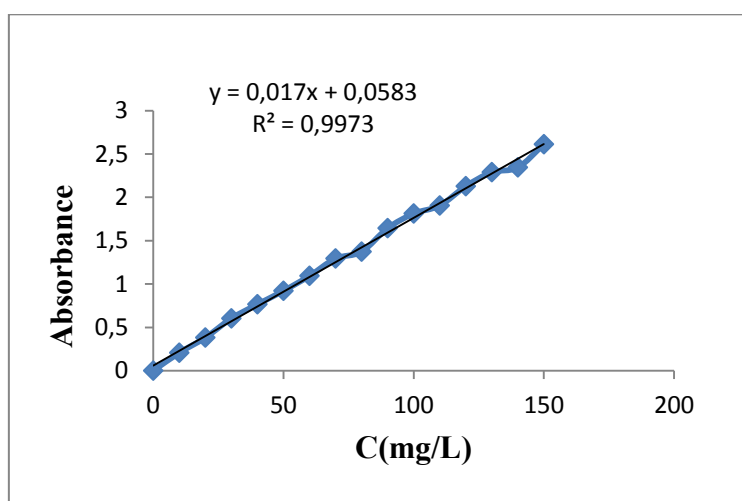
- [82]:J.GOUPY ; « Modélisation par les plans d'expériences » ; Techniques de l'ingénieur ; R 275, 2000.
- [83]:V.KAFAROV ; « Méthodes cybernétiques et technologie chimique » ; Ed Mir ; Moscou ; (1974).
- [84]: P.Ozil ; « Plans d'expériences, DOE » ; photocopié E.N.S d'Electrochimie et d'Electrometallurgie ; INPG ; (1997).
- [85]: J. Goupy ; «plans d'expériences pour surface de réponse », 2<sup>ième</sup> Ed, Dunod ; (1999).
- [86]:G. Saporta ; « théorie et méthode de la statistique », Ed Technip ; (1978).
- [87]: P.DAGNELIE ; « Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats » ; Edition LES PRESSES AGRONOMIQUES DE GRENOBLE ; A.S.B.L ; (2003)
- [88]: P.W.ARAUJO, R.G.BRERETON; « Experimental design: Optimization »; Analytical chemistry; vol. 15; N° 2; (1996).



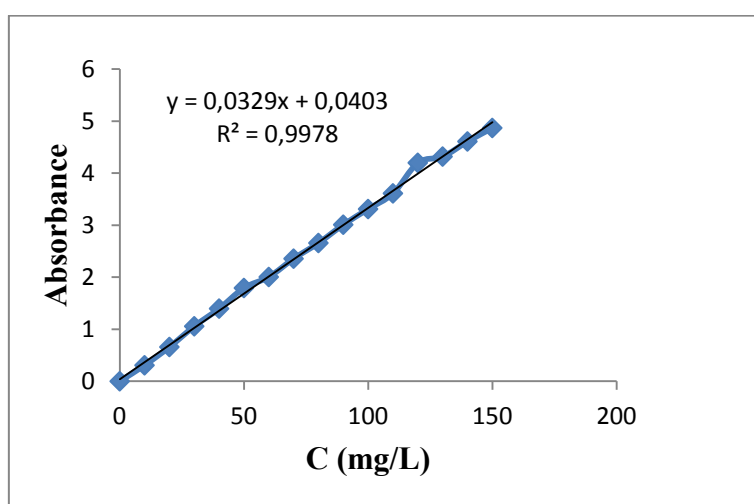
# **Annexes**



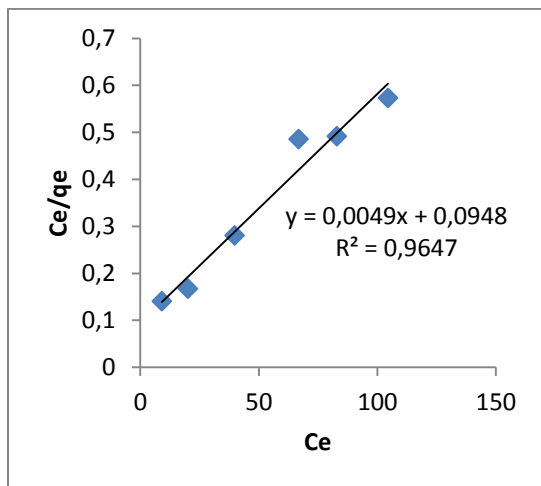
**Figure 1** : Courbe D'étalonnage pH=2



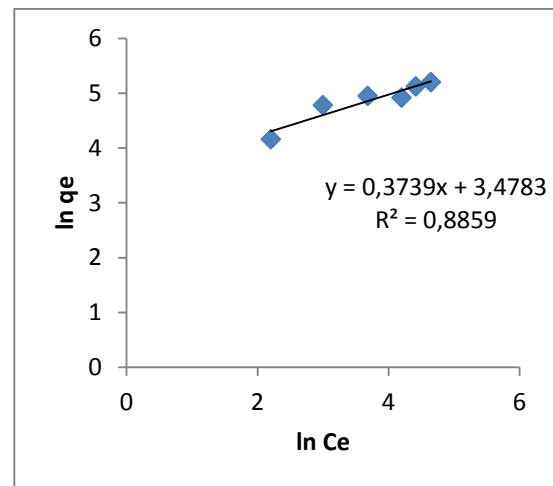
**Figure 2** : Courbe D'étalonnage pH=5,5



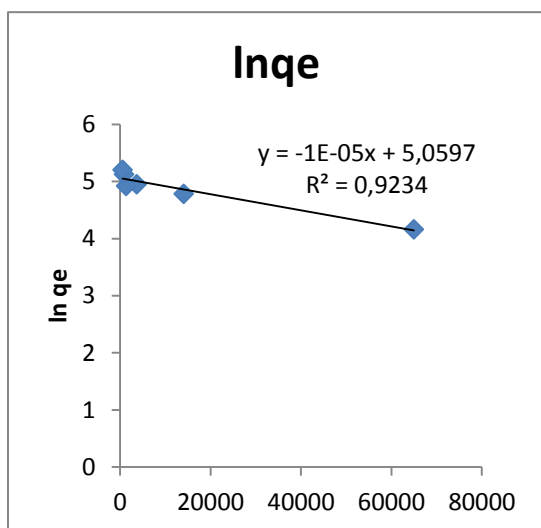
**Figure 3**: Courbe D'étalonnage pH=7



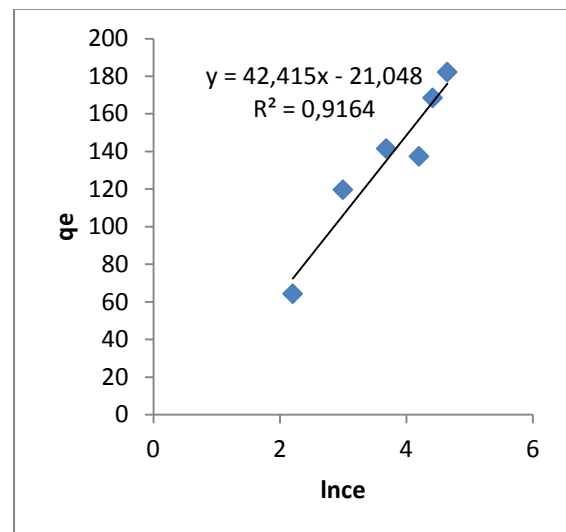
**Figure 1** : Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Langmuir.



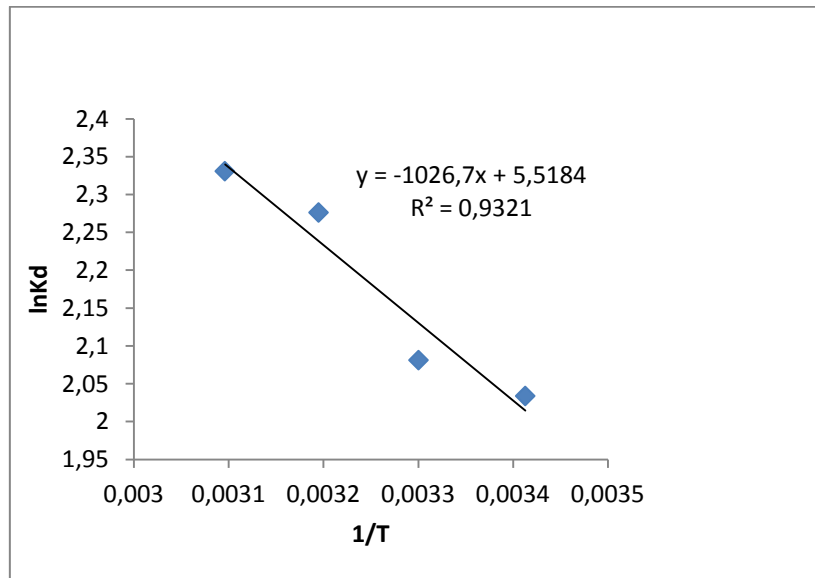
**Figure 2** : Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Freundlich.



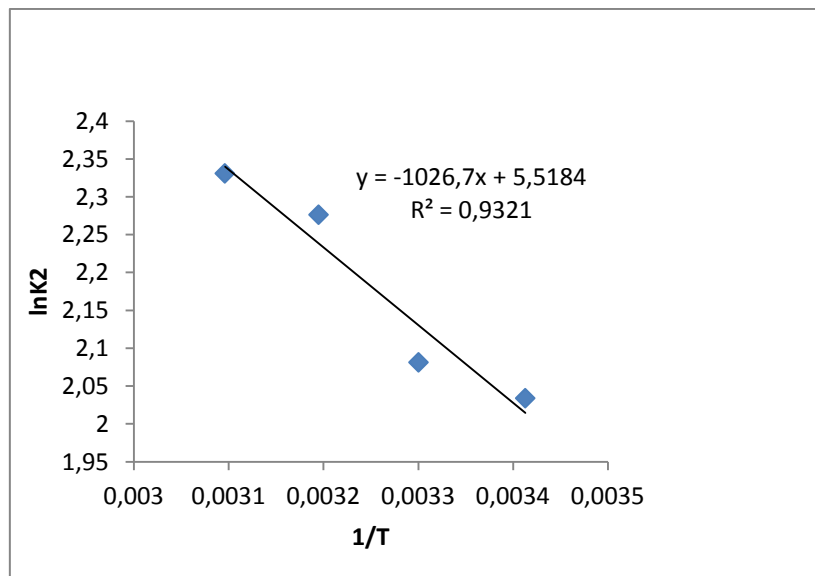
**Figure 3** : Modélisation des résultats expérimentales du modèle Dubinin-Radushkevich.



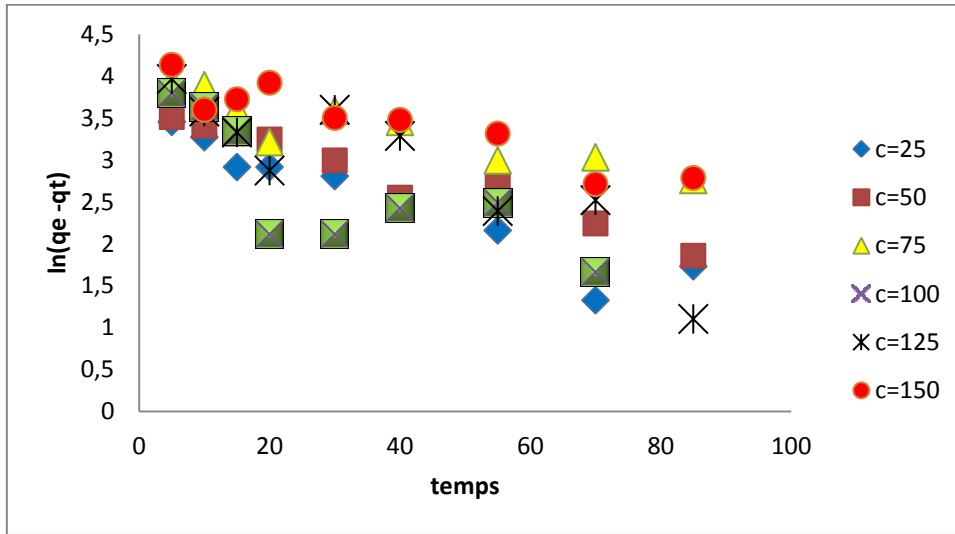
**La figure 4** : Modélisation des résultats expérimentale du modèle du Tempkin



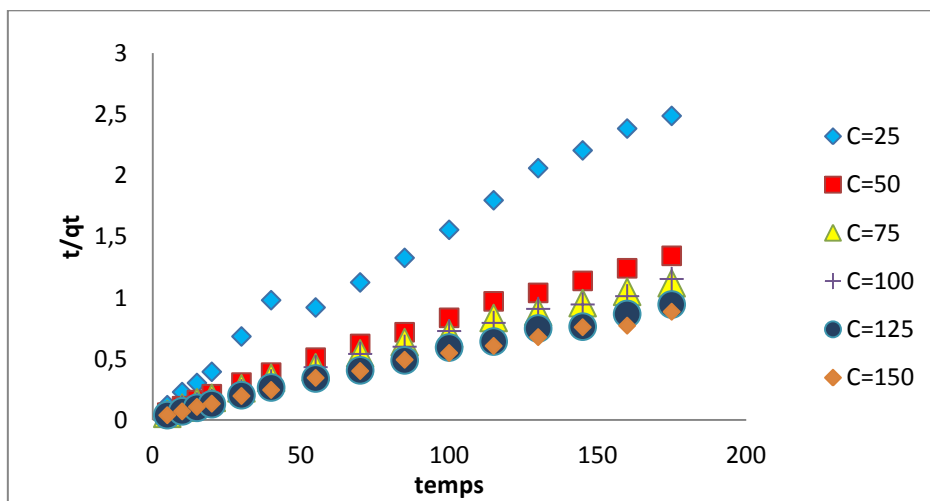
**Figure 1** :  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$



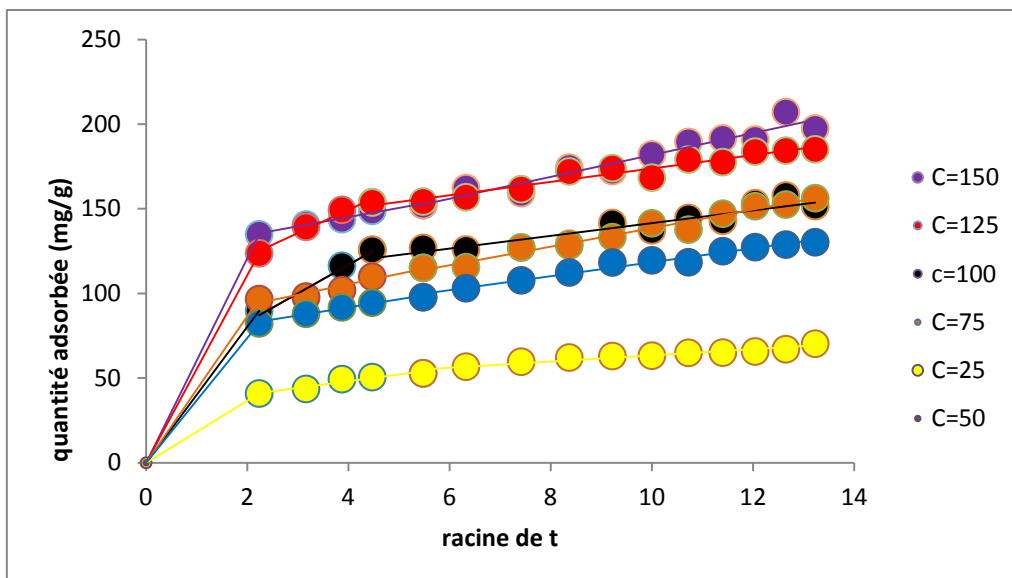
**Figure 2**: courbe d'Arrhenius  $\ln K_2$  en fonction de  $1/T$



**Figure 1 :** Représentation du modèle cinétique ‘pseudo-premier ordre’ pour l’adsorption du NET sur l’argile ( $m=0,025g$  ;  $pH= 2$ ).



**Figure 2 :** Représentation du modèle cinétique ‘pseudo-second ordre’ pour l’adsorption du NET sur l’argile ( $m=0,025g$  ;  $pH= 2$ ).



**Figure 3** : Représentation graphique de modèle «diffusion intra-particulaire » pour les différentes Concentrations à T=20°C.

**Résumé :** L'élimination du Noir d'Eriochrome T (NET) des effluents liquides est étudiée en utilisant un adsorbant minéral très répandu et pas cher. Les études sont menées sous diverses conditions afin de voir l'influence de chaque paramètre sur le procédé d'adsorption. Les résultats montrent que la quantité de NET adsorbée augmente lorsque la masse d'argile diminue et la concentration initiale du NET augmente. L'adsorption du NET est plus favorable en milieu acide ( $pH \leq 5,5$ ). L'étude cinétique a montré que l'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre. Les isothermes d'adsorption se sont révélés de type-L. Les résultats expérimentaux sont analysés en utilisant les équations de Langmuir, Freundlich, Tempkin et Dubinin-Radushkevich et divers paramètres d'adsorption sont calculés. L'adsorption du NET sur l'argile est mieux décrite par le modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation élevé ( $R^2=0,964$ ), une erreur faible ( $\Delta q=3,24\%$ ) et une quantité maximale adsorbée  $q_{max}=250$  mg/g. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption du NET est exothermique ( $\Delta H^\circ = -8,54$ (KJ. mol<sup>-1</sup>) et spontanée ( $\Delta G^\circ < 0$ ) et on note une augmentation de l'entropie ( $\Delta S^\circ = 0,046$ KJ. mol<sup>-1</sup>). Ceci indique que l'adsorption du NET est favorable à faible température et est de type physique couplée à un échange ionique. La technique des plans d'expériences est exploitée dans l'étude de l'influence de la concentration initiale du colorant, de la masse de l'adsorbant et de la température sur la quantité adsorbée. Un modèle de régression est proposé. L'analyse statistique montre qu'il simule bien les résultats expérimentaux. La méthode des surfaces de réponse (MSR) a permis d'optimiser la quantité de NET adsorbée en agissant sur les conditions opératoires.

**Mot clés :** Adsorption, argile, colorant, isotherme, cinétique, plan d'expérience.

**Abstract:** Removal of Eriochrome Black T of (NET) of liquid effluents is studied using a mineral adsorbent widespread and cheap. Studies are conducted under various conditions in order to see the influence of each parameter on the adsorption process. The results show that the amount of adsorbed NET increases as the clay dosage decreases and the initial concentration of NET increases. The adsorption of NET is more favorable in acidic medium ( $pH \leq 5.5$ ). The kinetic study showed that the adsorption follows the model of pseudo-second order. T adsorption isotherms are found to be of L-type. The experimental results are analyzed using the equations of Langmuir, Freundlich, Tempkin and Dubinin-Radushkevich and various adsorption parameters are calculated. The adsorption of NET on clay is better described by the Langmuir model with a high correlation coefficient ( $R^2 = 0.964$ ), a low error  $\Delta q = 3,24\%$  and a maximum adsorbed amount  $q_{max} = 250$  mg/g. The thermodynamic study shows that the NET adsorption is spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ ) and exothermic ( $\Delta H^\circ = -8,54$ (KJ. mol<sup>-1</sup>), and an increase in entropy is noted ( $\Delta S^\circ = 0,046$ KJ. mol<sup>-1</sup>). This indicates that the adsorption of NET is physisorption type coupled with an ionic exchange, favorable at low temperature. The design of experiments is exploited in the study of the influence of the initial concentration of the dye, the mass of the adsorbent and temperature on the adsorbed quantity. A regression model is proposed. The statistical analysis shows that it simulates well the experimental results. The response surface methodology (RSM) is used to optimize the amount of NET adsorbed acting on the experimental conditions.

**Key words:** Adsorption, clay, dye, isotherm, kinetic, experiments design.

#### ملخص :

لقد قمنا بدراسة إزالة اسود اريوكروم T (NET) من النفايات السائلة باستخدام ممتز معدني منتشر و رخص . أجريت الدراسات في ظروف مختلفة لرؤية تأثير كل معامل على عملية الامتزاز . النتائج تبين أن كمية ال NET الممتز تزيد عندما تنخفض كمية الطين و عندما تزيد في التركيز الأولي ل NET . كما بينت أن عملية الامتزاز ملائمة في وسط حمضي ( $pH \leq 5,5$ ) . الدراسة الحركية بينت الامتزاز يتبع نموذج الدرجة الثانية . أثبتت الايسوترمان أن الامتزاز من نوع -L.

ثم قمنا بتحليل النتائج المخبرية باستعمال معادلات لنجموير , فرندلش , تمكين و دوبنين – روديشكفش و حسبنا مختلف معايير الامتزاز .

نموذج لنجموير هو الأفضل الذي يصف عملية امتزاز ال NET على الطين بمعامل ارتباط عالي ( $R^2 = 0,964$ ) و ارتباط بسيط ( $\Delta q = 3,24$ ) . و حد أقصى لكمية الامتزاز ( $q_{max} = 250$  mg/g).

كما بينت دراسة الديناميكية الحرارية أن امتزاز NET يتم بصفة عفوية و طارد الحرارة . مع ملاحظة زيادة في الانتروبيا و ذلك يدل على أن امتزاز NET مواتي في درجة حرارة منخفضة , و هو نوع الفيزيائي مقترن بالتبادل الأيوني .

كما استغلنا تقنية تصميم التجارب في دراسة تأثير التركيز الأولي من الصبغة كتلة المتميز و درجة الحرارة على الكمية المتميزة. ثم اقترحنا نموذج التراجع , أظهرت التحليلات الإحصائية أن هذا النموذج يحاكي النتائج التجريبية كما مكنت طريقة استجابة السطوح من تحسين الكمية المتميزة ل NET بالتصرف في الظروف التجريبية.

**كلمات مفتاح :** امتزاز , طين , صبغة , ايسوترم , حركية , تصميم التجارب.