

Mémoire de Master

Présenté par :

-BACHA Leila

-AICHIOU Lydia

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

Spécialité : Analyses chimiques

Thème :

Etude cinétique et thermodynamique de procédé
d'adsorption du NET sur l'argile et modélisation
pour une surface de réponse

Soutenu le :02/07/2017

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mr Boukerroui Abdelhamid	Chimie	Président
Mme Ait braham Laila	Chimie	Examinatrice
Mr Bourouina Mustapha	Chimie	Encadreur

2016-2017

- Remerciement -

Ce travail a été effectué au sein de laboratoire de chimie à l'université Bejaia A/Mira.

Avant tout, nous remercions la bon Dieu qui nous donné la force, le courage et la patience pour accomplir ce travail.

Nous tenons à adresser nos sincères remerciement à Mr : M.Bourouina pour avoir accepté de nous encadrer, Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bon conseils qu'il nous a transmis pendant nos années d'études avec lui.

Plus particulièrement, nous le remercions pour sa disponibilité, sa gentilles et son aide.

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

Nous aimerons remercier spécialement les doctorantes de Mr Bourouina (Bahdja, Siham et Lylia) pour leurs aides.

Nous adressons aussi nos remerciements à tous nos amis de section, pour leur soutien et leurs encouragements, ainsi que toute personne qui a participé de près ou de loin à ce travail.

Lydia et Leila

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail en signe du respect, d'amour
et de reconnaissance à :*

*Mes très chers parents qui m'ont soutenue tout au
long de mes études.*

*Mes sœurs : Hakïma, Thiziri, Louiza, Kenza et
Meriem.*

Mon unique frère Mohand Salah.

Aux petits : Amir, Islam et Eline

Ma meilleure amie Loula.

Tous mes camarades de la section.

Mon très cher binôme Leïla.

Lydia

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux plus chères personnes de ma vie :

*A mes cher parents qui sont la source de ma réussite dans cette vie ; qu'Allah
vous protège ;*

*A mes chers frères et sœurs : Bounouar, A. Ghani ; Nabil, Fateh, Abdellah,
Adja, Nabila, Dalila et Nawal.*

*A ma chère tante qui m a soutenu au cours de mon parcours universitaire,
ainsi que sa fille Karima, je vais jamais oublier tout ce que
vous avez fait pour moi ;*

*A ma chère Belle Samia pour laquelle je ne trouve pas les mots pour exprimer
mon respect et mon amour pour elle ;*

A mes chers petits anges : Chaima ; Yasser ; Rima, Imane ; Asma et Soumaya.

A mon cher binôme Lydia qui 'a partagé tout avec moi.

*A mes chers amis : Dalila ; Zohra ; Fadila ; Kahina .Kahina ; Lila,
Lamia ; Radia, Kenza ; Sonia, Ghania.*

A toute personne qui m'aime, que j'aime !

Leïla

Sommaire :

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale.....1

Chapitre I : Adsorption

I.1.Introduction3

I.1.1.Adsorption physique.....3

I.1.2.Adsorption chimique.....4

I.2.Mécanisme d'adsorption.....5

I.3. Description de mécanisme d'adsorption.....5

I.4. Facteurs influençant l'adsorption6

I.4.1. Surface spécifique6

I.4.2. Nature de l'adsorbant.....6

I.4.3.pH.....6

I.4.4.Polarité.....7

I.4.5. Température.....7

I.4.6.Nature de l'adsorbat.....7

I.4.7.Solubilité de l'adsorbat.....7

I.4.8. Structure moléculaire de l'adsorbat.....7

I.5. Les équilibres d'adsorption.....7

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....8

I.5.2. Classification de l'UIPAC.....	9
I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	11
I.6.1. Modèle de Langmuir	11
I.6.2. Modèle de Freundlich	13
I.6.3. Modèle de Tempkin	14
I.6.4. Modèle de Dubnin-Radushkevich	14
I.7. Cinétique d'adsorption	15
I.7.1. Modèles basés sur la réaction.....	15
I.7.1.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	15
I.7.1.2. Modèle pseudo-second ordre	16
I.7.2. Modèle basé sur la diffusion	16
I.7.2.1. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire	16
I.8. La thermodynamique d'adsorption	17

Chapitre II : Les adsorbants

II. Introduction	19
II.1.1. Charbon actif	19
II.1.2. Adsorbants alternatifs	20
II.1.2. Les Adsorbants Alternatifs bon marché	20
II.1.3. Matériaux naturels.....	21
II.1.3.1. Biologiques	21
II.1.4. Minéraux	22

II.1.4.1 Alumine et Bauxite	22
II.1.4.2. Gel de silice.....	22
II.1.4.3. Zéolithes	22
II.1.4.4. Argile.....	22
II.2. Généralités sur les argiles	23
II.2.1. Propriétés des argiles	23
II.2.2. Classification des argiles.....	24
II.2.3. Activation des argiles	26
II.3. Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement.....	26

Chapitre III : Les colorants

Introduction.....	27
III.1. Historique	27
III.2. Définition	27
III.3. Classification des colorants.....	28
III.3.1 Classification chimique.....	28
III.3.2. Classification selon la méthode d'application.....	30
III.4. Quelques utilisations des colorants.....	31
III.5. Les colorants et leurs impacts sur l'écosystème.....	32
III.6. Traitements des effluents colorés.....	32
Traitement chimique.....	32
Traitement physique.....	33
Traitement biologique.....	33

Chapitre IV : Plans d'expériences

VI.1.Généralités sur la méthode des plans d'expériences.....	34
IV.2.Terminologie.....	34
IV.3. Surface de réponse.....	36
IV.4. Les étapes chronologique d'un plan d'expérience.....	37
IV.5. Les différents types de plans.....	38
IV.6. Modélisation.....	39
IV.6.1. Analyse de régression sous forme matricielle.....	39
IV.6.2. Variables centrées réduites.....	41
IV.6.3. Détermination de l'équation du modèle.....	42
IV.7.Test du modèle (analyse de régression).....	44
IV.7.1. Test de signification des coefficient de l'équation de régression : test de Student.....	45
IV.7.2. Validation du modèle (fisher).....	47
IV.7.3.Coefficient de détermination (coefficient de corrélation multiple).....	48
IV.8.Avantage et inconvénient.....	48
IV.9. Plans composites centrés.....	49
IV.9.1. Modèle mathématique postulé.....	50
IV.9.2.Matrices des essais.....	50
IV.9.3. Critères d'optimalité.....	51
IV.10.Optimisation.....	52
IV.10.1.Définition.....	52
IV.10.2.Tracé des iso-réponses.....	52

Chapitre V : Matériels et méthodes expérimentales

V.a : Description du Protocole expérimental.....	54
V.1.Matériels utilisés.....	54
V.2. Produits chimiques utilisés.....	54
V.3.Dispositif expérimental.....	56
V.3.1.Les techniques et les appareils utilisés.....	56
V.3.1.1.Spectrophotomètre d'adsorption UV-Visible	56
V.4.Protocole expérimentale	57
V.4.1.Préparation des solutions.....	57

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Etude cinétique.....	58
VI.1.1.Influence de la concentration initiale et le temps de contact.....	58
VI.1.2. Influence de la masse de l'adsorbant.....	59
VI.1.3.Influence du pH	61
VI.1.4. Influence de la température.....	62
VI.1.5. Isotherme d'adsorption.....	63
VI.1.6. Cinétique d'adsorption	66
VI.1.7. Diffusion intra-particulaire.....	68
VI.1.8.Etude thermodynamique.....	69
VI.2.Modélisation par la méthode des plans d'expériences.....	71
VI.2.1.1.Modélisation.....	71
VI.2.1.2.Programmation des essais.....	71
VI.2.2.Expérimentation.....	72
VI.2.3.L'ANOVA.....	76

VI.2.4. Analyse des résidus.....	77
VI.2.5. Optimisation.....	78
VI.2.6. Validation du modèle.....	80
Conclusion.....	81

Liste des abréviations

Abs :Absorbance.

B_{D-R} :Constante de Dubnin-Radushkevich.

B_T : Constante liée à la chaleur d'adsorption (constante de Tempkin).

C : Concentration du soluté (mg/L).

C' : Constante liée à l'épaisseur de couche limite (mg/g).

C₀ : Concentration initiale du soluté en phase (mg/L).

C_e : Concentration en soluté adsorbé à l'équilibre (mg/L).

E_a : Energie d'activation (J/mol).

I : Epaisseur de la cuve (cm).

K₁ : Constante de vitesse du premier ordre (min).

K₂ : Constante de vitesse de second ordre (mg/g.min)

K_F : Constante de Freundlich.

K_{int}:Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($mg.g^{-1}min^{-1}$).

K_L : Constante de Langmuir ($L.mg^{-1}$).

K_T : Constante de Tempkin ($L.m.g^{-1}$).

m : Masse du solide adsorbant(g).

MSR : Méthode de surface de réponse

n: Coefficient de Freundlich

N E T: Noir Eriochrome T.

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

Q_{exp} : Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentale (mg/g).

Q_{theo} : Quantité adsorbée à l'équilibre théorique (mg/g).

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

Q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g).

R : Constante des gaz parfait (8,32 J/mol.K).

R² : Coefficient de corrélation

R²(adj) : Coefficient de corrélation ajusté.

R_L : Le facteur de séparation.

S : Variance de sondage.

T : Température absolue (K).

t : Temps (min).

UV-Vis : Ultraviolet-Visible.

V : Volume de la solution (L).

X_j : La variable centrée réduite.

Y_i : La réponse.

Z_j : Valeur réelle.

I/I₀ : Transmittance de la solution

ε : Coefficient de Polanyi (J/mol).

ΔH° : Variation de l'enthalpie

ΔG° : Variation de l'enthalpie..

ΔQ° : Ecart-type linéarisée

ΔS: Variation de l'entropie ($J \cdot mol^{-1} K^{-1}$).

Liste des figures

Figure I.1 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.....	6
Figure I.2 : Les quatre types d'isotherme selon le classement de Giles.....	9
Figure.3 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.....	11
Figure II.1 : Structure des minéraux argileux.....	23
Figure III.1 : Structure de noyau anthraquinone.....	28
Figure III.2 : Structure de l'indigo.....	29
Figure III.3 : structure de Xanthéne.....	29
Figure III.4 : Structure de la molécule azoïque.....	30
Figure IV.1 : Domaine de variation du facteur.....	35
Figure IV.2 : Effet d'un facteur	35
Figure IV.3 : Formulation du problème expérimental	36
Figure IV.4 : L'ensemble des réponses associées au point du domaine d'une étude forme la surface de réponse.....	37
Figure IV.5 : Plan composite central pour K=2 et K=3.....	49
Figure V.1 :Structure du noir Eriochrome T	55
Figure V.2 : Dispositif expérimental.....	57
Figure VI.1.1 : Evolution de la quantité de NET adsorbée par l'argile en fonction du temps de contact (m=0,0625g, pH=5, W=250tr/min)	58
Figure VI.1.2 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de la concentration initiale (m=0.0625g, pH=5 et w=250tr/min)	59
Figure VI.1.3 : Evolution de la masse de l'argile en fonction de temps de contact (C _i =100mg/L ; pH=5 et w=250tr/min)	60
Figure VI.1.4 : Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse du l'argile (C _i =100 mg/L ; pH=5 et w=250 tr/min)	60
Figure VI.1.5 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de pH	61
Figure VI.1.6 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de la température (m=0,0125g ; C _i =100 mg/L, pH=5 et w=250 tr/min)	63

Figure VI.1.7 : Isotherme d'adsorption du colorant NET su l'argile.....	64
Figure VI.1.8 : Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur l'argile avec celui obtenu expérimentalement.....	66
Figure VI.2.1 : Graphes des résidus.....	77
Figure VI.2.2 .Courbes de contours.....	79
Figure VI.2.3 : Effets de pH, masse de l'argile et de concentration sur la réponse Y.....	80

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Différence entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.....	4
Tableau II.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	25
Tableau III.1 : Principaux chromophore et auxochromes.....	28
Tableau IV.1 : matrice de planification de l'expérience pour un plan à 3 facteurs.....	42
Tableau IV.2 : Matrice de calcul des effets à 3 facteurs.....	43
Tableau IV.3 : Matrice de calcul des effets à deux facteurs.....	44
Tableau IV.4 : valeur de α et nombre de points au centre selon la propriété recherchée pour le plan de composite.....	52
Tableau .VI.1.1 : représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés.....	64
Tableau VI.1.2 : Les paramètres de la cinétique de pseudo-1 ^{er} ordre.....	66
Tableau VI.1.3 : Les paramètres du cinétique pseudo-second ordre	67
Tableau VI .1.4 : Les valeurs des paramètres du modèle diffusion intra-particulaire.....	68
Tableau VI.1.5 : les paramètres thermodynamiques.....	69
Tableau VI.2.1 : Regroupement des facteurs du domaine d'étude avec des valeurs non codées.....	71
Tableau VI.2.2 . Matrice des expériences avec facteurs non codés et la réponse.....	73
Tableau VI.2.3 : Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse Q_e	74
Tableau VI.2.4 : Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse Q_e	75
Tableau VI.2.5 . L'analyse des variances pour Q_e	76
Tableau VI.2.6 . Les résidus.....	77

Introduction

Introduction générale :

L'eau est le constituant majeur de notre planète en plus il a une très grande importance pour les besoins de l'homme surtout et pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques, malheureusement ; cette eau est facile à être influencée par les activités industrielles, agricoles ainsi que les déchets urbains. Le rejet de ces polluants dans la nature sous différents états contribue à la pollution de l'environnement tant sur la santé humaine mais aussi sur la faune et la flore également.

Les colorants sont des polluants très répandus, une fois dissous dans l'eau, ils sont difficiles à être éliminés. La majorité des colorants utilisés sont des produits de synthèse, de structure moléculaire souvent complexe, stables et difficiles à dégrader.

L'élimination de ces polluants à partir des rejets industriels est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tel que : la décantation, coagulation, floculation, oxydation...etc. Les eaux résiduaires traitées par ce procédé contiennent encore des polluants et sont chargées du fait du nombre de réactifs ajoutés. Dans la plupart des cas, ces procédés sont très onéreux. Il est nécessaire de réfléchir à des techniques d'efficacité sévère et à moindre coût.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. C'est une technique facile à mettre en œuvre. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants, mais l'inconvénient est que le charbon actif coûte cher à cause de sa préparation qui demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation...).

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de faire une étude sur l'adsorption d'un colorant sur une argile ; adsorbant à bas prix de revient.

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'adsorption sur l'élimination des colorants. Elle concerne l'adsorption d'un colorant anionique (NET : noir Eriochrome T) sur une argile suivie d'une optimisation de la capacité d'adsorption par la planification des expériences. Nous avons subdivisé ce présent travail en deux parties ;

La première partie qui est structurée en quatre chapitres dont ils présentent une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur l'adsorption, les adsorbants, les colorants et la planification des expériences. La seconde est consacrée aux résultats et discussions ; elle comprend :

- les matériels et les réactifs, (décrit les méthodes expérimentales utilisées).
- les résultats et discussions (études d'effet de certains paramètres influençant l'adsorption) et modélisation de l'adsorption du NET par l'argile par un plan d'expérience en fonction de trois paramètres à savoir : la masse de l'adsorbat, la concentration initiale de la solution en colorant et le pH de la solution.

En fin, nous terminons cette étude par une conclusion générale dans laquelle on résume l'ensemble des résultats obtenus.

Chapitre I : Adsorption

I.1.INTRODUCTION :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER [1], en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin, le terme large de sorption a été proposé en 1909 par Mc. BAIN[2], il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique inter-faciale et réversible, peut être défini comme étant le phénomène de fixation des atomes ou des molécules sur la surface du solide par des forces d'interaction faible de type Van Der Waals. Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant, le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption est due à des sites chargés sur la surface de l'adsorbant. La capacité d'adsorption est directement liée au nombre de ces sites par unité de surface.

De manière générale, l'adsorption est un processus exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [3] et à une réduction des quantités adsorbées, l'exo-thermicité d'un système est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir de l'isotherme de l'adsorption à différentes températures. Souvent le processus est très rapide, ne durant parfois que quelques secondes. L'adsorption de l'hydrogène sur un filament propre de tungstène à température ambiante n'exige que 10 minutes environ; le nombre d'atomes d'hydrogène adsorbés est presque égale au nombre d'atomes de tungstène présent à la surface[1].

Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption selon les interactions entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant : la chimisorption et la physisorption.

I.1.1 Adsorption physique :

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attractions de Van der Waals et des forces dues aux

interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ/mole et considérée comme faible ; la désorption peut donc être totale.

I.1.2 Adsorption chimique :

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. 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 du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation de la liaison chimique. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ/mole ; la désorption est difficile.

L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires[4].

Les différentes propriétés entre les deux types d'adsorption sont comme suit :

Tableau I.1. Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [5].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Liaisons de Van Der Waals	Liaisons chimique
Température de processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Faible	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température.	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inferieur à 10Kcal/mol	Supérieur à 10Kcal/mol

I.2.Mécanismes d'adsorption :

Pour mieux qualifier et quantifier la rétention, il convient de s'intéresser aux phénomènes qui se produisant à l'échelle moléculaire, c'est-à-dire, aux mécanismes d'adsorption. Les liaisons adsorbat/adsorbant sont de deux types :

- ✓ liaisons de fortes énergies ($> 80 \text{ kJ. mol}^{-1}$): liaisons ioniques et échanges de ligands ;
- ✓ liaisons de faibles énergies ($< 80 \text{ kJ.mol}^{-1}$): interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, interactions hydrophobes.

I .3.Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1) Diffusion de l'adsorbat de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2) Diffusion extra-granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3) Transfert intra-granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des grains vers les sites actifs).
- 4) Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

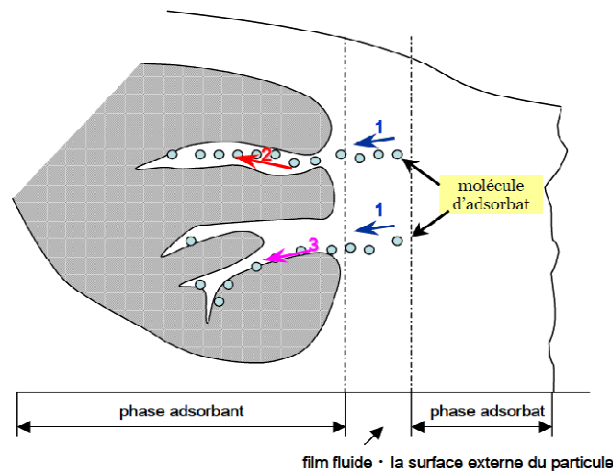


Figure I.1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [6].

I.4. Facteurs influençant l'adsorption :

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbant dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après :

I.4.1. Surface spécifique :

Elle est définie comme étant la surface par unité de masse, exprimée en m^2/g , la quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbante. Pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible [7].

I.4.2. Nature de l'adsorbant :

Tout solide peut être considéré comme adsorbant potentiel [8], mais la capacité d'un adsorbant varie d'un adsorbant à un autre. Par exemple, des substances ayant une structure spongieuse ou fortement poreuse, ou celles qui sont finement pulvérisées (état de dispersion élevée) constituent de bons adsorbants.

I.4.3. pH :

L'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau sont minimum, de même une molécule neutre est mieux adsorbée qu'une autre.

I.4.4.Polarité :

L'affinité de l'adsorbant polaire pour le solvant est plus élevée quand ce dernier est plus polaire que le solvant.

I.4.5.Température :

L'adsorption physique est généralement exothermique; d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption est endothermique.

I.4.6. Nature de l'adsorbat :

D'après la règle de Lund-luis: « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée » [9].

I.4.7.Solubilité de l'adsorbat :

Plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importantes quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

I.4.8.Structure moléculaire de l'adsorbat :

Plus la structure moléculaire des particules fixées est grande, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules.

I.5.Les équilibres 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 [10]. Pour décrire cet équilibre, on utilise l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{I.1})$$

Où :

- V : volume de la solution.
- C₀: concentration initiale de l'adsorbat dans la phase liquide (mg/l).
- C_e : concentration de l'adsorbat dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).
- m : masse de l'adsorbant(g).

L'allure de l'isotherme varie selon le couple adsorbat/adsorbant étudié [11].

I.5.1. Classification des isothermes d'adsorption :

On distingue de types de classifications :

➤ Classification de Giles :

Giles et Coll. (1974) [12] ont classé les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide en quatre classes principales nommées :

S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante)

❖ Classe S (sigmoïde) :

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 adsorbé croît. L'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif à 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 [8].

❖ Classe L(LANGMUIR) :

Elles sont dites 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 les molécules du solvant et du soluté sont en compétition pour l'occupation des sites d'adsorption [13-14].

❖ **Classe H (Haute affinité) :**

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 observé lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

❖ **Classe C :**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat. La linéarité montre que le nombre de sites sont créé au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouvert préalablement par le solvant [15]. La figure (I.2) représente les quatre types d'isotherme selon Giles

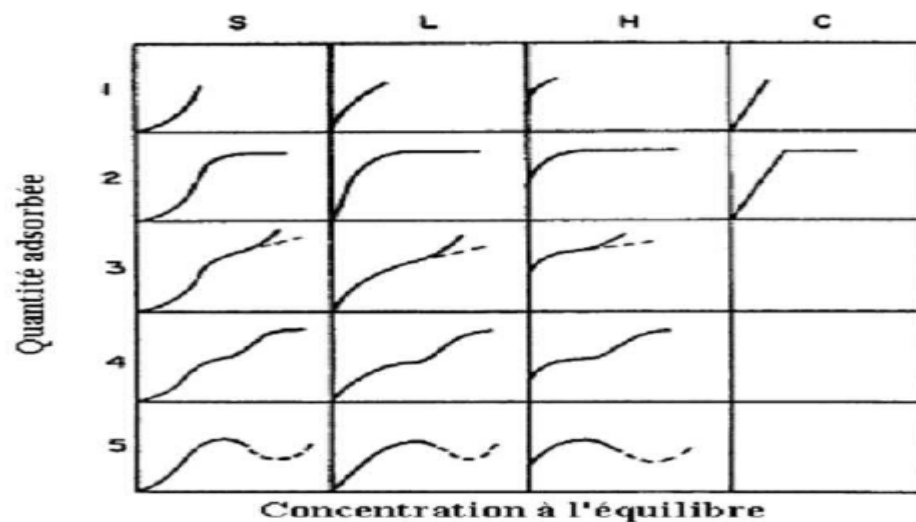


Figure I.2: Les quatre types d'isothermes selon le classement de Giles.

I.5.2. Classification de l'UIPAC [16] :

Six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). Cette classification regroupe la plupart des isothermes étudiées dans la littérature.

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

L'isotherme de type I : correspond à l'adsorption sur des solides microporeux (rayon des pores < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant; une adsorption en monocouche correspond au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme de type II : est caractéristique de l'adsorption sur des surfaces non microporeuses (dont le diamètre moyen est supérieur à 20 nm) ou macroporeux. Le remplissage de micropores (formation de la monocouche) est suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe. Cette isotherme est réversible sur tout le domaine de pression.

L'isotherme type III : plus rare, dérive du précédent, avec une première partie complètement inexistante (le plus souvent pour des échantillons macroporeux). Les multicouches sont formées dès les basses pressions du fait des fortes interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbon actif contenant peu d'oxygène).

L'isotherme de type IV : pour les échantillons méso-poreux ($2\text{nm} < \text{rayons de pores} < 50$ nm). Il y a formation de monocouches et de multicouches. Elles présentent une boucle d'hystérésis généralement associée au remplissage des méso-pores par condensation capillaire. Peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V.

Les isothermes de type V : pour les échantillons méso-poreux, reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. Comme pour les isothermes de type III, les multicouches sont formées dès les basses pressions. De plus, l'existence d'une hystérésis au cours de la

désorption reflète la présence de méso-pores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène (hautement uniforme). la figure (I.3) représente les différents types d'isothermes du classification IUPAC

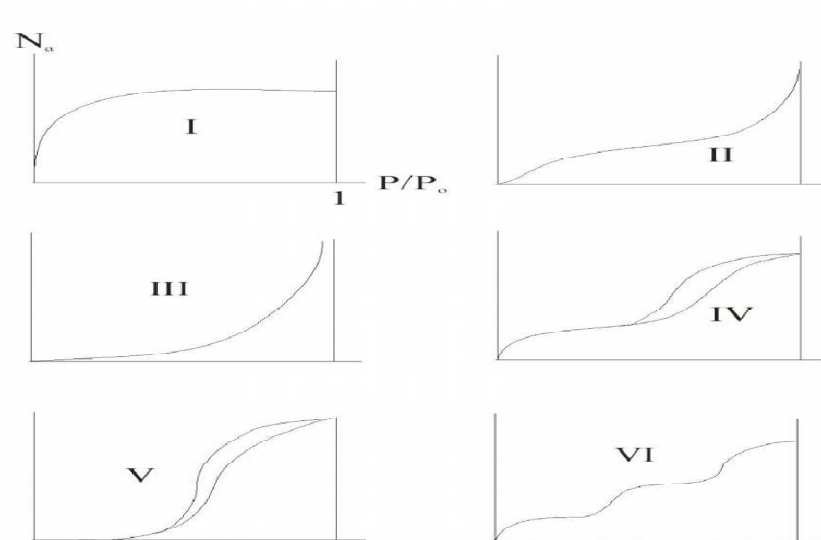


Figure I.3. Classification IUPAC des isothermes d'adsorption [17].

I.6. Modélisation des isothermes d'adsorption :

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (Q_e) et la concentration sous laquelle à lieu (C_e). Il s'agit de relations non cinétique $Q_e = f(C_e)$, que l'on nomme isothermes.

Soit:

$Q_e = x/m$: quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

X : masse adsorbée à l'équilibre (mg);

m : masse d'adsorbant (g);

En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par toutes les formules, dont nous ne citerons que les plus utilisées.

Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et Freundlich car leurs expressions mathématiques sont simples et permettent de représenter correctement les isothermes dans la plupart des cas.

I.6.1. Modèle de Langmuir :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 ; elle repose sur les hypothèses ci-dessous [18] :

- l'existence des sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant ;
- une seule molécule peut s'adsorber par site ;
- chacun de ces sites à la même affinité pour le soluté en solution ;
- les interactions entre les molécules adsorbées et leurs voisines sont négligées ;
- l'adsorption se fait en une seule couche complètement saturée.

L'équation de Langmuir est écrite sous la forme suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} * K_l * C_e}{1 + K_l * C_e} \quad (\text{I.2})$$

Q_e : la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

Q_{\max} : quantité maximale de soluté nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant d'une couche mono-moléculaire (mg/g) ;

C_e : concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/l) ;

K_l : Constante de Langmuir (l/mg).

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max}} * C_e + \frac{1}{K_l * Q_{\max}} \quad (\text{I.3})$$

La représentation graphique de $C_e/Q_e = f(C_e)$ nous donnera une droite de pente $1/Q_{\max}$, et d'ordonnée à l'origine $1/K_l Q_{\max}$

L'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat est déterminée en calculant le rapport R_l [19-20]

En fonction de la constante de Langmuir comme est présentés ci-dessous :

$$R_l = \frac{1}{1+K_l * C_e} \quad (\text{I.4})$$

R_l : est le rapport indiquant la qualité de l'adsorption.

Si :

- $0 < R_l < 1$ indique que l'adsorption est favorable ;
- $R_l > 1$ l'adsorption défavorable ;
- $R_l = 1$ l'adsorption linéaire ;
- $R_l = 0$ adsorption irréversible [21-22].

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, celui 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 :

$$Q_e = K_f * C_e^{1/n} \quad (\text{I.5})$$

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.

Après la linéarisation de l'équation précédente on obtient :

$$\log Q_e = \frac{1}{n} * \log C_e + \log K_f \quad (\text{I.6})$$

La représentation graphique de $\log Q_e = f(\log C_e)$ 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 au mécanisme régissant

l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de $1/n$; on distingue les différents cas suivants :

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

I.6.3. Modèle de Tempkin :

Le modèle de Tempkin repose sur l'hypothèse que, lors de l'adsorption en phase gazeuse, la chaleur d'adsorption due aux interactions de l'adsorbant avec l'adsorbant décroît linéairement avec le taux de recouvrement. C'est une application de la relation de Gibbs pour les adsorbants dont la surface est considérée comme énergétiquement homogène. L'isotherme de Tempkin est représentée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T * C_e) \quad (\text{I.7})$$

Sa linéarisation donne :

$$Q_e = B_T * \ln K_T + B_T * \ln C_e \quad (\text{I.8})$$

$$B_T = \frac{RT}{b} \quad (\text{I.9})$$

Où R : la constante des gaz parfait ($8,31 \text{ mol}^{-1} \text{ J}^{-1}$) ;

T : Température absolue (K) ;

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

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 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]. Son équation s'écrit :

$$Q_e = Q \exp(-B_{D-R} \varepsilon^2) \quad (\text{I.10})$$

Sa linéarisation nous donne :

$$\ln Q_s - B_{D-R} \varepsilon^2 \quad (\text{I.11})$$

ε : est la constante de Polanyi (J /mol) et peut être corrélée par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{I.12})$$

$$E = \frac{1}{\sqrt{2B_{D-R}}} \quad (\text{I.13})$$

Où :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g);

Q_s : Capacité maximale de sorption (mg/g);

R: Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K);

T: Température (K);

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L);

E: Energie libre moyenne (J/mol);

B_{D-R} :La constante qui donne l'énergie d'adsorption E

I.7. Cinétique d'adsorption :

La cinétique d'adsorption permet d'identifier le type de mécanisme d'adsorption dans un système donné. Les modèles suivants sont utilisés pour décrire le comportement cinétique d'adsorption[24]. On distingue deux modèles :

I.7.1.1. Modèle pseudo-premier ordre :

Ce modèle a été proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{I.14})$$

Où :

Q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g) ;

Q_t : Quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g) ;

K_1 : Constante de vitesse de premier ordre (min^{-1}). Après intégration, l'équation s'écrit :

$$\text{Ln}(Q_e - Q_t) = \text{Ln}Q_e - K_1 t \quad (\text{I.15})$$

L'application de ce modèle pour un système donné peut être vérifié en examinant la linéarité de la droite obtenue en portant $\text{Ln}(Q_e - Q_t) = f(t)$. L'ordonnée à l'origine et la pente de la droite permettent de calculer Q_e et K_1 [25].

I.7.1.2. Modèle pseudo-second ordre :

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des solutés sur l'adsorbant. Le modèle de pseudo-second ordre permet de caractériser la cinétique d'adsorption en prenant compte, à la fois, le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{I.14})$$

Après intégration conduit à l'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (\text{I.15})$$

Avec K_2 : constante de vitesse de second ordre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

La quantité adsorbée à l'équilibre Q_e et K_2 peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\frac{t}{Q_t} = f(t)$ [26].

I.7.2. Modèle basé sur la diffusion :

I.7.2.1. 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[27].

$$Q_t = K_{int} \sqrt{t} + c' \quad (\text{I.16})$$

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 (mg/g).

La représentation de $Q_e = f(\sqrt{t})$ permet de calculer la constante de vitesse K_{int} et de mettre en évidence les différentes étapes du processus.

I.8. La thermodynamique d'adsorption :

La mesure de la chaleur d'adsorption est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption et la physisorption. La variation d'énergie libre de Gibbs ΔG° peut être liée au coefficient de distribution (K_d) de l'adsorbat à l'intérieure des pores de l'adsorbant par l'équation suivante :

$$\Delta G = \Delta G^\circ - R T \text{Ln} K_d \quad (\text{I.17})$$

A l'équilibre on a :

$$\Delta G^\circ = -R T \text{Ln} K_d \quad (\text{I.18})$$

D'où :

$$\text{Ln} K_d = -\Delta G^\circ / R T \quad (\text{I.19})$$

Nous savons ;d'après la loi de la thermodynamique des solutions que la variation de l'enthalpie libre est donnée la relation suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{I.20})$$

On calcule ΔS° par l'équation ci-dessous :

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{T} \quad (\text{I.21})$$

En remplaçant la valeur de ΔG° de l'équation (I.20) dans l'équation (I.19), nous obtenons l'équation suivante :

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{R} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (\text{I.22})$$

Le coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution est défini par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{I.23})$$

L'étude thermodynamique est représentée par la droite $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ [28].

Bibliographie du chapitre I

- [1]. C. E. Chitour; Physico-chimie des surfaces; Tome 2, 2^e édition augmentée; Alger, 2004.
- [2]. F. Rouquerol, F. Rouquerol; Adsorption by powders & porous solids; copyright by Academic press, 1999.
- [3]. Y. Kismir, A.Z. Aroguz; Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklikent mud; Chem. Eng. J. 172(2011) 199–206.
- [4]. Mustapha Djebbar, thèse de doctorat ; Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants ; Oran 2013/2014.
- [5]. Millot .G; Géologie des argiles ; Norois ; 47(1965)387-388.
- [6]. W.J. Weber, B.M. Vanvliet. In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet. M.J. Mc Guire. 55(1998)80-115.
- [7]. R.J. NEWCORNB, R.M. Wrichett, J. MWILSON, A. Adenaro; manipulation de chimie physique, traduction française par S. Coubert, 1964.
- [8]. R. PAPIN. C ; Lorrain technique d'ingénieur ; J2730.
- [9]. I. Salam, T. J. Bandor; Role of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon; journal of colloid and interface science; 264(2005)37-312.
- [10]. N. Barka ; thèse doctorat; l'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté ; thèse de doctorat, Agadir Maroc; 2008.
- [11]. E.L. Slejko; M. Dekker; adsorption technology: a step by step approach to process evaluation and application; edition M. Dekker. New York, 1985.
- [12]. M. Ziati; Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement; thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012.

- [13].A.Dabrowski,p.Podkoscielny,Z. Hubicki,M.Barczak; adsorption of phenolic compounds by activated carbon-a critical review;Chemosphere,58(2005)1049-1070.
- [14].M. Belmoudene; 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, 2006.
- [15].A. Tahar, J. M.Choubert, P. Molle et M.Coquery ; Matériaux adsorbants pour la rétention et le traitement de substances pharmaceutiques et phytosanitaires-caractéristiques et éléments de choix; Rapport bibliographique ; Cemagref; (2010)14.
- [16].M. L.Sekirifax;étude des propriétés adsorbants des charbons activés issus des noyaux de dattes, application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat Université Badji MokhtarAnnaba, 2012.
- [17].M.Ziati; Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) surcharbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement; thèse de doctorat, Université Badji MokhtarAnnaba, 2012.
- [18].R.Desjardins ; Le traitement des eaux ; 2eme Edition, école polytechnique de Montréal ;(1997).
- [19].M.Dogan; M.Alkan; Removal of methyl violet from aqueous solution by perlite; journal of colloid and interface science; 267(2003) 32-41.
- [20].F.A.Al-Rub; M.Kandah; N.Al-Dabaybeh; Nickel removal from aqueous solutions using sheep manure wastes; Engineering in life science;2(2002)111-116.
- [21].K.Hall; L.Eagleton; A.Acrivos; T.Vermeulen; pore and solide-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern condition; In.Eng.Chem; 5(1966)212-223.
- [22].A.Gunay;E.Arslankaya; I.Tosun; lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics; J.Hazard.Mater; 146(2007)362-371.
- [23].O.Hamdaoui,J. Hazard;Materials;135(2006)264-273.

- [24].Z.Shahryari, A.S. Goharrizi, M. Azadi; Experimental study of methylene blue adsorption from aqueous solutions onto carbon nano tubes; international journal of water resources and environmental engineering; 2 (2010)016-028.
- [25].E.L.Cochrane et al; A comparaisn of low-cost biosorbant and commercial sorbents for the removal of copper from aqueous media; journal of hazardous materials, 137(2006)198-206.
- [26]. Y. S. Ho. G. McKay; pseudo-second order model for sorption processes ; process biochemistry; 4(1999)451.
- [27].V.C.Srivastava et al; adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrlum, kinetics and thermodynamics; colloids -and surface a phsicochem.Eng.Aspect 272(2006) 89-104.
- [28]. A. Altinisik, E. Gur, Y. Seki ;natural sorbent,Luffa Cylindrica for the removal of a model physique basique day; Journal of hazardous materials;179(2010)658-664.

Chapitre II :Les adsorbants

II. Introduction :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par une structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale.

Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation, ayant pour but d'augmenter la porosité.

II. 1. Caractéristiques des adsorbants :

Les capacités d'adsorption particulière élevées des adsorbants sont liées à leur [1] :

-Porosité : La classification de l'UPAC définit trois types de porosité :

- Les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- Les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés méso-pores.
- Les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores.

-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 adsorbat donné.

-Les fonctions de la surface.

-Nature de l'adsorbat.

II.1.1. Charbon actif :

Le charbon actif est utilisé pour le traitement des eaux usées en raison de sa grande capacité à adsorber différents types de polluants tels que les phénols[2], colorants et pesticides[3], détergents[4] et bien d'autres produits chimiques et organismes. La capacité d'adsorption élevée des charbons actifs est principalement due à leur très haut degré de porosité associée à une grande surface développée ($500\text{-}2000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$), et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par un traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés.

Le charbon actif reste l'adsorbant le plus populaire et le plus largement étudié pour adsorber des substances polluantes. Néanmoins, d'un point de vue économique c'est une solution coûteuse, et sa régénération nécessite de le porter à haute température ce qui est nuisible sur un plan environnemental. Les chercheurs ont essayé de trouver des matériaux

alternatifs, qui peuvent avoir des propriétés d'adsorption qui ressemble à celles du charbon actif avec un faible coût.

II.1.2. Adsorbants alternatifs :

II.1.2.1. Les Adsorbants Alternatifs bon marché :

Selon Bailey et al. [5], un adsorbant peut être considéré à faible coût s'ils nécessitent 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.

a. Déchets agricoles solides :

Les déchets agricoles bruts tels que des feuilles, des fibres, des fruits, des 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. Hamdaoui et Coll [6] ont étudié l'élimination du bleu de méthylène, d'une solution aqueuse (40 mg/L) sur la sciure de cèdre afin d'explorer leur potentiel d'utilisation comme adsorbant à faible coût pour la l'élimination de teinture des eaux usées.

b. Déchets ou sous-produits industriels :

Les déchets solides industriels tels que les boues, les cendres volantes et les boues rouges sont classés comme matériaux à faible coût en raison de leur coût et de la disponibilité locale et peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination des colorants [7-8].

Les cendres volantes de bagasse, déchet de l'industrie sucrière, a été largement utilisé pour l'adsorption des colorants [9]. La cendre volante possède une surface de $15,6 \text{ m}^2/\text{g}$ [10]. Ses propriétés sont extrêmement variables et dépendent fortement de son origine.

Les pneus en caoutchoucs agés ont été étudiés par Streat et al. [11] pour la sorption de phénol et de p-chloro-phénol. Les déchets de pneus en caoutchouc ont également été utilisés par San Migueletal. [12] pour l'adsorption de composés organiques comme le phénol, le bleu de méthylène, et les colorants textiles.

Les déchets de papier journal ont également été émis à profit pour la préparation des adsorbants alternatifs. Shimada et al. [13] ont utilisé le papier journal comme précurseur de charbon actif. Il était mélangé avec 8% de résine phénolique, puis activé physiquement sous atmosphère de CO₂ pour obtenir du charbon actif.

II.1.3. Matériaux naturels

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

II.1.3.1. 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. [14] l'ont utilisé sans aucun prétraitement pour l'adsorption du bleu de méthylène. Ils ont constaté que la performance de la tourbe était significativement meilleure que celle du 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 dés-acétylé 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. [15] ont utilisé la chitine de calmars, sépia, etc... pour le traitement des eaux usées de textiles polluées par des colorants.

II.1.4. Minéraux :

II.1.4.1 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 300m²g⁻¹. 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 surface varie de 25 à 250m²g⁻¹.

II.1.4.2. Gel de silice:

Il est préparé par la coagulation de l'acide silicique colloïdal, ce qui conduit à la formation de granulés poreux et non cristallin de différentes tailles. Sa surface varie de 250 à 900m²g⁻¹.

II.1.4.3. 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 [16] et d'adsorption moléculaire [17]. Ce sont des aluminosilicates (assemblage de SiO₄ et AlO₄) cristallins capables de subir des réactions d'échange réversibles. Les zéolites naturelles ont de faibles surfaces [18], cependant, la surface apparente de zéolithes synthétiques peut atteindre 700m²g⁻¹.

II.1.4.4. Argile

En tant que matière première brute, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leurs abondances dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur leurs surfaces et surtout à l'échangeabilité des cations inter-foliaires. Ces derniers appelés aussi cation compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [19-20].

L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer(Fe), magnésium(Mg) et de faibles quantités de sodium(Na), de calcium(Ca) et de potassium(K). D'autres caractéristiques

peuvent être citées comme: la grande surface spécifique et le fort pouvoir d'adsorption à la surface[21].

II.2.Généralités sur les argiles :

Les argiles proviennent de l'altération et de la dégradation des roches : altération physique sous l'effet des variations de température, et surtout altération chimique au contact de l'eau qui permet la dégradation en particules très fines, dont le diamètre des grains est inférieure à deux micromètre ($dp < 2\mu m$). Les conditions auxquelles cette dégradation a eu lieu, ainsi que l'état d'avancement de cette dégradation peuvent expliquer la grande diversité des argiles [22].

Il existe différents types d'argiles comme la bentonite, la montmorillonite, l'attapulгите et le kaolin.

Les capacités d'adsorption des argiles résultent généralement d'une charge négative nette sur la structure des minéraux. Cette charge donne à l'argile la capacité d'adsorber des espèces chargées positivement. Au cours de ces dernières années, il ya eu un intérêt croissant pour l'utilisation des minéraux argileux telles que la bentonite et la kaolinite, en tant que telle et sous forme activée dans l'adsorption de molécules inorganiques et organiques. L'argile se trouve sous différentes structures :

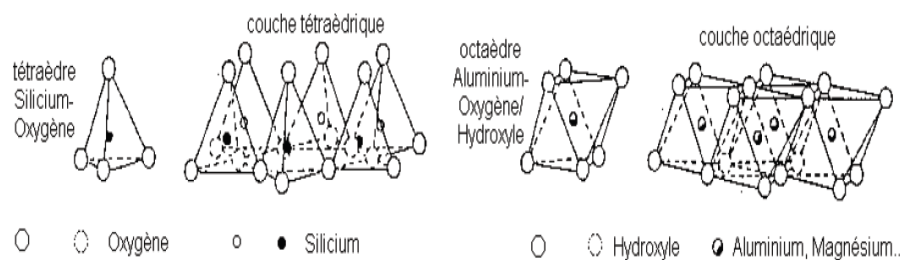


Figure II.1 : structure des minéraux argileux.

II.2.1.Propriétés des argiles :

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la petite taille des particules, à leur structure en feuillets et à leurs charges variables[23-24].

- **Capacité d'échange ionique :**

L'existence d'une capacité d'échange ionique dans les argiles est due soit, à la présence de Al^{3+} , de substitution 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 [25-26].

La capacité d'échange cationique (C.E.C) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour composer la charge négative de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour cent gramme (meq /100g) [27].

- **Surface spécifique :**

La surface spécifique d'un matériau est la surface totale accessible aux molécules d'adsorption par unité de masse d'adsorbant, exprimée (m^2 par gramme de d'argile). Elle comprend la surface externe, constituée par les parois des méso-pores et des 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 l'approximation des parois, de multiples interactions peuvent se créer entre une molécule et l'adsorbant du coup l'adsorption est beaucoup plus forte sur la surface externe [28].

- **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 (forces de Van der Waals) n'étant pas suffisantes pour s'opposer à la pénétration de l'eau dans les espaces inter-foliaires, l'interaction de molécules d'eau dans ces espaces conduit à un écartement des feuillets [29].

II.2.2. Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur de la structure du feuillet. On distingue ainsi trois groupes :

- **Minéraux de type 1 : 1 ou (T-O)**

Ils sont constitués d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. La distance inter feuillets est de l'ordre de 7Å . Les principaux représentants de cette famille sont les Kaolinites ($(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$) et Halloysites [30].

- **Minéraux de type 2 : 1 (ou T-O-T)**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques de silice et d'une couche octaédrique alumineuse. L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [31].

- **Minéraux de type 2 :1 :1 (ou T-O-T-O)**

Ils ont une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédrique, et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 15Å ; à ce type correspond le groupe de chlorite. Le tableau(II.1) représente les différents types des minéraux argileux

Tableau II.1:classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces:[32]

Groupe de minéraux argileux	Espèce minérale	Structure T=couche de tétraèdre O=couche d'octaèdre		
Kaolinites	Kaolinite Halloysites Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O		
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à T-O-T	3 couches T-O-T	
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H_2O ;cations		
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T T- O-T		
Sépiolites Palygorskites	Sépiolite (écume de mer) Attapulgite	Minéraux T-O-T		En latte T-O-T

II.2.3.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 à adsorber des matières colorées et d'autres impuretés présentes dans les solutions et les huiles [33-34]. Le comportement physique et chimique des argiles a été étudié par plusieurs chercheurs [35]. Le traitement ou la modification des minerais d'argile est classifié en deux catégories (activation physique et activation chimique).

II.3.Utilisation des argiles dans le domaine de l'environnement :

Les argiles jouent un rôle significatif pour réduire les problèmes de pollution de L'environnement et leurs applications augmentent sans cesse. Parmi celles-ci [36-37]:

- Le rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs (Rétention du Cs 137 après l'accident de Tchernobyl) ;
- Leur rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols.

Bibliographie du chapitre II

- [1].N.Yahyaoui ; Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydrox-apatite et charbon actif ; mémoire de magister, université Mouloud Mammeri Tizi Ouzo, 2012.
- [2].Al-Degs, Y., Khraisheh, M.A.M., Allen, S.J., and Ahmad, M.N.A; sorption behavior of cationic and anionic dyes from aqueous solution on different types of activated carbons; Sep. Sci. Technol;36(2001) 91.
- [3]. Hu, J., Aizawa, T., Ookubo, Y., Morita, T., and Magara, Y; Conventional and non-conventional adsorbents for removal - NOPR ; Water Res., 32(1998) 2593
- [4].Lalezary, S., Pirbazari, M., and McGuire, M.J; J. Am; ultrasonically induced degradation of 2-methylosoborneol and goesmin; Water Works Assoc., 78(1986) 76.
- [5].Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, M., Adrian, D.D; Minimization of Phosphate from Ocean Water; Water Res; 33(1999) 2469–2479.
- [6].O. Hamdaoui; Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. Hazard materials. B135 (2006) 264–273.
- [7].O. Gulnaz, A. Kaya, F. Matyar, B. Arikan; Sorption of basic dyes from aqueous solution by activated sludge; J. Hazardous Materials. B108 (2004) 183–188.
- [8]. M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran; Kinetic and equilibrium modeling of the methylene blue removal from solution by adsorbent materials produced from sewage sludge ; Biochem. Eng. J. 15 (2003) 59–68.
- [9].S. Wang, Y. Boyjoo, A.A. Choueib; A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods; Chemosphere 60 (2005) 1401–1407.

- [10].V.K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, M. Sharma; Removal of basic dyes (rhodamine B and methylene blue) from aqueous solutions using bagasse fly ash ;Sep. Sci. Technol. 35(2000) 2097–2113.
- [11].Streat, M., Patrick, J.W., and Comporro Perez, M.J; chemistry & physics of carbon; Water Res; 29 (1995)467
- [12]. San Miguel, G., Fowler, G.D., and Sollars, C.J.; Granular Méso-porous Activated Carbons from Waste Tires by Cyclic Oxygen Chemi-sorption–Desorption; Sep. Sci. Technol, 37 (2002)663.
- [13]. Shimada M, H. Hamabe, T. Iida, K. Kawaradaand T. Okayama; The properties of activated carbon made from waste newsprint paper;J. Porous Mat; 6(1999)191.
- [14].Poots, V.J. P, McKay, G, and Healy, J. J; Water Res; 10(1976)1061.
- [15].Figueiredo, S.A, Loureiro, J.M., and Bonaventura, R.A; Water Res; 39(2005)4142.
- [16]. Adebajo, M.O,R.L.Frost, J. T. Kloprogge, O. Carmody, and Kokot, S;porous materials for oil spill cleanup: a review of synthesis and absorbing properties, 10(2003)159.
- [17].Caputo.D, and Pepe, F; Micro-porous Méso-porous Mater; 105(2007)222.
- [18].Auerbach, S.M, Carrado, K.A, and Dutta, P.K;Handbook of zeolithe science and Technology; New York: Marcel Dekker, (2003).
- [19].L.Scranoa; transformation photochimique des diphénol-éthers en phase liquide et sur support solides ; thèse doctorat, université Claude Bernard de Lyon, 1997.
- [20].Fiani;adsorption de polluants gazeux sur des filtres à charbon actif, modélisation des échanges couplés de matière et de chaleur ; INPG-EMSE, Saint –Etienne ; France ,2000.
- [21].L. Robert; D. M. Ruthven; john Wiley; principales of adsorption and adsorption process; technique de l'ingénieur; 3eme edition: john and Wiley and Sons. New York; 1984.

- [22]. S.Guiza, M. Bagan ; processus de transport de matière interne au cour de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle ; Ecole nationale d'ingénieurs de Gabès ; Tunisie, Janvier 2012.
- [23].Besson G. Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H; Organisation Interne du feuillet; Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris, 1990 .
- [24].Chambley H; Clay sedimentology; Edition Springer Verlag, 1989.
- [25].R.Gleaser ; Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables ; thèse de doctorat, université paris VI,1953.
- [26].H. Chamayou, JP. Legros; les bases physiques, chimiques et minéralogique de la science du sol ; Agence de coopération culturelle et technique. Presses universitaire de France,(1989)68-70.
- [27].J.Reungoat ; étude d'un procédé hybride couplant adsorption sur zéolithes et l'oxydation par l'ozone ; application au traitement d'effluents aqueux industriel ; thèse de doctorat, université de Toulouse, 2007.
- [28].J.Wakim ; influence des solutions aqueuse sur le comportement mécanique des roches argileuses; thèse de doctorat de l'ENS des mines de Paris, 2005 .
- [29].BAZIZ MRIEN ; synthèse et caractérisation de nano-composites poly-aniline-sépiolite ; Mémoire de magister, Université MOHAMMED BOUDIAF ; Oran, 2010.
- [30].Marty Nicolas; modélisation couplée (transport-réaction) des interactions fluides-argiles et leurs effets en retour sur les propriétés physique de barrière ouvragées en bentonite ; thèse de doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg, 2006.
- [31].S. Caillère,S.Henine,M.Rauturea; Minéralogie des argiles; Tome1,Edition Masson(1982).
- [32]. Pedro G ; les minéraux argileux, constituants et propriétés du sol ; édition Masson, 1994.
- [33]. F. R. Valenzuela-Diaz, P. Souza-Santos, Quim. Nova. 24 (2001)263-268.

- [34].H. Babaki, A. Salem, A. Jafarizad, « Kinetic model for the isothermal activation of bentonite by sulfuric acid », Mater. Chem. Phys. 108 (2008).
- [35].I. C. Bourg ; Caractérisation du comportement d'une bentonite sodique pour l'isolement des déchets : transport diffusif des traceurs ionique (Na^+ , Sr^{2+} , Cs^+ et Cl^-) dans la bentonite sodique compactée saturée, et titrage acide-base de la montmorillonite ; thèse doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2004.
- [36]. Didier G ; Gonflement cristallin et macroscopique de bentonite ; thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon, France, 1972
- [37].Besq A ; Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéo-métrique - Ecoulements en conduites axisymétriques.Applications aux activités du Génie Civil ;Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France,2000.

Chapitre III: Les colorants

Introduction :

Dans cette partie nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leur classification et leurs applications.

III.1.Historique :

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Hebry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858. Aujourd'hui, il y a plus de 10000 colorants. Ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification ; un index des colorants a été mis au point par la society of dyes and colorist (UK) et par l'American association of textile chemists and coloriste, noté IC (indice de couleur), qui décrit les caractéristiques essentiels de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [1].

III.2.Définition :

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui interagit avec le support sur lequel il est fixé et le colore durablement. Il se caractérise par sa capacité à absorber le rayonnement lumineux dans le spectre de la lumière visible (380-750nm). Cette absorbance est déterminée grâce à un spectrophotomètre qui donne l'absorbance du colorant en fonction de la longueur d'onde [2]. Ces composés sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, les produits alimentaires, etc. La terminologie industrielle moderne définit un colorant comme un produit contenant un colorant organique pur avec différents additifs et agents de coupage qui facilitent son utilisation. L'utilisation d'une matière colorante doit répondre à un certain nombre de critères [3]:

- la résistance à l'abrasion,
- la stabilité photolytique des couleurs,
- la résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes.

III.3. Classification des colorants :

La classification des colorants peut être faite sur la base de leur constitution chimique ou sur la base du domaine d'application.

III.3.1. Classification chimique :

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau III.1).

Tableau III.1 : Principaux chromophore et auxochromes

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

- **Colorants anthraquinoniques :** sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. sa structure est représentée dans la figure (III.1)

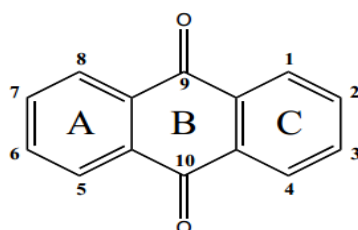


Figure III.1 : Structure de noyau anthraquinone

- **Colorants indigoïdes** : tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléné sulfuré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise [4]. Figure(III.2)

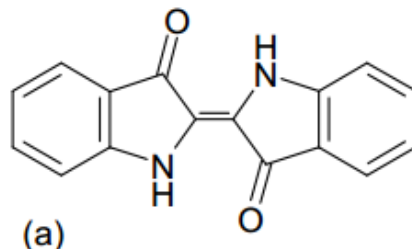


Figure III.2 : Structure de l'indigo.

- **Colorant de Xanthéne** : dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejet, etc. [4]

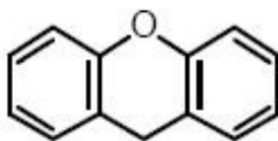


Figure III.3 : Structure de Xanthéne

- **Colorants triphénylméthanes** : les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement, bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuance. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est conjugué avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [5].
- **Colorants azoïques** : sont caractérisés par le groupement chromophore $-N=N-$. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les poly-azoïques. Les colorants azoïques comptent plus que 1000 produits et représentent 50% de la production mondiale de colorants, sa structure est représenté dans la figure (III.4) :

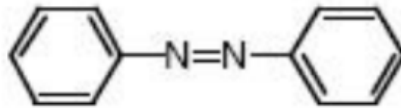


Figure III.4 : Structure de la molécule azoïque

- **Colorants au soufre :** sont insolubles dans l'eau mais appliqués sous forme d'un dérivé soluble après réduction par le sulfure de sodium. Ils sont ensuite ré-oxydés à leur état insoluble dans la fibre. Les colorants au soufre sont généralement employés sur le coton pour produire des teintes foncées économiques dont la solidité au lavage et à la lumière va de moyenne à bonne [4].

III.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. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de leur fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant-substrat est du type ionique, pont hydrogène, de Van Der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- ✓ **Colorants acides ou anioniques :** Très solubles dans l'eau grâce à leur groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'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 groupes amines des fibres textiles [4].
- ✓ **Colorants basique ou cationiques :** Ce sont des sels des amines organiques qui portent des fonctions basiques susceptibles de réagir avec les fonction 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, liaisons Van Der Waals. Ces colorants sont solubles dans l'eau, résistent au lavage et présentent une bonne affinité pour les fibres synthétique. La formule générale de ces colorants est représentée sous la forme ArN^+RX^- avec R radical alkyl= Cl^- ou $CH_3SO_4^-$ Ar : radical phényl[6].

- ✓ **Colorants de cuve** :Ce sont des colorants insolubles dans l'eau qui peuvent être chimiquement réduit en présence de la base pour former un dérivé hydrosoluble et sans couleur. Ces colorants sont généralement des indigoïdes (tel que l'indigo) ou dérivés d'antraquinone qui s'appliquent à basses températures ($30^{\circ}\text{C} \leq T \leq 60^{\circ}\text{C}$) [7].
- ✓ **Colorants directs** : Contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électro-statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule [4].
- ✓ **Colorants à mordants** :Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec les textiles [8].
- ✓ **Colorants dispersés** :Ils sont appelés aussi plasto-solubles, ils sont très peu soluble 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 s'y fixer. Ces colorants sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [4].

III.4. Quelques utilisations des colorants :

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [9]:

- L'industrie textile ;
- L'industrie de matière plastique;
- L'industrie du bâtiment;
- L'industrie pharmaceutique ;
- L'industrie des cosmétiques ;
- L'industrie agro-alimentaire;
- L'imprimerie.

III.5. Les colorants et leur impact sur l'écosystème:

La majorité des colorants sont visibles dans l'eau même à très faibles concentrations (<1 mg/L). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eaux usées contenant des colorants résiduels [10].

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par le transport à travers la chaîne alimentaire. Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [11,12] et les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [13]. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques et dermatologiques [14]. Par ailleurs, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

III.6. Traitements des effluents colorés :

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitement (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et ou de traitements physique ou physicochimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et al [15] et kurbus et al [16] se divisent en trois types :

- **Le traitement chimique :**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou

transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthode complexo-métrique ;
- Résines échangeuses d'ions.

- **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. Cette dernière 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 [3].

- **Traitement biologique :**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène [16]. En outre, la majorité des colorants sont très stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [17].

Bibliographie du chapitre III

- [1].R.Perrin,S.J.pierre;chimie industrielle;2éme édition,1999.
- [2].W.Karl W;chimie organique; édition Eyrolles,1981.
- [3].Zanoltzki, E.guivarch;traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée''électro-Fenton'', application à la minéralisation de colorants synthétiques; thèse de doctorat ; université de Marne-La-Vallée,2004.
- [4].H.B.Mansour,OualidBoughzala,Dora Dridi,Daniel barillier, Leila ChekirGhedira et Ridha Mosrati; Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ; revue de science de l'eau,24(2011)211-214.
- [5].S. Moncada, R. M.Vanvliet; activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase; edition: I. H. Suffet, M. J. Mc guirel, 2010.
- [6].S.Boumaza;optimisation et modélisation de la fabrication du charbon actif : application à l'extraction d'un colorant en solution aqueuse ; mémoire de magister, université de H. Boumediene,2011.
- [7].L.H.Needles; textile fibres, dyes, finishes, and processes; université de Davis de Californie,1986.
- [8].J. Levi-salles, B. Castro, P. Coubert, M. Josefowicz;chimie organiquecomposes organiques complexes;édition:Flammarion science;Paris,1974.
- [9].M.N.Crepy;dermatoses professionnelles aux colorants;fiche d'allergologie dermatologie professionnelle;
- [10].H.Zollinger; color chemistry,synthesis,properties and application of organic dyes and pigments; 2nd Edition; 1991.
- [11].J.C.Greene, G.L.Baughman ;effects of 46 dyes on population growth of freshwater green alga selenastrum capricornutum,text ,Chem,color;28(1996).

- [12].K.pecht,T.Platzek; textile dyes and finishes-remarks to toxicological and analytical aspects; Deut. lebensm-rundsch; 91(1995)352-359.
- [13].A.E.Clarke,R.Anliker;organic dyes and pigments, in the handbook of environmental chemistry; Hut-zinger; editor Springer-Verlag, berlin, 1980.
- [14].M. Adosinda,M.Martins,L.Nelson , A.J.D.Silvestre, M.J.Queiroz ; comparative studies of fungal degradation of single or mixed bioaccessible reactive azo dyes;Chemosphere;52(2003)967-973.
- [15].T. Kurbus, Y.M.Slokar,E.A.M. Lemarechal;the study of the effect of the variables on (H₂O₂) /UV decoloration of vinylsulphone dye; Part II, Dyes pigments,54(2002)
- [16].E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemeas, B. De Heyder, J. Hazard; Pilot-scale per-oxidation (h₂O₂) of sewage sludge, Journal of hazardous materials; 98(2003)91-106.
- [17].C.Lopez,A.G.Valade,B.Combourieu,I.Mielgo, B.Bouchon, J.M.Lema;mecanism of enzymatic degradation of the azo dye orange II determined by exsitu ¹H nuclear magnetic resonance and electro-spray ionization-ion trap mass spectrometry;Anal;Biochem;335(2004)135-149

Chapitre IV

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^{ème} 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 [1]. 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.

Les principaux avantages de cette méthode sont[2] :

- Une diminution notable du nombre d'essais.
- Une possibilité d'augmenter le nombre de facteurs étudiés ou leurs niveaux.
- Une prise en compte d'éventuelles interactions entre facteurs.
- Une recherche de la réponse optimale.
- Une modélisation simple des résultats.
- Une bonne précision dans la détermination des résultats.

Il est important de retenir que le modèle expérimental du phénomène étudié n'est valide que dans le domaine des variations préalablement choisies des facteurs contrôlés.

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 appelés facteurs. On parle donc des facteurs qui influent sur une réponse. Les termes facteurs et réponse sont universellement employés dans le domaine des plans d'expériences [2].

a. Facteurs :

Un facteur est une variable qui peut être continue ou discrète (x_1, x_2, \dots, x_n). Il est qualitatif quand les différents éléments qui le composent ne peuvent pas être classés à priori

selon un ordre logique. Il est au contraire quantitatif quand ces éléments se classent tous naturellement selon un ordre logique.

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 -1) et le niveau haut (borne supérieure que l'on note +1). L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau haut et le niveau bas s'appelle le domaine de variation (figure IV.1). Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation [3].

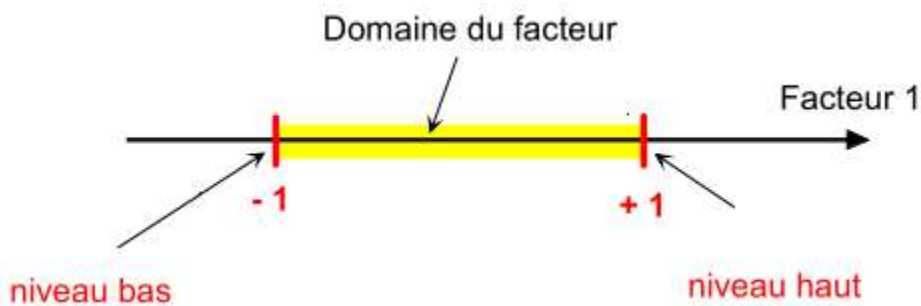


Figure IV.1 : Domaine de variation du facteur.

b. 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. Soit y_1 et y_2 ces valeurs (figure IV.2). Nous distinguons :

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

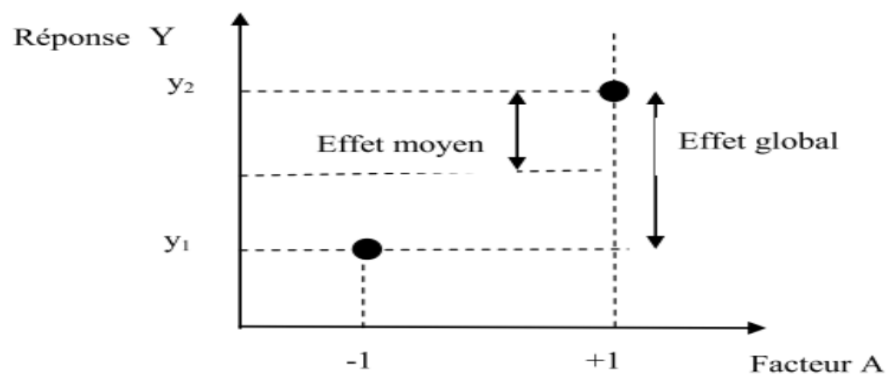


Figure IV.2. Effet d'un facteur.

c. Réponses :

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.

L'ensemble (facteurs et réponses) est considéré comme une boîte noire [3].

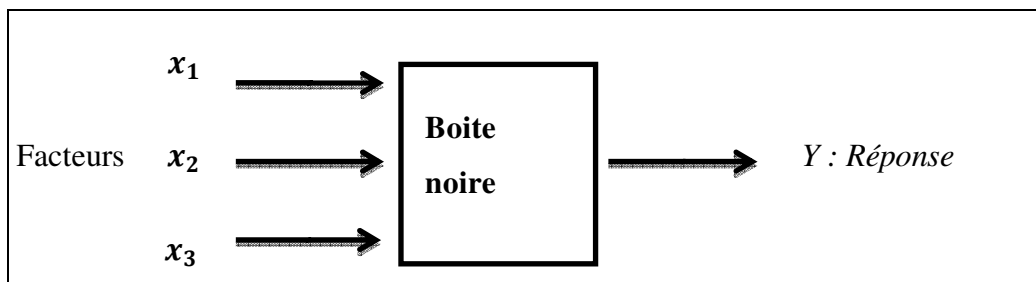


Figure IV.3. Formulation du problème expérimental.

IV. 3. Surface de réponse :

À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une surface appelée surface de réponse (figureIV.4).

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 [3].

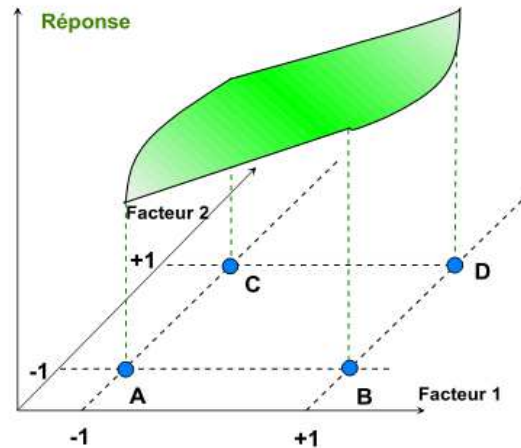


Figure IV.4. L'ensemble des réponses associées aux points du domaine d'étude forme la surface de réponse.

IV.4. Les étapes chronologiques d'un plan d'expérience :

Le plan d'expériences, dans sa démarche d'acquisition de connaissance, vise à identifier un modèle reliant les réponses aux facteurs. Les étapes à suivre sont:

1^{ère} étape : formalisation du problème [4] :

Formaliser un problème expérimental, c'est décrire, d'une part, les objectifs du plan d'expériences, d'autre part, les entrées et les sorties de la boîte noire symbolisant le phénomène. Il s'agit principalement de :

- Décrire le ou les objectif(s) de l'étude ;
- Définir les facteurs les plus influents du processus, dont l'effet sera étudié durant l'expérimentation ;
- Définir le domaine expérimental dans lequel ces facteurs peuvent varier, les niveaux bas et haut de chaque facteur ;
- Préciser les connaissances disponibles sur le phénomène étudié ;
- Choisir un modèle ou fonction mathématique susceptible d'approcher le phénomène étudié ;
- Calculer le nombre minimum d'essais requis pour répondre à la question posée sur la base du modèle à estimer.

2^{ème} étape : construction du plan

Dans cette étape, nous validons le nombre nécessaire d'essais à l'étude des paramètres détaillés dans la formalisation. Cette étape a pour but d'élaborer la liste des essais expérimentaux et de fixer l'ordre de leurs réalisations. La liste des essais s'appelle plan d'expériences. Un plan bien ajusté à une étude nécessite une réflexion approfondie qui balise la préparation de l'expérimentation et qui prépare l'interprétation des résultats.

La liste complète des essais du plan dans l'ordre de leur réalisation peut être compilée dans un tableau appelé matrice d'expérience ou matrice des essais [3].

3^{ème} étape : Expérimentation

Les essais ou l'expérimentation, consistent à mesurer la réponse pour toutes les combinaisons des facteurs indiqués dans la matrice d'essai [4], la réalisation des essais exige certaines précautions aussi bien d'ordre statique, que d'ordre pratique afin de minimiser les erreurs expérimentales [5].

4^{ème} étape : Analyse des résultats

L'analyse des résultats consiste à extraire un maximum d'informations des résultats de l'expérimentation et, en particulier, de répondre à la question posée.

Elle consiste à ajuster un modèle de régression expliquant l'influence de chaque paramètre sur la réponse choisie.

5^{ème} étape : Optimisation de la réponse

L'objectif de cette étape est de faire la synthèse des connaissances acquises, de valider les conclusions et de décider des actions à entreprendre [4].

L'optimisation consiste à trouver les conditions expérimentales correspondant à un optimum de la réponse étudiée. Elle doit permettre d'affirmer avec un risque d'erreur raisonnable, qu'il n'existe pas d'autres conditions conduisant à une meilleure valeur de la réponse dans le domaine étudié [6].

IV.5. Les différents types de plans [5]

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

- 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^{er} ou 2^{ème} degré.
- Plans de mélanges 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...)

IV.6.Modélisation

La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f tel que :

$$Y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_k) \quad (\text{IV.1})$$

Où :

Y : la grandeur d'intérêt (réponse), elle est mesurée au cours de l'expérimentation.

x_i : représente les niveaux de différents facteurs. Ces valeurs sont parfaitement connues puisqu'elles sont définies auparavant.

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, c'est à dire, dont le comportement n'évolue pas au cours du temps [3].

IV.6.1. 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:

$$\hat{y} = b_0x_0 + b_1x_1 + \dots + b_kx_k \quad (\text{IV.2})$$

Où : x_0 est une variable fictive égale à 1 [7-8].

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

$$X^T X = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N x_{0i}^2 & \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot x_{1i} & \cdots & \sum_{i=1}^N x_{0i} \cdot x_{ki} \\ \sum_{i=1}^N x_{1i} \cdot x_{0i} & \sum_{i=1}^N x_{1i}^2 & \cdots & \sum_{i=1}^N x_{1i} \cdot x_{ki} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^N x_{ki} \cdot x_{0i} & \sum_{i=1}^N x_{ki} \cdot x_{1i} & \cdots & \sum_{i=1}^N x_{ki}^2 \end{pmatrix} \quad (IV.9)$$

$X^T Y$: Matrice colonne.

$$X^T Y = \begin{pmatrix} \sum_{i=1}^N x_{0i} y_i \\ \sum_{i=1}^N x_{1i} y_i \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^N x_{ki} y_i \end{pmatrix} \quad (IV.10)$$

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

$$A = (X^T X)^{-1} * X^T Y \quad (IV.11)$$

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

IV.6.2. Variables 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 [9]. 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.

Dans le système de coordonnées sans dimensions, le niveau supérieur est égal à (+1) et le niveau inférieur est égal à (-1). Les coordonnées du centre du plan sont nulles et coïncident avec l'origine des coordonnées [10-3].

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

$$X_j = \frac{(Z_j - Z_j^0)}{\Delta Z_j}; j= 1, 2, \dots, k \quad (IV.12)$$

Avec :

$$Z_j^0 = (Z_{jmax} + Z_{jmin}) / 2 \quad (IV.13)$$

$$\Delta Z_j = (Z_{jmax} - Z_{jmin}) / 2 \quad (IV.14)$$

X_j : La variable centrée réduite mesurée avec le pas comme unité.

Z_j : La variable courante mesurée en unités habituelles.

Z_j^0 : Est la valeur (mesuré en unités habituelles) que prend la variable au milieu du domaine, c'est-à-dire au point choisi comme origine pour la variable centrée réduite.

Le point de coordonnées $Z_1^0, Z_2^0, \dots, Z_k^0$ est dénommé centre du plan ou le niveau fondamental ; ΔZ_j est l'unité intervalle de variation suivant l'axe des Z_j .

Le nombre N des combinaisons possibles (nombre d'essais dans la matrice d'expériences) sur les deux niveaux est égal à 2^k ; $N=2^k$.

k : le nombre de facteur indépendants.

Tableau IV. 1: Matrice de planification des expériences pour un plan à 3 facteurs

Facteurs à dimensions naturelles				Valeur fictive	Valeurs centrées réduites			Réponse
N°	Z_1	Z_2	Z_3	X_0	X_1	X_2	X_3	Y
1	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3min}	+1	-1	-1	-1	y_1
2	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3min}	+1	+1	-1	-1	y_2
3	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3min}	+1	-1	+1	-1	y_3
4	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3min}	+1	+1	+1	-1	y_4
5	Z_{1min}	Z_{2min}	Z_{3max}	+1	-1	-1	+1	y_5
6	Z_{1max}	Z_{2min}	Z_{3max}	+1	+1	-1	+1	y_6
7	Z_{1min}	Z_{2max}	Z_{3max}	+1	-1	+1	+1	y_7
8	Z_{1max}	Z_{2max}	Z_{3max}	+1	+1	+1	+1	y_8

Le plan d'exécution des expériences (matrice de planification) pour les plans 2^k ; si en prenant $k=3$ sous la forme du table ci-dessus[11].

IV.6.3. 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 [9-3] représenté par la propriété suivante :

$$X^T X = N[I] \tag{IV.15}$$

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

Tableau IV. 2 : Matrice de calcul des effets à 3 facteurs.

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 :

$$A = (X^T X)^{-1} * X^T Y \tag{IV.16}$$

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

$$(X^T X)^{-1} = \begin{pmatrix} 1/N & \dots & 0 \\ \vdots & 1/N & \vdots \\ 0 & \dots & 1/N \end{pmatrix} \tag{IV.17}$$

Ce qui revient à calculer pour chaque coefficient le produit scalaire de la colonne des Y par la colonne des x_j correspondant 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 [5] :

$$a_j = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_{ij} y_i \quad \text{où : } j=0, \dots, k \tag{IV.18}$$

Tableau IV. 3 : Matrice de calcul des effets à deux facteurs.

N° Essai	Réponse au centre α_0	Effet du facteur 1 α_1	Effet de facteur 2 α_2	Effet d'interaction entre 1 et 2 α_{12}	Réponse
1	+1	-1	-1	+1	y_1
2	+1	+1	-1	-1	y_2
3	+1	-1	+1	-1	y_3
4	+1	+1	+1	+1	y_4

IV.7. Test du modèle (analyse de régression) :

L'erreur commise sur les réponses dépend de la nature de l'expérimentation, du degré de précision de la technologie employée, du soin et de l'habileté de l'expérimentateur 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 [3].

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.

Pour conduire l'analyse de régression, il faut remplir les conditions suivantes [11] :

1. Le paramètre d'entrée X est mesuré avec une erreur négligeable, l'apparition d'une erreur dans la détermination de Y s'explique par la présence dans le processus de variables non employées qui ne figurent pas dans l'équation de régression.
2. Les résultats des observations sur les variables de sorties y_1, y_2, \dots, y_N sont des grandeurs indépendantes à distribution normale.

IV.7.1. Test de signification des coefficients de l'équation de régression : 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 puis la variation de sondage :

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{u=1}^m y_{iu}}{m} \quad i = 1; \dots \dots; N. \quad (\text{IV.19})$$

$$S_i^2 = \frac{1}{m-1} \sum_{u=1}^m (y_{iu} - \bar{y}_i)^2 \quad i = 1; \dots \dots; N \quad (\text{IV.20})$$

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 [12]:

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m s_i^2}{N} \quad (\text{IV.21})$$

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 :

$$S_{repr}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \bar{y}_0)^2}{n_0 - 1} \quad (\text{IV.22})$$

Avec \bar{y}_0 étant la moyenne sur les mesures au centres :

$$\bar{y}_0 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} y_i}{n_0} \quad (\text{IV.23})$$

Dans les deux cas, la variance de reproductibilité est indispensable pour estimer la signification des coefficients de l'équation de régression pour le test de STUDENT :

$$t_j = \frac{|a_j|}{S_{bj}} \quad (\text{IV.24})$$

Où :

t_j : suit une loi normale.

a_j : Est le nombre de coefficients de l'équation de régression.

S_{bj} : Son écart quadratique moyen donné par :

$$S_{bj}^2 = \frac{S_{repr}^2}{m.N} = S_b^2 \quad (\text{IV.25})$$

Si la valeur t_j de Student est plus grande que la valeur tabulée $t_{\alpha}(f)$ pour le niveau de signification α 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 [13].

IV.7.2. Validation du modèle de (FISHER)

a. Recherche de biais

La variance résiduelle estimée par $S_{rés}^2$ est comparée à la variance de reproductibilité.

$$S_{rés}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-l} \quad (\text{IV.26})$$

Avec :

$N - l$: Nombre de degrés de liberté.

l : Est le nombre de coefficients significatifs de l'équation de régression.

\hat{y}_i : Résultats calculés à partir du modèle.

y_i : Résultats expérimentaux.

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

$$F = \frac{S_{rés}^2}{S_{repr}^2} < F(0,95, N - l, m - 1) \quad (\text{IV.27})$$

b. Validation de l'équation de régression

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

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 / (l-1)}{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 / (N-l)} \quad (\text{IV.28})$$

Où :

\bar{y} : Est la grandeur moyenne sur toutes les mesures :

$$\bar{y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{y}_i \quad (\text{IV.29})$$

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

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

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

$$\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2 + \sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad (\text{IV.30})$$

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

Si le rapport de l'équation (IV.28) est supérieur à la valeur tabulée $F_\alpha(f_1, f_2)$ pour le niveau de signification choisi α et le nombre de degrés de liberté $f_1 = l - 1$ et $f_2 = N - 1$, 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 [13].

IV.7. 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 [8] :

$$R^2 = \frac{\text{variation due à la régression}}{\text{variation totale}} \quad (\text{IV.31})$$

Ou d'une façon plus explicite :

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^N (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{IV.32})$$

Plus la valeur de coefficient de détermination s'approche de 1 plus notre modèle est représentatif [13].

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 :

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \frac{N-1}{N-l} \quad (\text{IV.33})$$

Avec :

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

IV.8. 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 [14].

IV.9. 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 [14].

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 étoile et de faire les calculs adaptés à une acquisition progressive des résultats. Le nombre total d'essais, N à réaliser est la somme de [10-3] :

- n_f essais d'un plan factoriel.
- n_α essais du plan en étoile.
- n_c essais au centre.

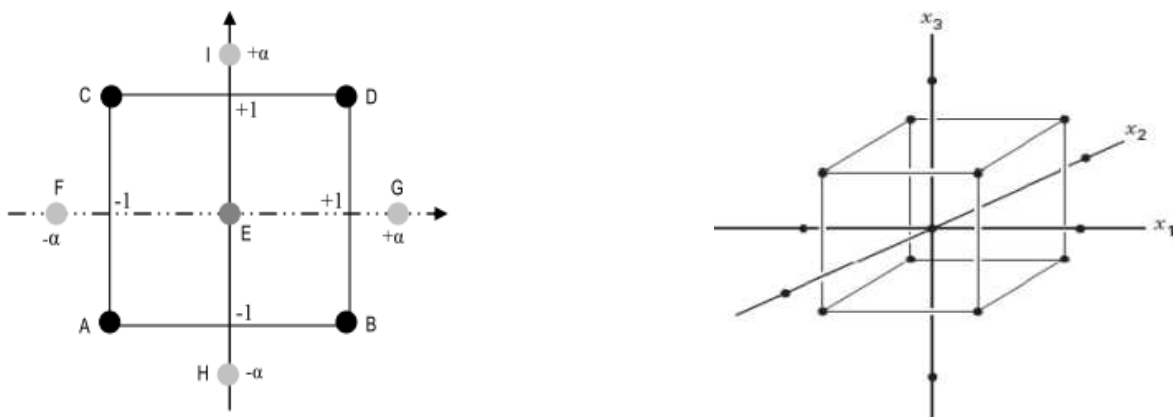


Figure IV.5. Plan composite central pour $k=2$ et $k=3$

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 être 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 [7-10].

IV.9.1 Modèle mathématique postulé

Le modèle mathématique postulé avec les plans composites centraux est celui de deuxième ordre avec interactions. On conserve, en général, que les interactions d'ordre deux.

L'équation de régression pour k=2 s'écrit sous forme [3] :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{22}x_2^2 + \varepsilon \text{ (IV.34)}$$

IV.9.2 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-16. La matrice des essais X s'écrit:

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

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 [11] :

$$S_{bj}^2 = C_{jj} S_{rep}^2 \text{ (IV.35)}$$

IV.9.3 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, quel que soit la direction. Cela s'obtient pour [15] :

$$a = n_j^{1/4} \quad (\text{IV.36})$$

b- Plan presque orthogonal:

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

$$a = \left(\frac{n_f(\sqrt{n_f+n_\alpha+n_0}-\sqrt{n_f})^2}{4} \right)^{1/4} \quad (\text{IV.37})$$

Sur la base de ces critères d'optimalités, l'expérimentateur peut déterminer le nombre n de points au centre et les valeurs du paramètre α qui sont fonction du nombre de facteurs k et du plan factoriel choisi [14-15].

Le tableau IV.4 regroupe les valeurs de α et de n_0 en fonction de différents critères d'optimalité.

Tableau IV.4 : valeur de α 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_α en étoile	4	6	8	10	10	12	12
n_o <ul style="list-style-type: none"> • Orthogonalité • Précision uniforme • Isvariance par rotation 	8	12	12	17	10	24	15
	5	6	7	10	6	15	9
	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1	≥ 1
$n = n_f + n_\alpha + n_o$	16	26	36	59	36	100	59
n <ul style="list-style-type: none"> • Orthogonalité • Précision uniforme 	13	20	31	52	32	91	53
α	1,41	1,68	2,00	2,38	2,00	2,83	2,28

IV.10. Optimisation :

IV.10.1. 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 [9].

IV.10.2. 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 [3].

Bibliographie du chapitre IV :

- [1]. J. Goupy; étude comparative de divers plans d'expériences ; revue de statistique appliquée; Tome 38 (1990)5-44.
- [2]. J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences ; 3^{ème} Ed, Dunod ; 2006.
- [3]. G. Sado, M. CH. Sado ; plans d'expérience, de l'expérience à l'assurance de qualité ; Edition Afnor ; (2000).
- [4] Y. Tourbier, D. Benoist, S.G.Tourbier ; Plans d'expériences : construction et analyse ; Lavoisier 1994.
- [5] J. Goupy ; Plans d'expériences pour surface de réponse ; Dunod, Paris ,1999.
- [6] R. Perrin, J.P.Scharff ; chimie industriels ; 2^{ème} Editions, Dunod, Paris 1999
- [7] J.GOUPY ; Les plans d'expériences ; Revue MODULAD ; 2006.
- [8] J.GOUPY ; Modélisation par les plans d'expériences ; Techniques de l'ingénieur ; R 275, 2000.
- [9] V. KAFAROV; Méthodes cybernétiques et technologie chimique ; Ed Mir ; Moscou ; 1974.
- [10] P. Ozil; Plans d'expériences, (DOE); photocopié E.N.S d'Electrochimie et d'Electrometallurgie ; INPG ; 1997.
- [11] P. Maria; E.Gonzalez, V.Herandez-Montoya ; Guava seed as an adsorbent as a precursor of carbone for the adsorption of acid dyes ; Bioresource technology, 100 (2009) 2111-2117.
- [12] G. Saporta ; théorie et méthode de la statistique ; Ed Technip ; 1978.
- [13] N.Gillbert ; J.G. Savard ; Statistique ; Edition HRW, Montréal ; 1978.

- [14] P. Dagnelie ; Principes d'expérimentation : Planification des expériences et analyse de leurs résultats ; Edition les presses agronomiques, Gembloux, (2009), ISBN 978-2-87016-117-3
- [15] P.W. Araujo, R.G. Brereton; Experimental design I. Screening; Anal. Chem; 15n°1 (1996).

Chapitre V

Matériels et méthodes expérimentales

V.a : Description du protocole expérimental

Préambule :

Cette partie est consacrée à la description du matériel et l'ensemble des expériences effectuées et d'analyses utilisées avant et après l'adsorption.

V.1/Matériels utilisés :

✓ pH-mètre :

Le PH-mètre qui indique le niveau d'acidité ou d'alcalinité des solutions. Le contrôle de ce paramètre a été assuré par un PH-mètre de marque BT-675 muni d'une électrode Combinée en verre.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des solutions tampons de pH 7 et 4. Le pH des Solutions a été ajusté par l'ajout de l'acide chlorhydrique (1M) ou de la soude (1M).

✓ Conductimètre :

La conductivité de l'eau distillée a été contrôlée avec un conductimètre à affichage numérique de marque HANNA HI 2315.

L'étalonnage de l'appareil a été effectué par une solution de KCl à différentes températures.

✓ Balance :

Toutes les pesées ont été réalisées à l'aide d'une balance analytique de marque KERN ACS 220-4 de Précision ± 0.0001 g.

✓ Centrifugeuse :

La séparation du mélange (solution colorant, adsorbant) a été réalisée à l'aide d'une Centrifugeuse de marque Hettich EBA 20.

✓ Agitateur magnétique :

L'agitation et le chauffage des solutions ont été effectués avec des plaques de marque Hot-plate stirrer/SB 162-3

V2.Produits chimiques utilisés :

- **Acide chlorhydrique (HCl)** : pureté 37%, densité 1.19 et de masse molaire égale à 36.5g/mol
- **Soude (NaOH)** : pureté 97% et de masse molaire égale à 40g/mol, de marque (BiochemChemo-pharma).

➤ **Noir EriochromeT :**

Nom :Acide 3-hydroxy-4-(2-hydroxy-4-4-sulfo-1-naphtylazo)-naphtalene-2-2carboxy

Formule chimique : $C_{20}H_{12}N_3NaO_7$ S.

Masse molaire : $461,38 \pm 0,025$ g/mol ;(H ;2.62%)

, C(52.95%), N (9.11%),Na

(4.98%), O (24.27%) S (6.95%).

Groupe chimique : indicateur, teintures, taches.

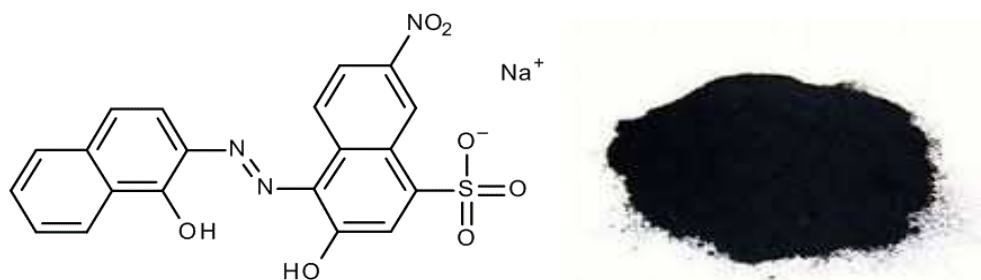
Apparence : Poudr enoir, inodore.

Solubilité : Soluble dans l'eau, l'éthanol et le méthanol.

Le noir Eriochrome T a été retenu comme polluant organique modèle pour la présente étude.

C'est un colorant synthétique. C'est un polyacide noté H_2In avec des valeurs de pka de

6.6 et 11.6,sa structure chimique est la suivante :



FigureV.1:structure du noir Eriochrome T

Le NET est utilisé comme un indicateur coloré dont la couleur dépend de pH, il est :

- Rose pâle en milieu nettement acide(pH<5) ;
- Bleu violet en solution de pH comprise entre 5 et 9 ;
- Bleu en solution de pH comprise entre 9 et 11.

• **L'argile** : l'argile utilisée est un mélange des minéraux argileux suivants :

Tableau IV.1:Composition chimique de l'argile utilisée

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O
58.7%	5,6%	2,1%	0,2%	21,2%	0,8%	0,2%	0,8%

Et ses propriétés physico-chimiques sont regroupées dans le tableau suivant :

Tableau IV.2:Caractérisation physico-chimique de l'argile utilisée :

Humidité	Densité	pH	Granulométrie	Perte au feu	Surface spécifique
<12%	600g/L	5,5-7.5	150 μ m	10.5%	250m ² /g

V.3.Dispositif expérimental

V.3.1.Les techniques et les appareils utilisés :

V.3.1.1.Spectrophotomètre d'adsorption UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique d'analyse dont laquelle les radiations lumineuses d'intensité (I_0) traversent l'échantillon à analyser et cela provoque des transmissions électronique entre les différents niveaux d'énergie des molécules. Une partie de ces radiations est observée par l'échantillon et une partie est transmise(I).

Pour étudier la relation entre (I_0) et I, on se base sur la loi de Beer et Lambert :

$$A = \epsilon_c * C * l = \log (I_0/I)$$

I_0/I : Transmittance de la solution ;

ϵ_c : coefficient d'absorbance ; c'est une caractéristique de la substance étudiée à une longueur d'onde donnée(en $L.mol^{-1}cm^{-1}$) ;

l : épaisseur de la cuve(en cm) ;

C : concentration du soluté(en mg/L).

Les pectrophotomètre est un appareil de marque UV mini-1240 et la cuve utilisée est en verre de 1cm de côté.

Les mesures de l'absorbance ont été faites sur des solutions préparées de concentration de 150mg/l par dilution à différents pH à partir de la solution mère du NET ;les mesures de

l'absorbance en fonction des longueurs d'onde de 400 à 800 nm, nous a permis d'obtenir différents spectres.

V.4. Protocole expérimental :

V.4.1. Préparation des solutions :

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 manipulations se font en introduisant une quantité précisément pesée d'adsorbant dans un ballon contenant 250mL d'une solution de NET à la concentration désirée C_i (mg/L). Les prélèvements sont effectués toutes les 5 minutes au début puis toutes les 15 minutes. La solution colorée est séparée de l'adsorbant par centrifugation à 6000 rpm pendant 3 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, sachant chaque solution de pH désirée a sa propre valeur longueur d'onde : pour pH=2($\lambda=510,5$ nm) ; pH=2,31($\lambda=509,5$ nm) ; pH=3,5($\lambda=520,5$ nm) ; pH=5($\lambda=523$ nm) ; pH=5,25($\lambda=521,5$ nm) ; pH=7($\lambda=569,5$ nm) ; pH=9($\lambda=535$ nm).

Le dispositif utilisé est le suivant :



Figure V.2. Le dispositif expérimental

Chapitre VI

Résultats et discussions

Partie 1

VI.1. Etude cinétique :

Afin d'étudier la cinétique d'adsorption du Noir Eriochrome T (NET) sur l'argile, nous avons étudié l'influence des paramètres suivants sur le processus : concentration initiale du NET, le pH et la température.

VI.1.1. Influence de la concentration initiale et temps de contact :

Les expériences de décoloration du NET par adsorption sur l'argile ont été réalisées en fonction du temps pour déterminer la quantité adsorbée et le temps d'équilibre. À un volume de 250ml de solution colorée de NET, à pH constant et à température ambiante de 20°C, on ajoute 0,0625g d'argile. On suit le procédé pendant 2 heures en maintenant la solution sous agitation à 250tr/min. Les concentrations étudiées sont de: 25 ;50 ; 75 ;100 ;125 et 200mg/L.

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

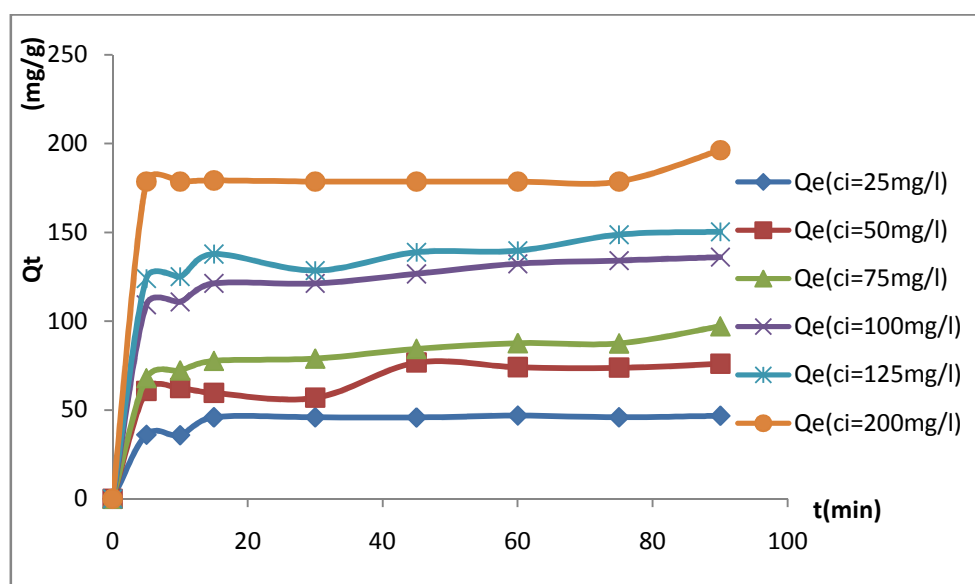


Figure VI.1.1 : Evolution de la quantité de NET adsorbée par l'argile en fonction du temps de contact ($m=0,0625g$, $pH=5$, $W=250tr/min$).

La figure (VI.1.1) montre que, au fur et à mesure que la concentration initiale en NET augmente, la quantité adsorbée de colorant augmente. Cette augmentation peut s'expliquer par l'existence d'un fort gradient de concentration en NET entre la solution et la surface de l'argile.

En effet, durant les 15 premières minutes la vitesse d'adsorption du colorant sur l'argile augmente rapidement (régime transitoire), puis ralentie avec le temps jusqu'à la saturation (régime permanent). 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 qui se sature ensuite.

L'effet de la concentration initiale de NET sur l'adsorption est représentée sur la figure (VI.1.2)

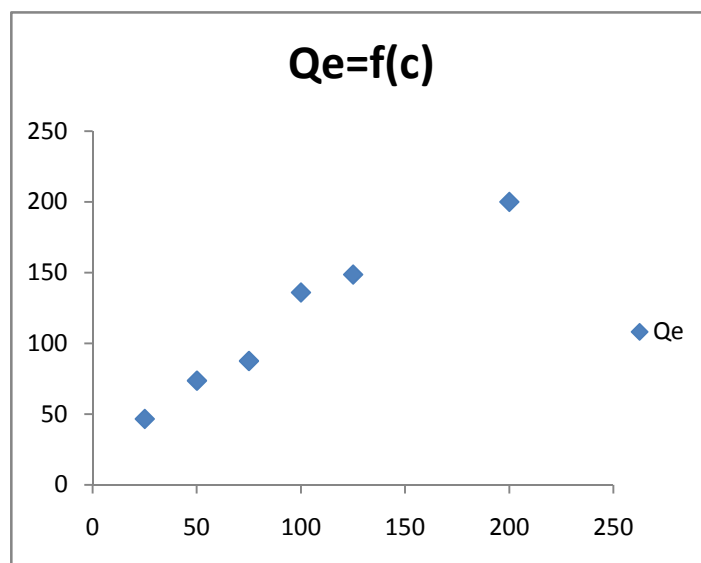


Figure VI.1.2 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de la concentration initiale ($m=0.0625g$, $pH=5$ et $w=250tr/min$).

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour le NET sont : 46,77; 73,75; 87,62 ; 136,08; 148,67 ; 185,25 et 200 mg/g respectivement pour les concentrations de 25; 50; 75; 100; 125 et 200 mg/L.

VI.1.2.influence de la masse de l'adsorbant :

On a étudié l'influence de la masse de l'argile sur la quantité adsorbée, par le contact des solutions du NET à une concentration initiale de 100 mg/L avec des masses variables d'argile : 0,0016; 0,0031; 0,00625 ; 0,0625; 0,0125; 0,025 g. La vitesse d'agitation a été maintenue à 250 tr/min, le pH à 5 et la température à 20°C.

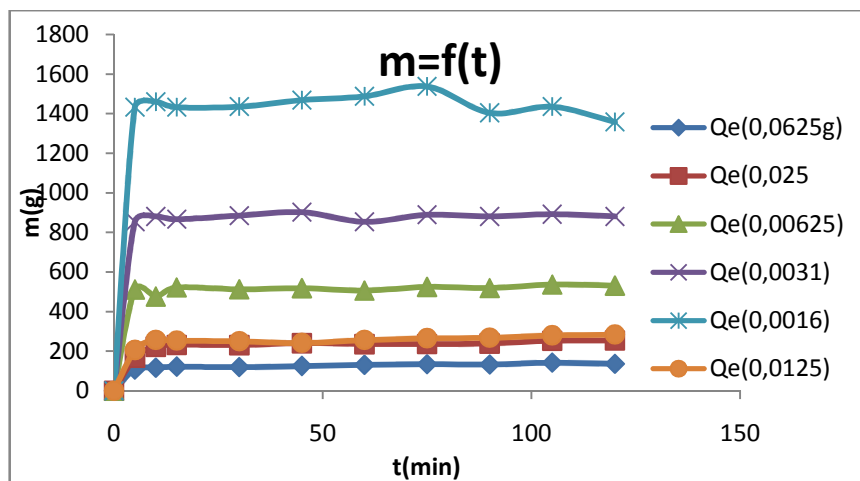


Figure VI.1.3 : Evolution de la masse de l'argile en fonction de temps de contact

($C=100$ mg/L ; $pH=5$ et $w=250$ tr/min).

Sur cette figure, on peut constater que la quantité de colorant adsorbée sur l'argile diminue avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant. En effet, lorsque la masse de l'adsorbant diminue le nombre de site actifs disponible augmente et la probabilité de rencontre (soluté-site actifs) augmente également, conduisant à une meilleure rétention.

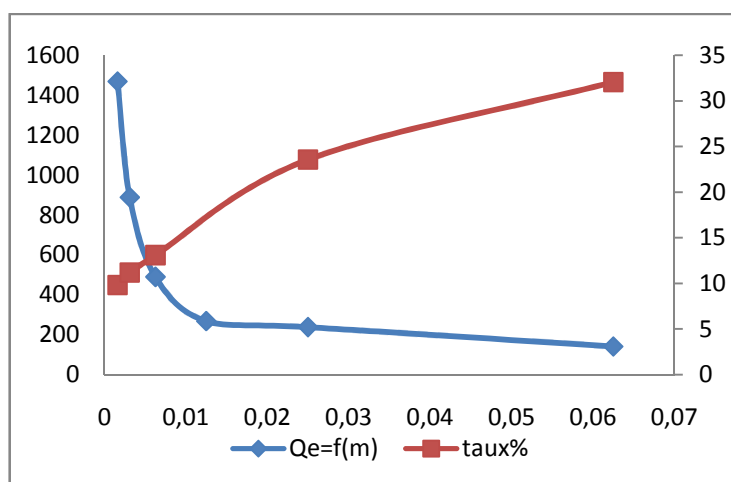


Figure VI.1.4 : Evolution de la quantité et du taux d'adsorption en fonction de la masse du l'argile ($C_i=100$ mg/L ; $pH=5$ et $w=250$ tr/min).

La figure (VI.1.4) montre bien que la quantité adsorbée du NET diminue avec l'augmentation de la masse de l'argile, cependant, le taux d'élimination augmente. A titre d'exemple la quantité adsorbée du NET diminue de 1468,8 mg/g jusqu'à 141,28mg/g lorsqu'on passe d'une masse d'argile de 0,0016 g à 0,0125g respectivement.

Ces résultats montrent que plus la masse de l'argile est faible, la quantité de NET retenue par l'argile augmente ; c'est-à-dire, qu'il est inutile de travailler avec des masses importantes d'argile comme on peut le constater sur cette figure. Ainsi, la masse choisie pour la suite de ce présent travail est de 0,0125g ; au-delà de cette masse le taux de rétention variera peu.

VI.1.3. Influence de pH :

Le pH est un paramètre qui joue un rôle fondamental dans le processus d'adsorption. Il agit, à la fois, sur la charge superficielle de l'adsorbant et l'état d'ionisation de l'adsorbât. L'étude de l'effet de pH sur la quantité adsorbée est réalisée en variant le pH du milieu réactionnel de 2 à 9. Le pH de la solution est ajusté avec une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1 N) ou de soude (0,1N), selon la valeur désirée. Les autres conditions opératoires sont gardées constantes ; soit une masse de 0,0625g de l'adsorbant, une concentration initiale en NET de 100 mg/L, une vitesse d'agitation de 250 tr/min et une température de 20 °C. Les résultats obtenus lors de ces essais sont présentés sur la figure (VI.1.5).

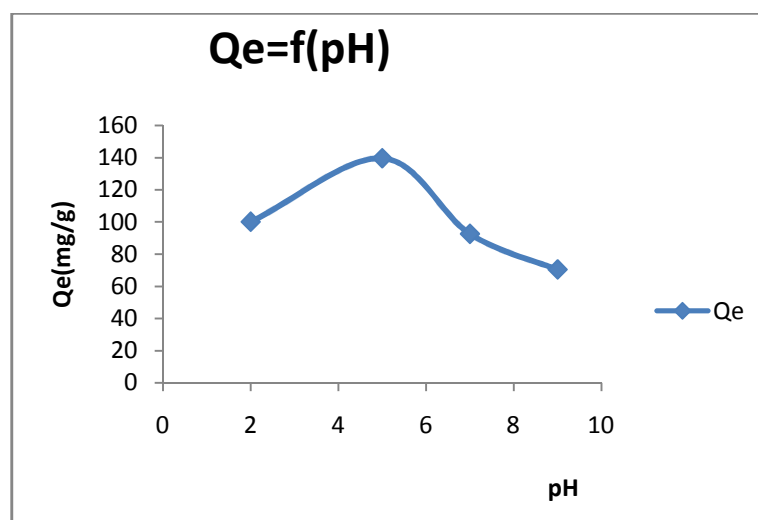


Figure VI.1.5 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de pH

($m=0,0625$ g; $C_i=100$ mg/L et $w=250$ tr/min).

Sur cette figure, on remarque que la courbe passe par un maximum à $\text{pH}=5$, ce qui indique que l'adsorption est favorable en milieu faiblement acide. En augmentant le pH (milieu basique), la quantité adsorbée diminue graduellement. Elle diminue également lorsque le pH de la solution devient plus acide.

On rappelle que, d'un côté, le NET est un colorant di-portique et ses constantes d'acidité sont $pK_1=6,6$ et $pK_2=11,6$; il se dissocie en solution aqueuse selon le pH du milieu. De l'autre, la charge superficielle de l'argile varie aussi avec le pH de milieu.

En effet :

- **Si le pH du milieu est acide** : la quantité adsorbée est élevée car les groupements fonctionnels de surface de l'argile seront protonés suite à un excès de proton H^+ dans la solution. Dont la surface de l'argile est chargée positivement. Ce qui conduit à l'augmentation des interactions électrostatiques entre les charges de l'argile et celles du colorant ; c'est pour cette raison que la quantité adsorbée est plus importante en milieu acide. Mais, au milieu très acide, la quantité de NET adsorbée sur l'argile diminue à cause d'une compétition du colorant avec le solvant.
- **Si le pH est basique** : la quantité adsorbée de NET diminue avec l'augmentation du pH, car les groupements fonctionnels de surface de l'argile seront déprotonés par la présence des ions OH^- dans la solution. Ainsi, la surface de l'argile chargée négativement ne favorise pas, dans ce cas, l'adsorption des espèces anioniques à cause de la répulsion électrostatique entre les molécules du NET et la surface de l'argile.

VI.1.4. Influence de la température :

Tous les phénomènes, quels qu'ils soient dépendent plus au moins de la température, qui peut affecter l'énergie d'activation et la vitesse de la réaction. L'adsorption peut être endothermique ou exothermique selon le matériau absorbant et la nature de molécules adsorbées.

Dans le but d'étudier l'influence de la température sur la décoloration du NET, on a réalisé des essais d'adsorption à différentes températures : 20 ; 30 ; 35 et 40°C, les autres conditions opératoires maintenues constantes: $m=0,0125g$; $pH=5$; $w=250tr/min$ et $C_i=100mg/L$.

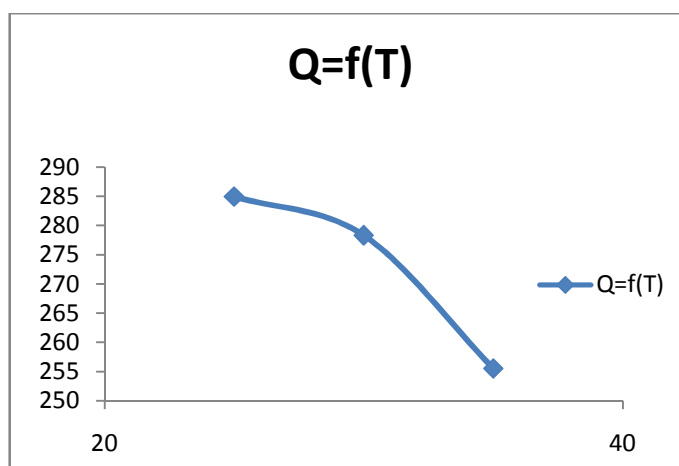


Figure VI.1.6 : Evolution de la quantité équivalente en fonction de la température
($m=0,0125\text{g}$; $C=100\text{mg/L}$, $\text{pH}=5$ et $w=250\text{tr/min}$)

L'analyse des résultats de la figure(VI.1.6) montre que la quantité de NET adsorbée sur l'argile diminue lorsqu'on augmente la température. En effet, les quantités de NET retenues passent de 284,99 ; à 208,88 mg/g quand on augmente la température de 20 à 40°C. Cela indique que le procédé est exothermique. Ce résultat peut être expliqué par l'étude thermodynamique qui confirmera cette première approche.

VI.1.5. Isotherme d'adsorption :

- **Type d'isotherme :**

L'isotherme d'adsorption est réalisée en représentant la quantité de colorant à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre de la solution à $\text{pH}=5$ et à 20°C.

Cette isotherme est comparée aux modèles donnés dans la classification de Giles et al [16]. C'est une isotherme de type L3. Il indique que l'adsorption se fait sur une surface homogène portant des sites actifs énergétiquement équivalents, chaque site porte un nombre égal de molécules sans qu'il y ait d'interaction entre elles [63,64].

Cela signifie qu'une fois qu'une molécule de colorant occupe un site, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site. L'isotherme de Langmuir n'explique pas l'aspect mécaniste du processus d'adsorption, mais elle fournit des informations sur la capacité d'absorption et également le comportement habituel du processus à l'équilibre.

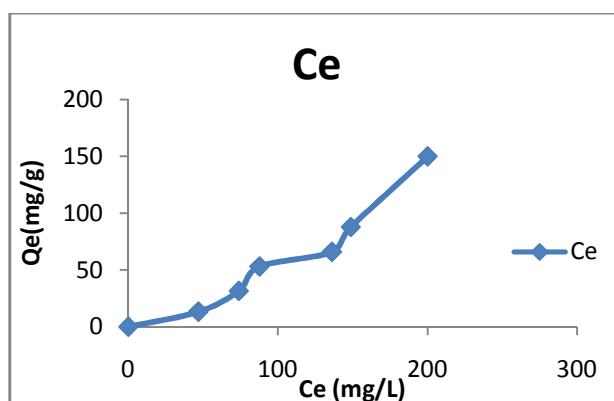


Figure VI.1.7 : Isotherme d'adsorption du colorant NET sur l'argile.

• **Modélisation de l'isotherme d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour désigner le mécanisme d'adsorption et pour la détermination de la capacité d'adsorption des adsorbats sur l'adsorbant. Pour trouver le modèle qui décrit notre système, nous avons testé les modèles suivants : Langmuir ; Freundlich et Tempkin.

L'application des trois modèles choisis a conduit aux résultats présentés dans le tableau (V.8) dans lequel nous avons rassemblé les constantes de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation R^2

Tableau .VI.1.1 : représentation des paramètres et erreurs sur les modèles d'isotherme étudiés :

Modèle	Paramètres	valeurs
Langmuir	R^2	0,962
	$Q_{e_{max}}$	333,33
	K_l	0,01
	R_l	0,4-0,88
	ΔQ	0,056
Freundlich	R^2	0,99
	K_f	0,02
	$1/nf$	1,597
	Nf	0,626
	ΔQ	3,99
Tempkin	R^2	0,962
	B_t	0,015
	K_t	1,22E+61
	ΔQ	4,88

La modélisation des isothermes d'adsorption du NET sur l'argile par le modèle de Langmuir, a été réalisée avec sa forme linéarisée $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$

Les valeurs des facteurs de séparation R_L comprises entre 0,4 et 0,88 ($0 < R_L < 1$) indique que l'adsorption est favorable. La faible constante de Langmuir ($K_L = 0,01 \text{ L. g}^{-1}$) nous informe sur la faible affinité de NET par rapport à l'argile. On note que l'adsorption est plus favorable à des concentrations faibles de NET vu que les valeurs de R_L diminuent quand la concentration de NET augmente.

Le modèle de Freundlich sous sa forme linéarisée $\text{Ln}Q_e = f(\text{Ln}C_e)$ est appliqué aux isothermes d'adsorption du colorant sur l'argile. La valeur du facteur d'hétérogénéité, $n = 0,6 < 1$, ce qui veut dire que l'adsorption est de type chimique. Il y a lieu aussi de noter que la valeur de K_f égale à 0,02 indique que la capacité d'adsorption est faible [65].

Le modèle de Tempkin nous a permis de calculer la valeur de chaleur d'adsorption $B_t = 0,015 \text{ J.mol}^{-1}$ Avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,962$

Les écarts-types normalisés (ΔQ) obtenus sont faibles ; ils sont respectivement égales à : 0,056 ; 3,99 ; 4,88 pour Langmuir ; Freundlich et Tempkin. On note aussi que les coefficients de corrélation sont aussi élevés.

Afin de voir quel est le modèle qui simule le mieux le procédé d'adsorption du NET sur l'argile, nous avons superposé les courbes de ces trois modèles aux points expérimentaux comme on peut le constater sur la figure (VI.1.8). On voit bien que le modèle théorique de Langmuir est le plus proche des points expérimentaux.

En se basant sur l'ensemble de ces résultats, on peut conclure que le modèle de Langmuir décrit bien le procédé d'adsorption du NET sur l'argile.

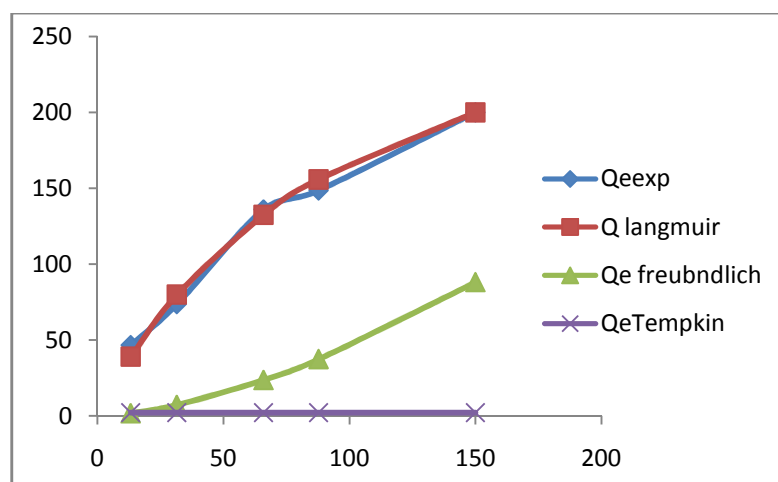


Figure VI.1.8 : Comparaison des trois modèles d'isotherme d'adsorption du NET sur l'argile avec celui obtenu expérimentalement.

VI.1.6. Cinétique d'adsorption :

1). Pseudo-premier ordre :

A partir de la forme linéarisée de l'équation décrivant la cinétique de pseudo-premier ordre, on trace la courbe $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ pour déterminer les différents paramètres de ce modèle.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1.2 : Les paramètres de la cinétique de pseudo-1^{er} ordre.

C(mg)	Q _e exp	Q _e théo	K1	ΔQ	R ²
25	46,772	11,234	0,048	5,15	0,7
50	73,7566	27,494	0,029	4,69	0,198
75	87,619	47,134	0,072	2,353	0,924
100	136,08	51,624	0,043	4,028	0,862
125	148,677	43,12	0,03	4,039	0,51
200	200	47,703	0,02	5,88	0,445

Les tracés $\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$ ne sont pas linéaire, les valeurs des coefficients de corrélation R² sont faibles et les déviations standard normalisées sont importantes (ΔQ). Les écarts entre les

valeurs de ($Q_{e \text{ exp}}$) et ($Q_{e \text{ théo}}$) sont très élevés. Ceci nous permet de conclure que la cinétique de NET sur l'argile ne suit pas le modèle de premier ordre.

2). Pseudo -second ordre :

La modélisation de l'adsorption du NET sur l'argile a été réalisée par la représentation linéaire de $t/Q_t=f(t)$. Les valeurs des paramètres sont rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau VI.1.3 : Les paramètres du cinétique pseudo-second ordre :

C(mg/L)	$Q_{e \text{ exp}}$	$Q_{e \text{ théo}}$	K2	ΔQ	R ²	h (mg/g.min)
25	46,772	47,619	0,017	0,834	0,999	37,1895
50	73,7566	76,923	0,004	1,24	0,99	21.7601
75	87,619	100	0,002	1,91	0,991	15,3541
100	136,08	142,857	0,002	1,25	0,995	37,0355
125	148,677	166,66	0,002	1,9	0,997	44,2097
200	200	200	0,002	0,85	0,994	80

On voit que les coefficients de corrélation R² sont proches de 1. Les valeurs des quantités adsorbées calculées ($Q_{\text{théo}}$) à partir du modèle du pseudo second-ordre sont voisines des valeurs expérimentales (Q_{exp}) comme le confirme les faibles valeurs de ΔQ . Ces montrent que 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 (VI.1.1) pour calculer l'énergie d'activation du processus d'adsorption :

$$\ln K_2 = \ln A - E_a/RT \text{ (VI.1.1)}$$

Sachant que si $4 < E_a < 40 \text{ kJ/mol}$ le processus est dit physique et si $40 < E_a < 800 \text{ kJ/mol}$ le processus est chimique.

En effet, le tracé du graphe $\ln K_2 = f(1/T)$ nous permis de déterminer $E_a = 79,29 \text{ kJ/mol}$ ce qui indique que le processus est chimique [66] mais couplée à une adsorption physique qu'est due aux interactions acido-basique.

La constante de vitesse de pseudo-second ordre nous permet de calculer la vitesse initiale d'adsorption h (mg/g.min) exprimée par l'équation suivante :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \text{ (VI.1.2)}$$

Avec :

K_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre(g/mg.min)

La valeur de la vitesse initiale augmente de 37,2mg/min à 80mg/ min, elle augmente avec l'augmentation de la concentration cela signifie que la cinétique est rapide à l'état initiale et les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant sont de type électrostatiques.

VI.1.1.7. Diffusion intra-particulaire :

L'application de l'équation du modèle de la diffusion intra-particulaire aux données expérimentales permet de tracer $Q_t = f(t^{1/2})$. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1.4 : Les valeurs des paramètres du modèle diffusion intra-particulaire.

C (mg/L)	Qe	Qe théo	ΔQ	K_{int}	C'	R ²
25	46,772	47,47	0,63	1,379	35,38	0,598
50	73,7566	73,38	0,44	2,301	53,46	0,666
75	87,619	88,38	0,041	3,559	60,82	0,955
100	136,08	135,41	0,0075	4,032	100,5	0,95
125	148,677	148,81	0,034	3,427	116,3	0,82
200	200	191,25	0,008	3,021	160,3	0,636

On remarque que les coefficients de corrélations sont proches de 1 et les erreurs sont faibles. Lorsque on trace $Q_t = f(t^{1/2})$ est une droite qui passe par l'origine, la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption [67]. Il paraît évident; d'après les courbes obtenues pour les différentes concentrations initiales que l'adsorption du NET se déroule en deux étapes. La première étape qui passe par l'origine et qui croît d'une manière très rapide, elle est due à la diffusion des molécules de NET de la solution vers la phase liquide située au voisinage de la surface externe de l'argile. Tellement le transfert est très

rapide qu'on ne voit pas la deuxième étape qui correspond à la diffusion de l'adsorbat à travers le film de liquide qui entoure les grains de l'argile, donc on voit directement la troisième étape qui représente l'équilibre d'adsorption où a lieu la diffusion des molécules du NET vers les pores. C'est l'étape déterminante dans le processus car elle est la plus lente. On conclue aussi que la valeur de (C') augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que l'épaisseur de la couche limite augmente en augmentant la concentration.

VI.1.8. Etude thermodynamique :

Afin de déterminer la nature de processus d'adsorption, nous avons réalisé une étude thermodynamique. Cette dernière permet de déterminer la quantité de chaleur échangée durant le processus d'adsorption et de préciser le sens et la possibilité du déroulement spontané du processus. Pour cela, les paramètres thermodynamiques (enthalpie d'adsorption, l'énergie libre et l'entropie) de NET sur l'argile ont été calculés à partir des relations suivantes :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{VI.1.3})$$

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta G^\circ}{T} \quad (\text{VI.1.4})$$

La constante de d'équilibre K_d du processus est égale au rapport $\frac{Q_e}{C_e}$.

L'enthalpie échangée (ΔH°) est déterminé à partir de la pente de la droite de régression obtenue en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. ΔG° et ΔS° sont déterminés à partir des équations ci-dessus.

Les valeurs de toutes ces grandeurs sont rassemblées dans le tableau (VI.1.5)

Tableau VI.1.5 : les paramètres thermodynamiques

T(K°)	ΔG° (KJ/mol)	ΔS° (K J/mol.K)
298	-2,740	-0,019
308	-2,502	-0,0200
313	-2,333	-0,0205
ΔH° (KJ/mo)	-8,368	

Selon les résultats du tableau précédent, on constate que la valeur de l'enthalpie standard d'adsorption $\Delta H^\circ < 0$ ce qui prouve que le processus est exothermique. Les valeurs de l'entropie sont négatives, $\Delta S^\circ < 0$, et diminuent avec la diminution de la quantité adsorbée. Cela indique que le désordre à l'interface solide-solution diminue. Les valeurs négatives de l'enthalpie libre standard ($\Delta G^\circ < 0$) confirme la nature spontanée du processus et leur diminution lorsque la température augmente indique que l'adsorption devient moins favorable.

Partie 2

VI.2. Modélisation par la méthode des plans d'expériences

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

D'abord, un modèle de deuxième ordre est postulé (modèle quadratique). Le plan de modélisation pour surface de réponse associé (plan composite centré), prévoit vingt expériences.

La validation de l'équation de régression est effectuée à l'aide de l'analyse des variances.

VI.2.1. Modélisation

VI.2.1.1. Programmation des essais

a. Choix des facteurs

Pour l'étude de l'adsorption du colorant NET par une argile, nous avons retenu les trois facteurs suivants dont les niveaux sont rassemblés dans le tableau qui suit :

Facteur 1 : la concentration initiale en colorant (mg/L) ;

Facteur 2 : la masse de l'adsorbant (g) ;

Facteur 3 : le pH de la solution.

Tableau VI.2.1 : Regroupement des facteurs du domaine d'étude avec des valeurs non codées

Paramètre opératoire	Notation	$-\alpha$	(-1)	0	(+1)	$+\alpha$
Concentration initiale en colorant (mg/L)	Z_1	15,91	50	100	150	184,09
La masse de l'adsorbant (g)	Z_2	0,0061	0,03	0,0065	0,1	0,1238
pH	Z_3	2,31	3,5	5,25	7	8,19

b. 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 définie par :

$$y = Q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{m} * V \cdot 10^{-3}$$

Q_e : la quantité du NET adsorbée en (mg/g) ;

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

C_t : concentration du colorant à un instant donné t (mg/L) ;

V : volume de la solution en mL.

c. Choix du plan d'expérience

Le plan choisi est un plan de composite central à deux niveaux et à trois facteurs. La matrice d'expérience est formée de 20 combinaisons des trois facteurs retenus pour notre étude.

- $n_f=8$ points provenant du plan 2^f ;
- $n_\alpha= 6$ points provenant des axes quadratiques ($\alpha= 1,68179$) ;
- $n_c= 6$ points provenant des points centraux.

VI.2.1.2. Expérimentation

Les réponses y_i , les quantités 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 et minimum, pour toutes les combinaisons possibles. Pour chaque point expérimental, on a répété l'essai deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des résultats.

L'ensemble des résultats du plan d'expériences sont rassemblés dans le tableau VI.2.2 :

Tableau VI.2.2. Matrice des expériences avec facteurs non codés et la réponse

N° essai	C _i	Masse	pH	y ₁	y ₂	y _{moy}
1	50	0,03	3,5	348,15	353,7	350,925
2	150	0,03	3,5	883,33	883,33	883,33
3	50	0,1	3,5	123	117	120
4	150	0,1	3,5	335,55	339,44	337,50
5	50	0,03	7	31,11	31,11	31,11
6	150	0,03	7	74,51	74,51	74,51
7	50	0,1	7	8,57	8,57	8,57
8	150	0,1	7	15,71	15,71	15,71
9	15,91	0,0065	5,25	439,45	449,22	444,34
10	184,09	0,0065	5,25	3896,48	3828,13	3862,31
11	100	0,0061	5,25	1220,7	1250	1235,35
12	100	0,1238	5,25	167,88	151,19	159,54
13	100	0,0065	2,31	598,96	611,98	605,47
14	100	0,0065	8,19	476,97	485,2	481,09
15	100	0,0065	5,25	2177,08	2031,25	2104,17
16	100	0,0065	5,25	1939,59	1972,66	1956,13
17	100	0,0065	5,25	1923,83	1962,89	1943,36
18	100	0,0065	5,25	2177,08	2031,25	2104,17
19	100	0,0065	5,25	2177,08	2031,25	2104,17
20	100	0,0065	5,25	2177,08	2031,25	2104,17

Les données de cette matrice précédente sont analysées en utilisant le programme statistique, *Minitab17.1.0*.

Les coefficients du 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 nombre T-Student et la P-valeur sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau VI.2.3 : Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse Q_e

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant	2081	274	7,59	0,000
C	496	182	2,73	0,017
m	-195	182	-1,07	0,303
pH	-130	182	-0,71	0,489
C*C	-124	177	-0,70	0,496
m*m	-663	177	-3,74	0,002
pH*pH	-718	177	-4,05	0,001

$$S=672,280 \quad R^2= 73,90\% \quad R^2(\text{adj})= 61,86\% \quad R^2(\text{pred})= 0,00\%$$

La qualité du modèle prédit \hat{Q}_e est évaluée par le coefficient de détermination. Ainsi, $R^2= 73,90\%$ indique que le modèle de régression est significatif à 73,90% du degré de confiance, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 73,90% des réponses mesurées. La valeur de $R^2_{aj}= 61,86\%$.

Selon coefficient de détermination R^2 , plus la valeur de ce coefficient s'approche de 1, plus le modèle est représentatif ; et celle de la p-valeur qui doit être inférieure à 0,05. On a constaté que ce modèle n'est pas adéquat à cause de l'obtention d'une réponse qui semble aberrante (la 10^{ème} valeur dans la matrice d'expériences).

On a refait deux fois le 10^{ème} essai, on trouve des résultats très proches, soit une réponse moyenne $y_{\text{moy}}=4000$ mg/g.

En bloquant cette valeur, on trouve que R^2 est très proche de 1 et les p-values sont inférieures à 0,05.

Tableau VI.2.4. Estimation des Coefficients par Régression pour la réponse Q_e

Term	Coef	SE Coef	T-Value	P-Value
Constant	2060,0	93,5	22,04	0,000
C	46,4	76,6	0,61	0,556
M	-195,3	62,0	-3,15	0,008
pH	-129,7	62,0	-2,09	0,058
C*C	-633,9	79,0	-8,02	0,000
m*m	-526,8	61,9	-8,51	0,000
pH*pH	-581,4	61,9	-9,39	0,000

S=229,138 **R**²= 95,29% **R**²(adj)= 92,93% **R**²(pred)= 77,12%

L'équation du modèle de la réponse s'écrit sous la forme d'un polynôme de 2^{ème} ordre:

$$\hat{Q}_e = -6866 + 51,64C + 50330m + 1919pH - 0,2535C^2 - 430079m^2 - 189,9pH^2$$

La signification des coefficients est vérifiée par le test de Student. Un coefficient est significatif, s'il est différent de zéro pour un degré de confiance de 95%. Autrement dit, un coefficient est significatif s'il a une P-valeur < 0,05, dans le cas contraire le coefficient ne contribue pas au changement de la réponse 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, $R^2 = 95,29\%$ indique que le modèle de régression est significatif à 95,29%, c'est-à-dire, le modèle permet de retrouver 95,29% des réponses mesurées. La valeur de $R^2_{aj} = 92,93\%$ est aussi élevée.

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

VI.2.3. L'ANOVA

Tableau VI.2.5. L'analyse des variances pour Q_e

Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-Value	P-Value
Model	6	12744148	2124025	40,45	0,000
Linear	3	769911	256637	4,89	0,019
C	1	19255	19255	0,37	0,556
M	1	520987	520987	9,92	0,008
pH	1	229670	229670	4,37	0,058
Square	3	11764578	3921526	74,69	0,000
C*C	1	3378343	3378343	64,34	0,000
m*m	1	3805752	3805752	72,48	0,000
pH*pH	1	4633942	4633942	88,26	0,000
Error	12	630053	52504		
Lack-of-Fit	7	598176	85454	13,40	0,006
Pure error	5	31877	6375		
Total	18	13374201			

Le test de Fischer et de la P-valeur ($<0,05$) indique que le modèle quadratique sans interactions est significatif et adéquat. En effet, la valeur de la p-valeur dû au manque d'ajustement (lack of fit= 0,006) 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 VI.2.6. Les résidus

Obs	Q	Fit	Resid	Std Resid
1	351	597	-246	-1,28
2	883	689	194	1,08
3	120	206	-86	-0,45
4	337	299	39	0,22
5	31	337	-306	-1,60
6	75	430	-355	-1,99
7	9	-53	62	0,32
8	16	39	-24	-0,13
9	444	189	255	2,04 R
10	*	345	*	*
11	1235	898	337	2,43 R
12	160	241	-82	-0,59
13	605	634	-28	-0,20
14	481	198	284	2,04 R
15	2104	2060	44	0,21
16	1956	2060	-104	-0,50
17	1943	2060	-117	-0,56
18	2104	2060	44	0,21
19	2104	2060	44	0,21
20	2104	2060	44	0,21

VI.2.4. Analyse des résidus

La répartition des résidus du modèle par rapport aux valeurs expérimentales sont représentés par les graphes regroupés dans la figure qui suit :

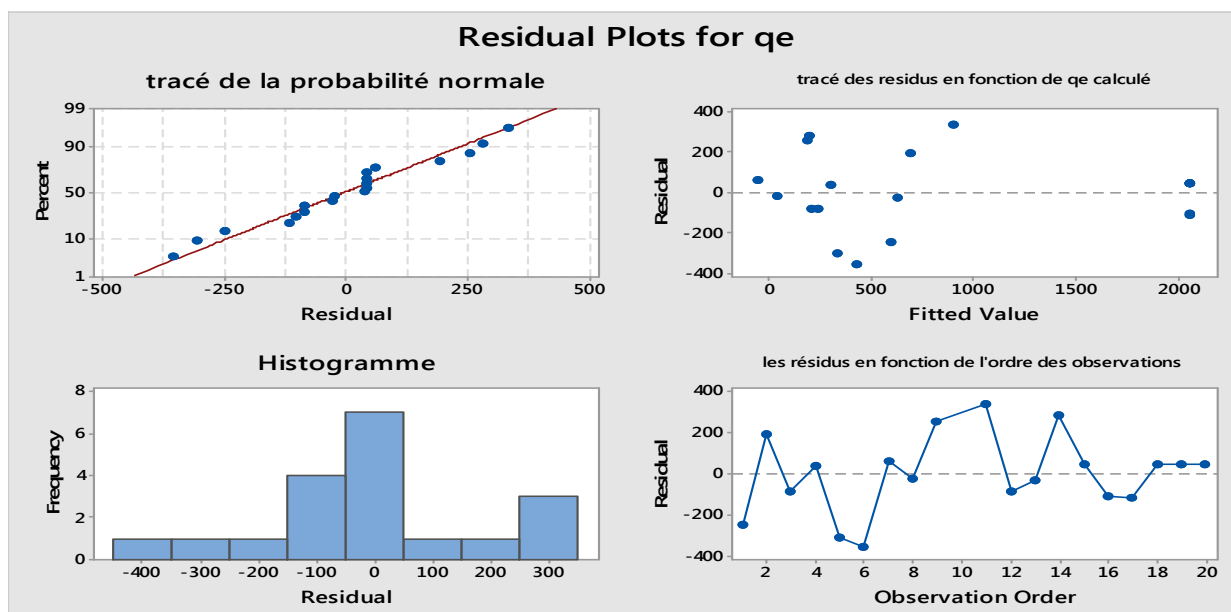


Figure VI.2.1. Graphes des résidus

1-Tracé de la probabilité normale : montre que les résidus sont distribués autour d'une ligne droite, ce qui prouve que les valeurs obtenues sont symétriques et qu'il n'y a pas de valeur aberrante.

2-Tracé des résidus en fonction de Q_e : ne laisse apparaître aucune relation entre les valeurs prédites et les résidus ; les points semblent disposés aléatoirement. Il indique que les variances sont constantes et aucune donnée aberrante.

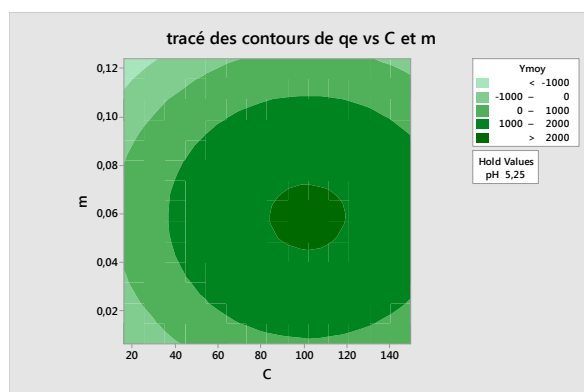
3-Les résidus en fonction de l'ordre des observations : les résidus semblent dispersés d'une façon aléatoire autour de zéro, et il n'y a aucune corrélation entre les erreurs.

4-L'histogramme nous informe que les erreurs aléatoires sont distribuées de façon normale en suivant la forme gaussienne.

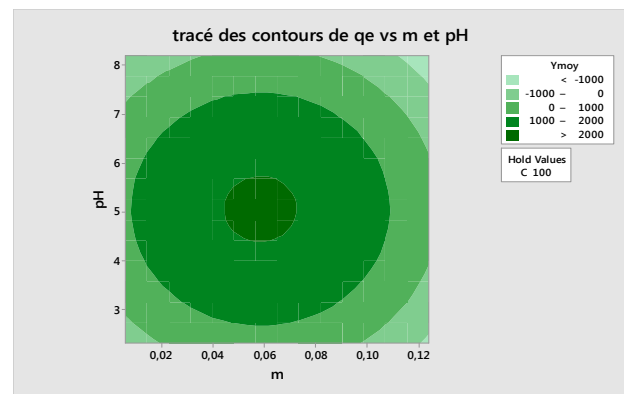
VI.2.5. Optimisation

- **Courbes de contours**

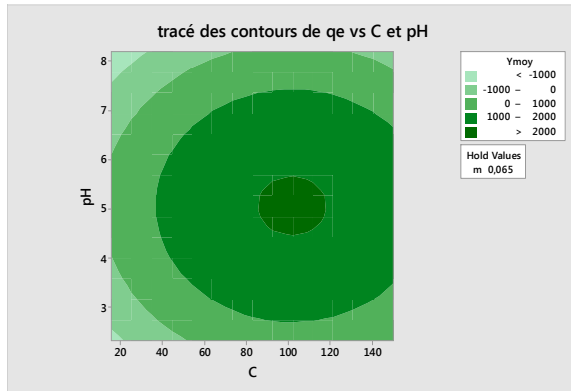
L'équation du modèle nous a permis de tracer les courbes de contours pour mieux voir l'effet des différents paramètres sur la quantité de NET adsorbée. Les courbes de contours sont regroupées dans la figure n° VI.2.2.



(a)



(b)



(c)

Figure VI.2.2. Courbes de contours

On remarque sur la courbe de contour (a) que les meilleures quantités adsorbées $Q_e > 2000$ mg/g sont obtenues lorsqu'on travaille avec des concentrations proches de 100mg/L et des masses d'argile proches de $0,05g \leq m \leq 0,07g$.

Sur la courbe de contour (b) on remarque que les Q_e adsorbées sont obtenues lorsqu'on travaille avec un pH proche de 5 et des masses $0,05g \leq m \leq 0,07g$ d'argile. Quant à la courbe de contour (c), on remarque que les meilleures quantités adsorbées de NET sont obtenues à pH proche de 5 et une concentration proche de 100mg/L.

- **Désirabilité**

L'étude des effets principaux et d'interaction nous permet de distinguer l'influence séparée ou non des trois paramètres (pH, masse de l'argile et concentration) sur l'amplitude de la réponse, c'est-à-dire, évaluer chaque effet dans l'absolu, ou en abstraction des autres influences. Une fois les réponses sont modélisées, on pourra trouver la composition optimale qui correspond à la quantité adsorbée la plus élevée. Le résultat trouvé à l'aide de notre logiciel est représenté sur la courbe suivante :

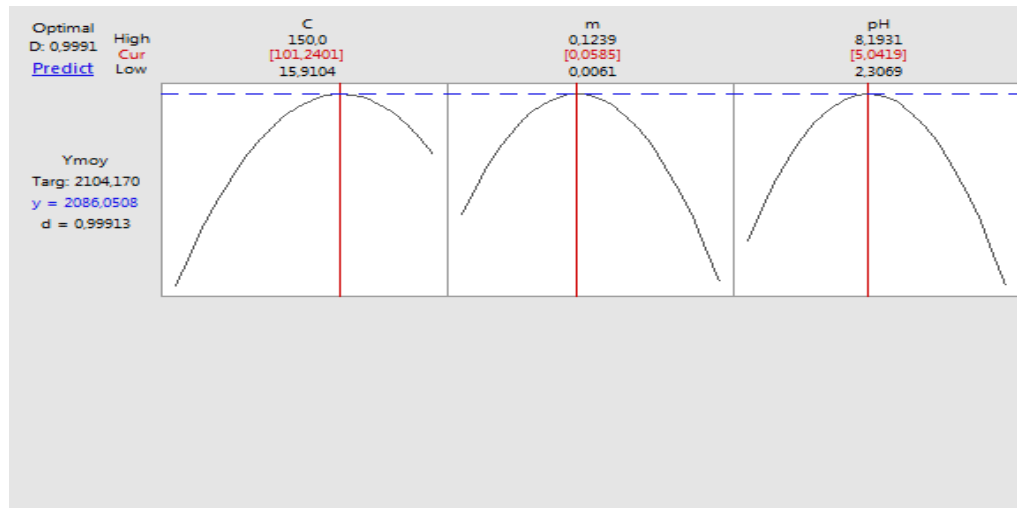


Figure VI.2.3 : Effets de pH, masse de l'argile et de concentration sur la réponse Y

Pour une désirabilité globale $D=99,91\%$; on obtient la composition optimale suivante :

- $C_i = 101,24\text{mg/L}$
- $m = 0,0585\text{g}$
- pH de 5,04.

VI.2.6. Validation du modèle

Afin de vérifier si le modèle est valide, nous avons repris la même expérience sous les conditions opératoires retrouvées dans la partie précédente et les autres conditions sont conservées constantes.

La quantité adsorbée de NET sur l'argile est égale à 2100mg/g . Cette quantité est de même ordre de grandeur que celle prédit par le modèle 2086mg/g . Ce qui confirme que notre modèle est valide.

Bibliographie des résultats et discussions

- [1].M. Ziati; Adsorption et électro-sorption de l'arsenic (III) sur charbon à base de noyaux de dattes activés thermiquement et chimiquement; thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, 2012.
- [2].EN El Qada; S.J. Allen, G. M. Walker, Chem. Eng J; 124(2006).
- [3].V.K. Gupta, D. Mohan. K. Saini; J.Colloid interface sci; 298(2006)79.
- [4].O. Hamdaoui, J. Hazard; Materials; 135 (2006) 264.
- [5].W.J. Weber; Ginley P. M. Mc; Katz; Water Res. 25(1991) 499-528.
- [6].A. Oscan, A.S. Oscan, S. Tunali, T. Akar, I. Kiran, Determination of the equilibrium kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of capsicum annum, Journal of hazardous materials; 124(2005)200-208.

Conclusion

Conclusion :

Dans ce travail nous avons abordés deux questions, l'une sur la cinétique et la thermodynamique des équilibres d'adsorption du NET sur l'argile, et l'autre sur la modélisation du procédé d'adsorption par la planification des expériences.

L'étude de l'influence des différents paramètres physico-chimiques (temps de contact, concentration initiale du colorant en solution, masse de l'adsorbant, pH et la température) sur l'adsorption a montré que :

- l'équilibre d'adsorption est atteint pendant les premières 15 minutes de temps de contact adsorbant-adsorbat ;
- 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 faiblement acide pH=5 ;
- le taux d'élimination croît avec la diminution de la masse de l'argile, et la masse optimale de l'argile est de 0,0125 g.

La modélisation des isothermes d'adsorption nous a permis, de montrer que le modèle de Langmuir simule parfaitement le procédé d'adsorption du NET sur l'argile avec un coefficient de corrélation : $R^2=0,962$ et une très faible erreur ΔQ à 0,056%.

La valeur de l'énergie dans le modèle est < 80 KJ/mol, montre la physisorption avec des échanges ioniques (chimisorption)

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

L'étude thermodynamique montre que l'adsorption sur l'argile est physique avec des échanges ioniques, spontanés et exothermiques et les valeurs négatives de l'entropie indiquent la fixation du colorant sur l'argile.

La modélisation de ce processus par la méthode de surface de réponse permet d'aboutir à un modèle quadratique sans interactions. La MSR a permis d'optimiser la quantité de NET adsorbée, la masse optimale de l'adsorbant ainsi que le pH de la solution colorée. L'équation correspondante à ce modèle est la suivante :

$$\bar{Q}_e = -6866 + 51,64C + 50330m + 1919pH - 0,2535C^2 - 430079m^2 - 189,9pH^2$$

La composition optimale obtenue avec ce modèle avec une désirabilité de 99.91% sont :

-pH=5,04

-m=0,0585 g

-C=101,24 mg/L

-Q_e=2086 mg/g

Le résultat de l'expérience réalisée avec la composition optimale obtenue nous confirme que notre modèle est valide.

Annexe A

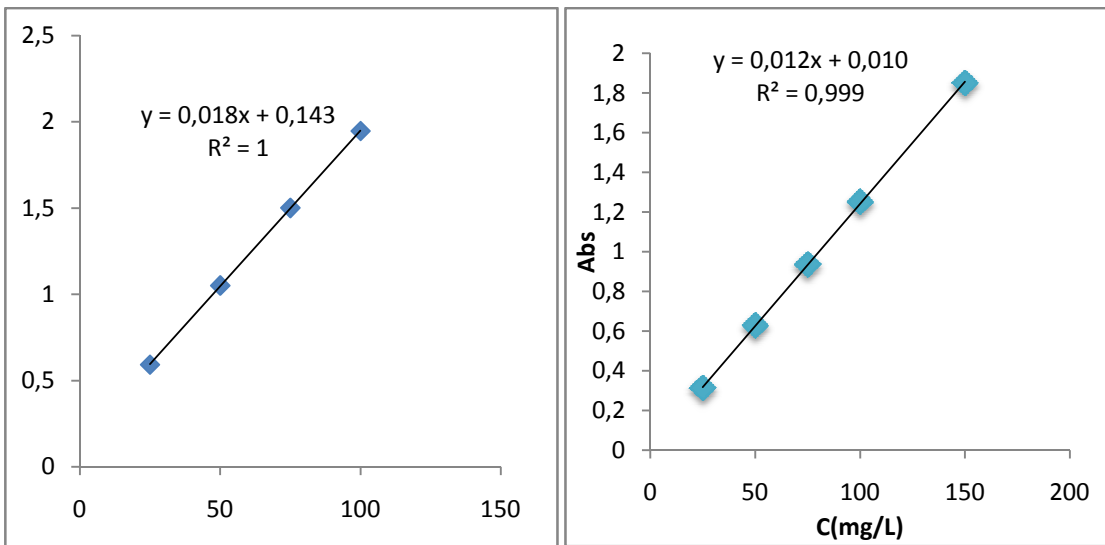


Figure 1 : courbe d'étalonnage ; pH=2($\lambda=510,5$ nm) **Figure 2**:courbe d'étalonnage ; pH=2,31($\lambda=509,5$ nm)

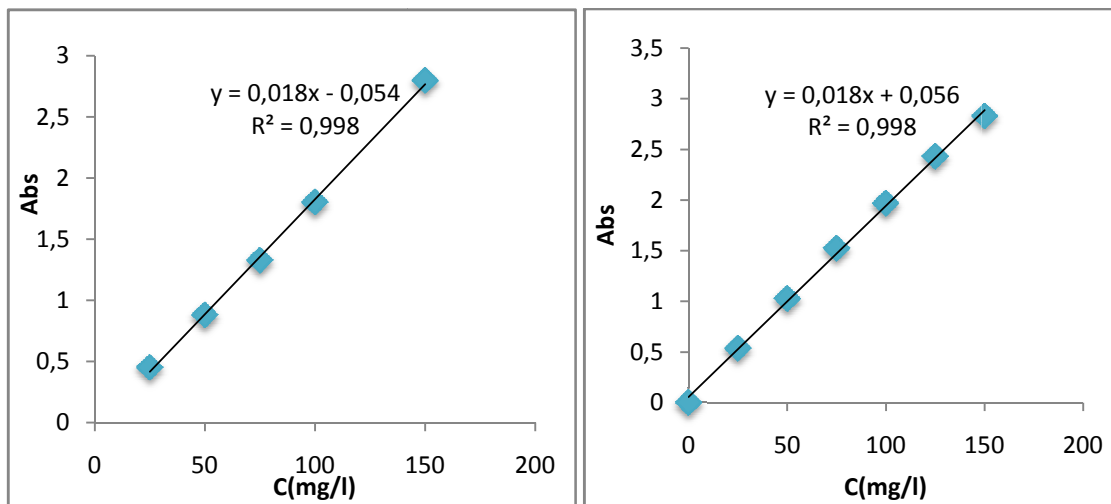


Figure3:courbe d'étalonnage ph=3,5 ($\lambda=520,5$ nm) **Figure 4**:courbe d'étalonnage pH=5 ($\lambda=523$ nm)

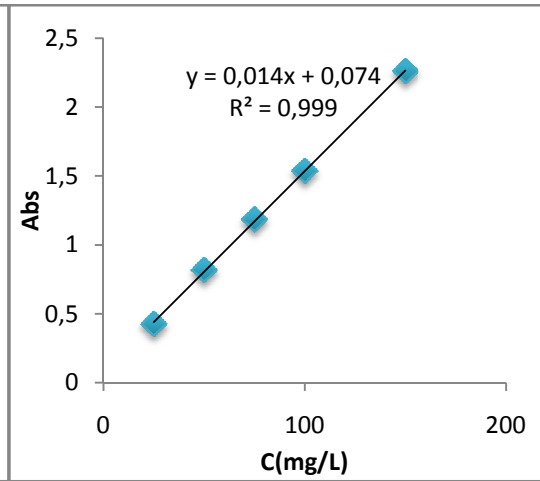
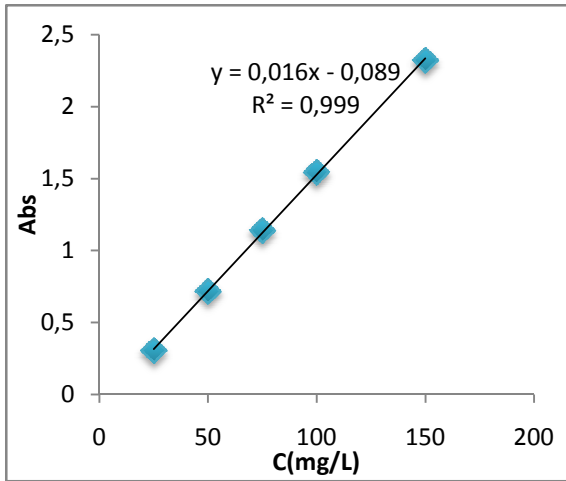


Figure 5 : courbe d'étalonnage pH=5,25 ($\lambda=521,5$ nm) **Figure 6** :courbe d'étalonnage pH=7($\lambda=569,5$ nm)

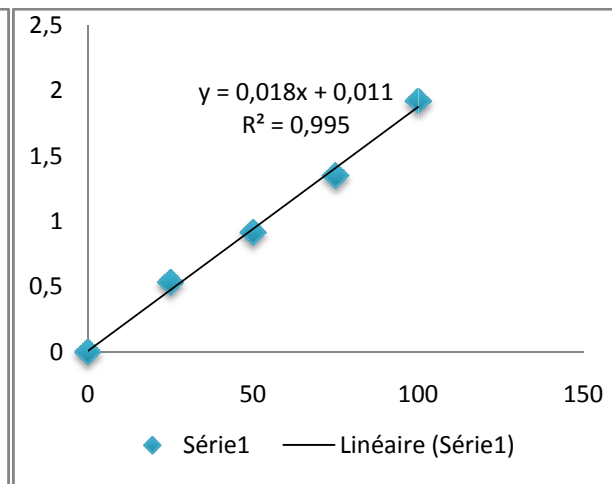
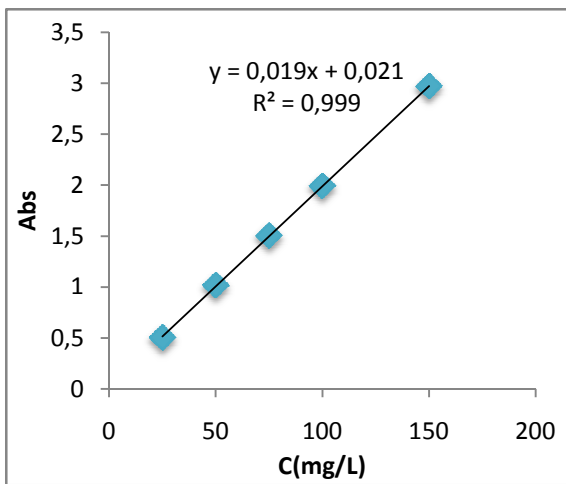


Figure 7:courbe d'étalonnage pH=8,1($\lambda =617,5$ nm)

Figure 8: courbe d'étalonnage pH=9 ($\lambda =535$ nm)

Annexe B

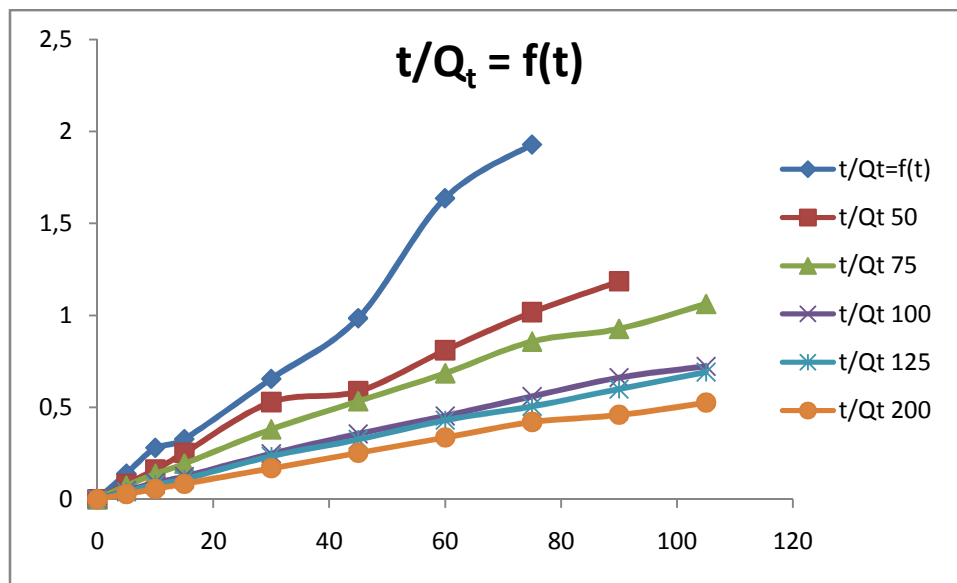


Figure 1 : Représentation du modèle cinétique 'pseudo-second ordre' pour l'adsorption du NET sur l'argile (pH=5).

Annexe C

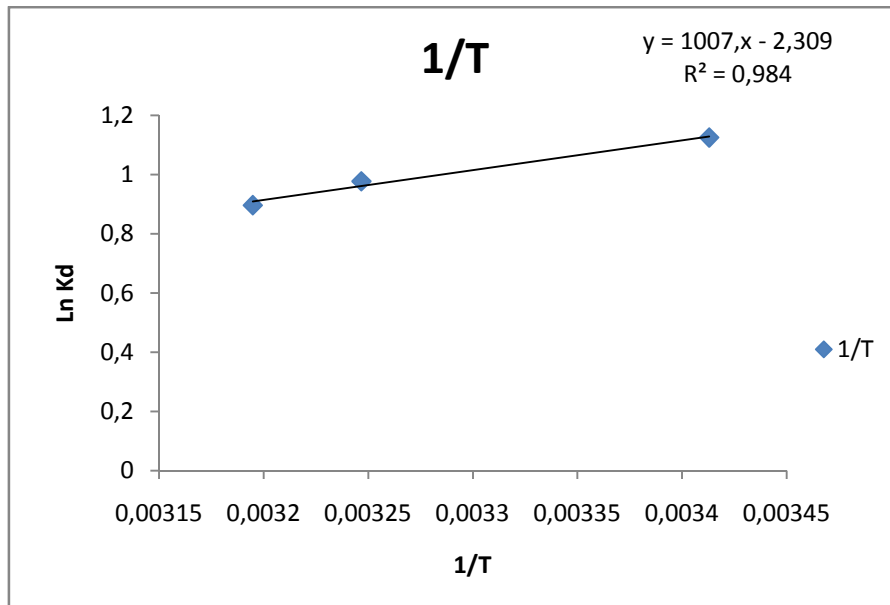


Figure 1 : $\ln K_d$ en fonction de $1/T(K^{-1})$

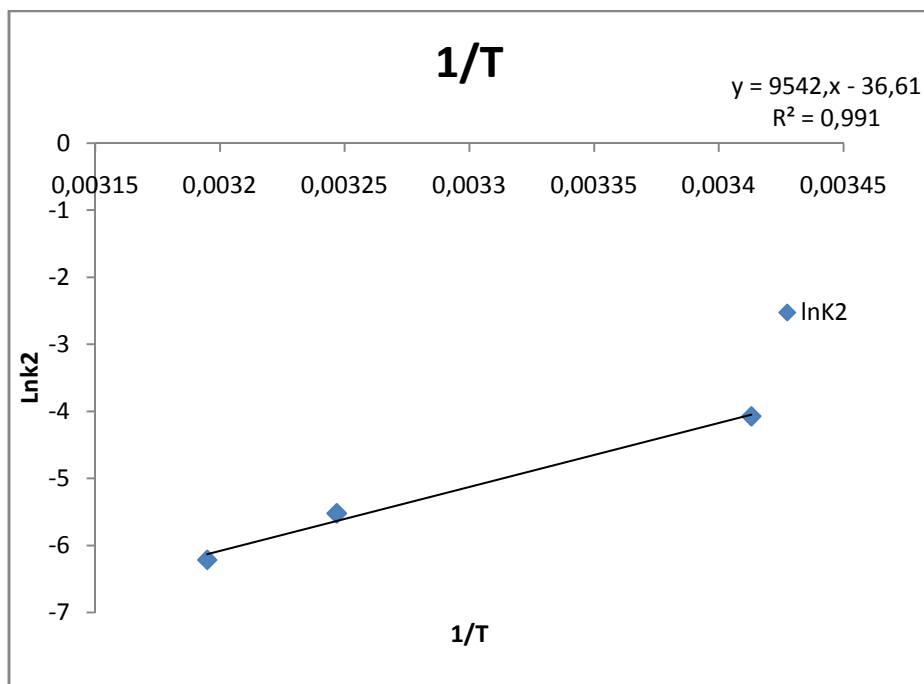


Figure 2 : Courbe d'Arrhenius $\ln K_2$ en fonction de $1/T$

Annexe D

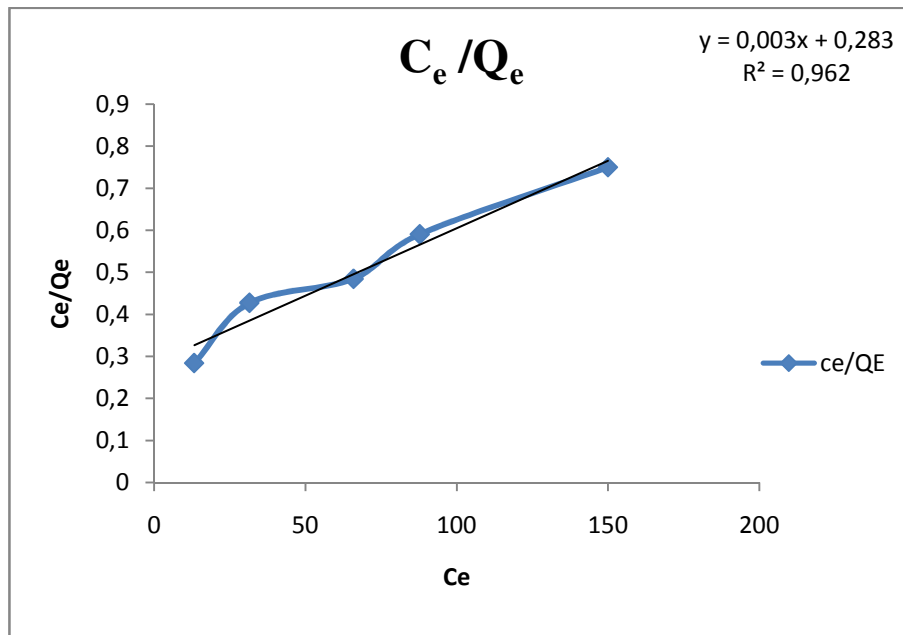


Figure 1 :modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Langmuir

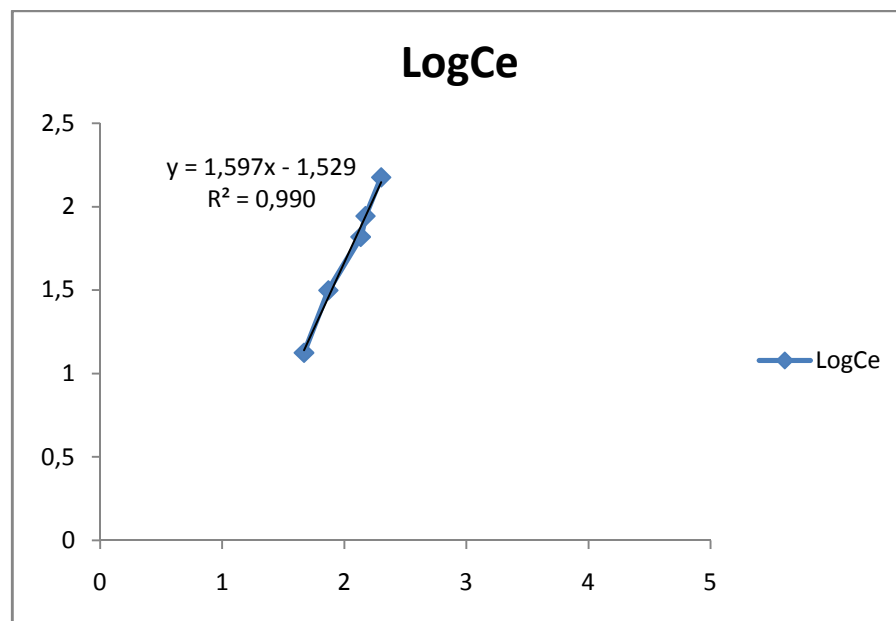


Figure 2: modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Freundlich.

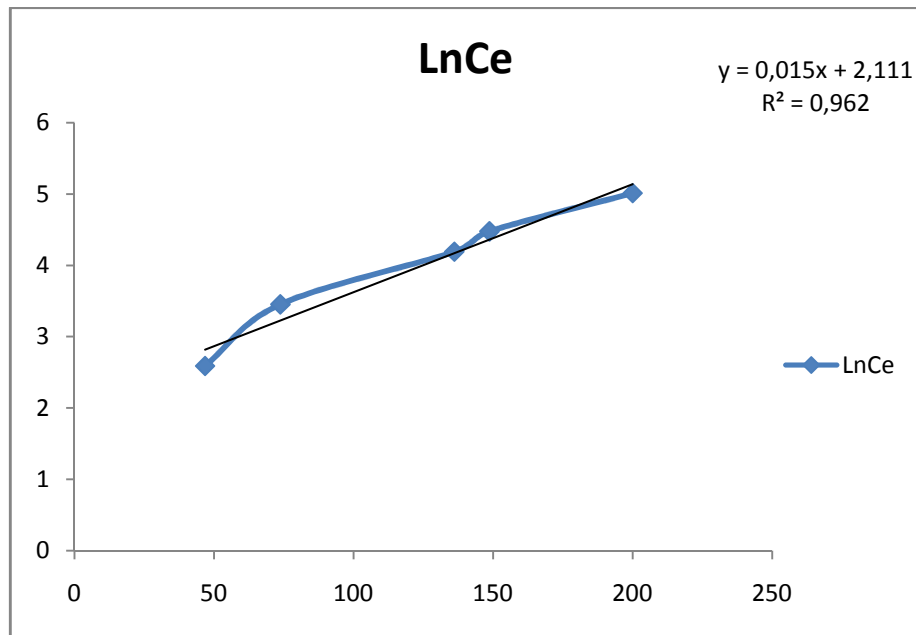


Figure 3 : Modélisation des résultats expérimentaux du modèle de Tempkin

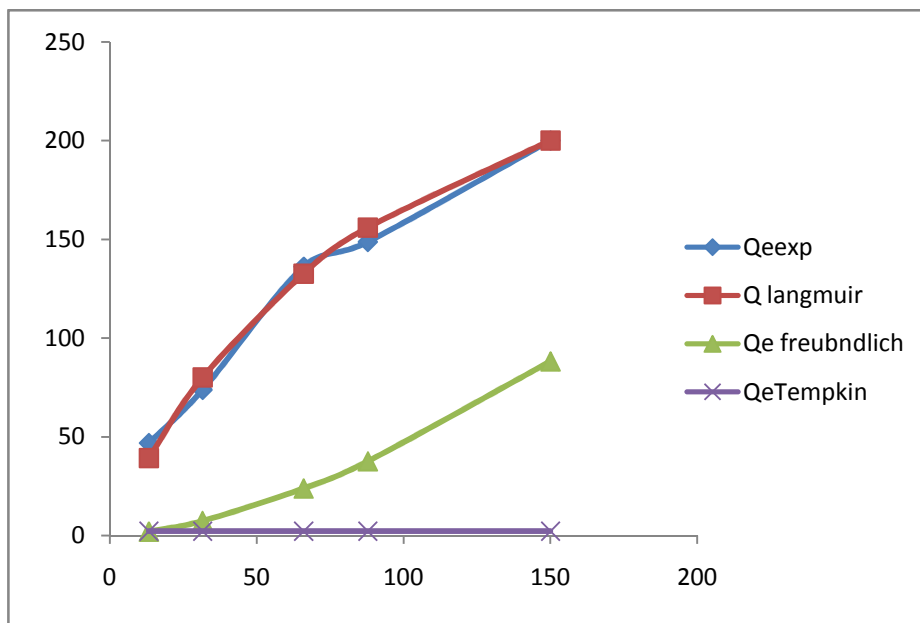


Figure 4 : superposition des trois isothermes avec l'isotherme expérimentale.

Résumé :

Cette étude a eu pour but d'évaluer l'efficacité du traitement d'un colorant anionique (Noir Eriochrome T) par une méthode de dépollution non destructive (l'adsorption), en utilisant l'argile comme adsorbant.

On a étudié l'influence des paramètres opératoires (concentration initiale du NET, pH, la masse d'adsorbant) sur le phénomène. Les résultats montrent que la quantité du NET adsorbée développe proportionnellement avec la concentration initiale ; l'adsorption du NET est favorable à pH =5. La cinétique de fixation du colorant est bien adaptée par le modèle de Langmuir. D'autre part, la cinétique suit le modèle pseudo-seconde ordre. L'étude thermodynamique montre que l'adsorption est favorable, spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ = -8,368 \text{ KJ/mol}$). Celle-ci est de type physique avec des échanges ioniques ; l'énergie d'activation obtenue $E_a = 79,29 \text{ KJ/mol}$.

Mots clés : Adsorption, l'argile, colorant, isotherme.

Abstract :

The purpose of this study was to evaluate the effectiveness of the treatment of an anionic color (Eriochrome black T) by a method of depollution (adsorption), using the argil like an adsorbent. We studied the influence of the operational parameters (initial concentration of the NET, pH, and the weight) on the phenomenon. The results show that amount of adsorbed NET develops proportionally with the initial concentration. The adsorption of NET is more favorable in pH = 5. The experimental data follows Langmuir, Freundlich and Tempkin confirms that a process is better described by the Langmuir model. Furthermore, the kinetics follow the pseudo-second order model. It turns out that the adsorption of the NET on argil is a physical type with ionic exchange ($E_a = 79.29 \text{ KJ/mol}$), exothermic ($\Delta H^\circ = -8,368 \text{ KJ/mol}$) and spontaneous ($\Delta G^\circ < 0$).

Keys words: Adsorption, Argil, color, isotherm.

الملخص:

خصصنا هذه الدراسة لمعالجة مياه الصرف الملونة عن طريق الامتزاز باستخدام الطين. أثبتت الدراسات أن عملية امتزاز الطين علي (NET) ان كمية الممتز تتطور بصفة تناسبية مع التركيز الابتدائي و هي ملائمة في وسط حمضي ضعيف (pH=5) وهي مناسبة بشكل جيد لنموذج فرنديتش. علاوة علي ذلك, حركية الامتزاز تتبع نموذج من الدرجة الثانية بينما أشارت الدراسة الترموديناميكية إن هذا الامتزاز من نوع فيزيائي تلقائي و ناشر للحرارة.

مفتاحية كلمات

ازوتيرم الحركية, الملون, الطين, الامتزاز