

THESE

En vue de l'obtention du : **DOCTORAT**

Centre de Recherche : Sciences de matériaux

Structure de Recherche : Laboratoire des Matériaux, Nanotechnologies et Environnement

Discipline : Chimie-Physique

Spécialité : Matériaux et environnement

Présentée et soutenue le 26/09/2020 par :

Brahim DAMIYINE

**Valorisation de ressources naturelles (Argile marocaine) dans l'adsorption
du colorant cationique : Modélisation et optimisation**

JURY

Mr. Abdellah GUENBOUR	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Président
Mme. Ratiba BOUSSEN	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Directrice de Thèse
M. Abdelkbir BELLAOUCHOU	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V-Rabat	Examineur
M. Mohamed KHAMAR	PES, EST de Salé, Université Mohammed V-Rabat	Examineur
M. Rahma BCHITOU	PES, Faculté des Sciences, Université Mohammed V- Rabat	Rapporteur Examineur
M. Hassan CHAIR	PES, FST, Mohammedia, Université Hassan II- Casablanca	Rapporteur Examineur

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements

Avant tout, je dois remercier ALLAH le tout puissant qui m'a donné le courage, la volonté et la force pour mener à terme ce travail.

La rédaction de ces remerciements marque la fin de six ans de travail au sein du laboratoire Matériaux, Nanotechnologie et Environnement. J'en profite donc pour associer au succès de ce travail les personnes qui ont contribué à la bonne conduite de cette thèse.

Je souhaite tout d'abord présenter mes sincères remerciements à mon encadrante et directrice de thèse Mme le professeur Ratiba BOUSSEN d'avoir consacré son temps, ses efforts et sa patience à la direction de cette thèse ainsi qu'à la confiance qu'elle m'a accordé pendant la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude à Monsieur le professeur Abdellah GUENBOUR responsable de laboratoire LMNE, pour avoir accepté ma présence et le déroulement de cette thèse au sein de laboratoire LMNE et aussi d'avoir accepté de présider le Jury de cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Mr BELLAOUCHOU Abdelkbir, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat, d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes vifs remerciements à Mr Hassan CHAIR, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences et Techniques de Mohammedia, Université Hassan II Casablanca, pour les discussions fructueuses autour de la modélisation de ce rapport, et l'honneur qu'il me fait en acceptant d'être rapporteur et de participer au jury de thèse.

Ma reconnaissance s'adresse à Mme Rahma BCHITOU, Professeur d'Enseignement Supérieur à la Faculté des Sciences de Rabat pour l'intérêt qu'elle a apporté à ce travail en acceptant d'être rapporteur et membre de jury de cette thèse.

Je tiens à remercier Mr KHAMAR Mohamed, Professeur d'Enseignement Supérieur à l'Ecole Supérieure de Salé, d'avoir accepté d'être membre du jury et d'examiner mon travail de thèse.

Nous remercions s'adressent à Mr le professeur R. BELARBI du Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement de l'université de la Rochelle "France", d'avoir collaboré à la réalisation des tests de caractérisation de nos matériaux.

Enfin, je souhaite associer à ces remerciements tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail, en particulier tous les membres du laboratoire et tous les collègues de la Faculté des Sciences de Rabat.

Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser l'adsorption du colorant rhodamine B (RB), à partir de solutions aqueuses par les matériaux naturels : la perlite expansée, l'argile naturelle et l'argile modifiée.

Les adsorbants utilisés pour notre étude ont été caractérisés par DRX, EDX, FTIR, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse hydrique.

La cinétique de sorption de la RB par les trois adsorbants a été étudiée en termes de modèles de diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra-particule. Les résultats ont montré que le processus de sorption était mieux décrit par le modèle de pseudo-second ordre.

Les études thermodynamiques et les isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. La quantité éliminée dépend de la concentration initiale, du temps de contact, de la température et du pH de la solution.

L'étude de la cinétique d'adsorption du RB par les adsorbants étudiés permettent de dégager plusieurs résultats. La variation d'enthalpie ΔH° est positive, ce qui montre que le processus d'adsorption du RB est endothermique.

Des études de modélisation et d'optimisation de la quantité d'adsorption à l'aide de la méthodologie de surface de réponse basée sur la matrice de Plan Composite Centré pour optimiser les effets des quatre facteurs influents.

Mots-clés : Etudes cinétiques, isotherme d'adsorption, perlite expansée, rhodamine B, argile naturelle, sorption

Abstract

The aim of this work is to study and modeling the adsorption of rhodamine B (RB) dye from aqueous solutions by biomaterials: expanded perlite, natural clay and modified clay.

The adsorbents used for our study were characterized by XRD, EDX, FTIR, thermogravimetric analysis and water analysis.

The sorption kinetics of RB by the three adsorbents was studied in terms of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion models. The results showed that the sorption process was better described by the pseudo-second-order model.

The thermodynamic studies and adsorption isotherms Langmuir, Freundlich and Temkin were used to describe this adsorption phenomenon. The amount removed depends on the initial concentration, contact time, temperature and pH of the solution.

The study of the adsorption kinetics of RB by the adsorbents studied makes it possible to identify several results. The enthalpy change ΔH° is positive, which shows that the adsorption process of RB is endothermic.

Modeling and adsorption quantity optimization studies using the Central composite design based response surface methodology to optimize the effects of the four influencing factors.

Keywords: kinetic studies, adsorption isotherm, expanded perlite, rhodamine B, natural clay, sorption

Liste des figures

Figure I.1: Molécule de la Rhodamine B

Figure I.2: Groupes silanol

Figure I.3: Groupes de surface d'oxyde hydraté dans l'alumine

Figure II.1 : Spectre FT-IR de l'échantillon de Perlite expansé

Figure II.2 : Spectre EDX de l'échantillon de Perlite expansé

Figure II.3 : Carte géologique de la zone d'extraction de l'argile.

Figure II.4 : Diffractogramme de l'argile naturelle.

Figure II.5 : Spectre FT-IR de l'argile naturelle (AN) et modifiée (AM)

Figure II.6 : Spectre EDX de l'argile naturelle

Figure II.7 : Images de microscopie numérique de l'argile naturelle avant (a) après adsorption (b) et de l'argile modifiée avant (c) après (d) adsorption

Figure II.8 : Spectre d'analyse thermogravimétrique de l'argile naturelle

Figure II.9: Isothermes hygroscopique de l'argile naturelle et modifiée

Figure III.1 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de RB sur PE.

Figure III.2 : Effet du pH sur l'élimination de rhodamine B.

Figure III.3 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RB sur PE.

Figure III.4 : Effet de la concentration sur l'élimination de RB.

Figure III.5 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RB sur PE

Figure III.6: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RB sur PE

Figure III.7: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de RB sur PE

Figure III.8: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RB sur PE

Figure III.9: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de RB sur PE

Figure III.10: Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de RB sur PE

Figure III.11: Tracé de $\ln K_d$ versus $1/T$ pour le changement d'enthalpie du processus d'adsorption

Figure III.12: Effet du temps de contact sur l'adsorption de RB sur AN

Figure III.13: Effet du temps de contact sur l'adsorption de RB sur AM

Figure III.14: Effet du pH sur l'élimination de RB sur AN.

Figure III.15: Effet du pH sur l'élimination de RB sur AM

Figure III.16 : Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RB sur AN

Figure III.17: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RB sur AM

Figure III.18: Effet de la concentration de RB sur l'adsorption sur AN

Figure III.19: Effet de la concentration de RB sur l'adsorption sur AM

Figure III.20: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RB sur AN

Figure III.21: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RB sur AM

Figure III.22: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RB sur AN

Figure III.23: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RB sur AM

Figure III.24: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de RB sur AN

Figure III.25: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de RB sur AM

Figure III.26: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RB sur AN à différentes concentrations initiales.

Figure III.27: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RB sur AM à différentes concentrations initiales.

Figure III.28: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de RB sur AN à différentes concentrations initiales

Figure III.29: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de RB sur AM à différentes concentrations initiales

Figure III.30: Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de RB sur AN à différentes concentrations initiales.

Figure III.31: Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de RB sur AM à différentes concentrations initiales

Figure III.32: Tracé de $\ln K_d$ versus $1 / T$ pour le changement d'enthalpie du processus d'adsorption pour AN

Figure III.33: Tracé de $\ln K_d$ versus $1 / T$ pour le changement d'enthalpie du processus d'adsorption pour AM

Figure III.34: Mécanisme d'adsorption de rhodamine B par l'argile modifiée

Figure IV.1: Diagramme de Pareto

Figure IV.2 : Profileur de prévision.

Figure IV.3 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculées

Figure IV.4 : Présentation graphique 3D de la surface de réponse.

Figure VI.5 : Courbes d'iso-réponses de rendement d'adsorption en fonction du pH et de la température

Figure IV.6 : Diagramme de Pareto

Figure IV.7 : Profileur de prévision.

Figure IV.8 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculées

Figure IV.9 : Présentation graphique 3D de la surface de réponse.

Figure IV.10 : Courbes d'isoréponses de rendement d'adsorption en fonction du pH et de la température.

Liste des tableaux

Tableau II.1: Composition chimique de la perlite expansée

Tableau II.2 : Paramètres caractéristiques de notre échantillon.

Tableau II.3 : Composition chimique de l'argile brute.

Tableau II.4 : Valeurs des capacités d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Tableau II.5 : Résultat d'analyse granulométrie de l'argile étudiée.

Tableau II.6 : Composition chimique de l'argile brute en oligo-éléments.

Tableau II.7 : Composition chimique de l'argile naturelle

Tableau III.1: Constantes de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de RB sur PE.

Tableau III.2: Constantes de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de RB sur PE.

Tableau III.3: Constantes de l'isotherme de Temkin de l'adsorption de RB sur PE.

Tableau III.4: Constants de la cinétique de l'adsorption de la RB sur PE

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de RB sur PE

Tableau III.6: Constante de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

Tableau III.7: Constante de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

Tableau III.8: Constante de l'isotherme d'adsorption de Temkin.

Tableau III.9: Valeurs de pseudo-premier ordre.

Tableau III.10 : Valeurs de pseudo-second ordre.

Tableau III.11: Valeurs de diffusion intra-particulaire.

Tableau III.12: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de RB sur AN et AM

Tableau IV.1 : Choix des facteurs / domaine expérimental

Tableau IV.2 : Matrice d'expériences du plan composite centré

Tableau IV.3 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux.

Tableau IV.4 : Analyse de la variance de régression

Tableau IV.5 : Estimation des coefficients du modèle et leur signification.

Tableau IV.6 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

Tableau IV.7 : Vérification expérimentale.

Tableau IV.8 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux.

Tableau IV.9 : Analyse de la variance de régression

Tableau IV.10 : Estimation des coefficients du modèle et leur signification.

Tableau IV.11 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

Tableau IV.12 : Vérification expérimentale.

Liste des abréviations

RB : Rhodamine B

PE : Perlite expansée

AN : Argile naturelle

AM : Argile modifiée

B : Energie libre moyenne ($\text{mol}^2 \text{kJ}^2$)

C_0 : Concentration initiale du colorant (mg L^{-1})

C_e : Concentration du colorant dans la solution à l'équilibre (mg L^{-1})

q_e : Quantité du colorant adsorbé et à l'équilibre (mg g^{-1})

q_m : Quantité nécessaire pour couvrir la surface de l'adsorbant avec une monocouche du colorant (mg g^{-1})

R : La constante des gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

ΔG° : Variation de l'énergie Libre de Gibbs (kJ mol^{-1})

ΔH° : Variation de l'enthalpie (kJ mol^{-1})

ΔS° : Variation de l'entropie ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

X_1, X_2, X_3, X_4 : Codes des paramètres

Y : Taux d'élimination du colorant (%)

a_0, a_1, a_2, a_3, a_4 : Coefficients linéaires

$a_{12}, a_{13}, a_{14}, a_{23}, a_{24}, a_{34}$: Termes d'interaction de second ordre

Sommaire

Introduction générale.....	14
Chapitre I : Synthèse bibliographique	17
I.1. Généralité.....	18
I.1.1. Les colorants	18
I.1.1.1. Les colorants naturels	18
I.1.1.2. Les colorants synthétiques.....	18
I.1.1.3. Les colorants anthraquinoniques	19
I.1.1.4. Classement des couleurs	19
I.1.2. Applications des colorants	19
I.1.3. Impact environnemental.....	20
I.1.4. Rhodamine B et domaines d'application	23
I.1.5. Risques	23
I.2. Procédés d'élimination des colorants.....	24
I.2.1. Procédé physico-chimique	24
I.2.1.1. Coagulation-précipitation	24
I.2.1.2. Filtration membranaire	24
I.2.1.3. Adsorption	24
I.3. Types d'adsorbants	25
I.3.1. Le charbon actif.....	25
I.3.2. Zéolithes	25
I.3.3. Perlite expansée	26
I.3.4. Minéraux Argileux.....	27
I.3.4.1. Structure de minéraux d'argile	28
Chapitre II : Analyse et caractérisation des matériaux	30
II.1. Caractérisation de la perlite expansée	31
II.2. Extraction et préparation de l'argile naturelle	33
II.3. Préparation de l'argile modifiée	33
II.4. Caractérisation de l'argile naturelle et modifiée.....	33
II.4.1. Paramètres physico-chimiques de l'argile brute :	33
II.4.2. Capacités d'échange cationique :	35
II.4.3. Analyse granulométrique de l'argile brute :	35
II.4.4. Analyse par Diffraction des Rayons X :	36

II.4.5. Analyse par infrarouge à transformée de Fourier :	36
II.4.6. Analyse par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX) :	37
II.4.7. Analyse thermogravimétrique :	39
II.4.8. Analyse de propriété hydrique de l'argile naturelle et modifiée :	40
II.5. Dosage de la Rhodamine B	42
II.5.1. Méthode et analyse	42
Chapitre III : Elimination de la rhodamine B par adsorption	44
III.1. Elimination du colorant rhodamine B par adsorption	45
III.1.1. Paramètres étudiés	45
III.1.1.1. Influence de temps de contact	45
III.1.1.2. Influence du pH de la solution	45
III.1.1.3. Influence de la température	45
III.1.1.4. Influence de la concentration initiale du colorant	46
III.1.1.5. Isothermes d'adsorption appliquées	46
A. Isotherme d'adsorption de Langmuir	46
B. Isotherme d'adsorption de Freundlich	46
C. Isotherme d'adsorption de Temkin	47
III.2. Adsorption de rhodamine B sur la perlite expansée	48
III.2.1. Influence du temps de contact	48
III.2.2. Influence du pH	49
III.2.3. Influence de la température	49
III.2.4. Influence de la concentration initiale de colorant	50
III.2.5. Isotherme d'adsorption	51
A. Isotherme d'adsorption de Langmuir	51
B. Isotherme d'adsorption de Freundlich	53
C. Isotherme d'adsorption de Temkin	54
III.2.6. Cinétique d'adsorption	55
III.2.7. Études thermodynamiques	58
III.3. Adsorption de rhodamine B sur l'Argile naturelle et l'argile modifiée	60
III.3.1. Influence du temps de contact	61
III.3.2. Influence du pH	62
III.3.3. Influence de la température	63
III.3.4. Influence de la concentration initiale du colorant	64

III.3.5. Isothermes d'adsorption	65
A. Isotherme d'adsorption de Langmuir	65
B. Isotherme d'adsorption de Freundlich	67
C. Isotherme d'adsorption de Temkin	69
III.3.6. Cinétique d'adsorption	70
A. Modèle du pseudo-premier ordre	70
B. Modèle du pseudo-second ordre	72
C. Modèle de diffusion intra-particule	74
III.3.7. Etude thermodynamique	75
III.3.8. Mécanisme d'adsorption de rhodamine B par l'argile modifiée	77
Chapitre IV : Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du colorant rhodamine B	79
IV.1. Methodologies de étude :	80
IV.1.1. Choix des facteurs et domaine expérimental :	80
IV.2. Etude de l'adsorption de rhodamine b sur l'argile naturelle :	82
IV.2.1. Résultats expérimentaux :	83
IV.2.2. Modélisation de l'adsorption de la rhodamine b sur l'argile naturelle :	84
IV.2.3. Analyse de la variance (ANOVA)	84
IV.2.4. Classification de la puissance des effets sur les réponses :	86
IV.2.5. Validation de l'équation du model :	86
IV.2.6. Optimisation :	88
IV.2.7. Vérification expérimentale :	90
IV.3. Etude de l'adsorption de rhodamine b sur l'argile modifiée :	90
IV.3.1. Résultats expérimentaux :	90
IV.3.2. Modélisation de l'adsorption de rhodamine b sur l'argile modifiée :	92
IV.3.3. Analyse de la variance (ANOVA)	92
IV.3.4. Classification de la puissance des effets sur les réponses :	93
IV.3.5. Validation de l'équation du model :	95
IV.3.6. Optimisation :	96
IV.3.7. Vérification expérimentale :	98
Conclusion :	98
Conclusion générale	101
Références bibliographiques	105

Introduction générale

Introduction générale

La pollution causée par les eaux usées industrielles est devenue un problème commun dans tous les pays. En particulier, les effluents industriels de colorants issus de la pollution organique qui présentent des risques pour la santé humaine et l'équilibre écologique, à cette fin, de nombreuses méthodes ont été développées pour éliminer les polluants indésirables [1].

La mise au point de procédés de dépollution efficaces vise à réduire le pouvoir toxique des polluants [2]. Parmi les nombreux procédés développés, l'adsorption sur des matériaux naturels, est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux usées. Elle permet en effet, d'éliminer plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux lourds et les colorants. Cependant, l'utilisation de quelques matériaux présente de nombreux inconvénients généralement liés à leurs coûts relativement élevés et de plus, le rapport coût/dépollution est trop élevé dans la plupart des cas.

La recherche des adsorbants plus performants et moins coûteux reste l'un des principaux thèmes ayant retenu l'attention des chercheurs. Parmi les matériaux étudiés, la Zéolithe, le gel de silice [3], l'écorce de pin, l'alumine activée, la pulpe de betterave, noyaux d'olive, la noix de coco, les cosses de riz.

Les résultats de ces études ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux autres procédés industriels actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Cette étude a pour objectif la valorisation des ressources naturelles, la perlite expansée, l'argile naturelle et l'argile modifiée pour l'élimination du colorant rhodamine B à partir de solutions aqueuses, et de déterminer les conditions optimales de l'adsorption du rhodamine B sur les deux adsorbants les plus performants, l'argile naturelle et l'argile modifiée en appliquant la méthodologie des plans d'expériences.

Ce travail est organisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est une étude bibliographique consacrée à la définition des colorants, leurs risques et leurs effets sur l'environnement, aux différents procédés d'élimination des colorants présents dans les effluents industriels et une présentation des minéraux argileux et leurs propriétés.

Dans le deuxième chapitre, nous allons commencer par la présentation de la méthode de l'extraction de l'argile naturelle et éclaircir la méthode de sa modification, ainsi que la caractérisation de trois adsorbants l'argile naturelle, l'argile modifiée et la perlite expansée

par différentes méthodes analytiques. A la fin de ce chapitre nous allons exposer la méthode de dosage du colorant rhodamine B par les adsorbants étudiés.

Le but du troisième chapitre est d'étudier l'influence de certains paramètres opératoires tels que la concentration initiale du colorant, la température, le temps de contact et le pH sur le processus d'adsorption de rhodamine B sur les adsorbants étudiés. Nous allons également étudier et modéliser les isothermes de sorption et calculer les paramètres thermodynamiques.

Dans le quatrième chapitre, nous allons modéliser et optimiser l'adsorption du colorant rhodamine B par les trois adsorbants étudiés sous les effets des quatre paramètres étudiés, la concentration initiale du colorant, la température, le temps de contact et le pH.

Enfin, la thèse sera achevée par une conclusion générale.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Généralité

I.1.1. Les colorants

L'industrie des colorants de textile existe depuis plus de 4000 ans. Dans les temps anciens, les colorants étaient obtenus à partir de sources naturelles et tout le monde ne pouvait pas posséder des tissus colorés. Par exemple, au début de l'Empire romain, seuls les rois et les prêtres pouvaient porter des tissus teintés en violet alors qu'au moyen âge, les tissus teintés en écarlate étaient réservés exclusivement aux membres importants de l'église.

I.1.1.1. Les colorants naturels

Les colorants naturels sont principalement d'origine minérale (argiles, terres, minéraux, sels métalliques, et même des pierres semi-précieuses comme la malachite) ou des colorants organiques traditionnellement divisés en 2 groupes, l'un d'origine animale et l'autre d'origine végétale [4]. Sans doute, les sources botaniques étaient les plus importantes, mais une grande variété d'autres organismes ont été utilisés, y compris les lichens, les insectes et les crustacés. Les colorants organiques présentent un large spectre de composés ayant des propriétés physiques et chimiques différentes.

Parmi ceux-ci, les colorants rouges de l'antraquinone (par exemple la cochenille, le colorant lac ou la racine de garance) présentent un intérêt particulier. Racine de garance a une longue tradition en tant que colorant en raison de sa couleur rouge vif. Les pantalons rouges de l'armée napoléonienne et les blouses rouges des soldats anglais du 18/19^{ème} siècle étaient teints de garance. Cependant, les extraits de racine de garance contiennent principalement de l'alizarine (1,2-dihydroxy-antraquinone) et plusieurs sous-produits, dont la lucidine (1,3-dihydroxy-2-hydroxyméthyl-antraquinone) qui est particulièrement préoccupante par son caractère mutagène, ce qui limite fortement l'utilisation de la racine de garance. De plus, toutes les teintes ne sont pas directement disponibles à partir d'une source naturelle. Les colorants synthétiques ont rapidement remplacé les colorants naturels traditionnels. Ils coûtent moins cher, offrent une vaste gamme de nouvelles couleurs et confèrent des propriétés améliorées aux matériaux teints.

I.1.1.2. Les colorants synthétiques

En 1856, William Henry Perkin a découvert accidentellement le premier colorant synthétique commercialement réussi au monde. À la fin du 19^{ème} siècle 10000 nouveaux colorants synthétiques ont été développés et fabriqués. De nos jours, l'Inde, l'ex-URSS, l'Europe de l'Est, la Chine, la Corée du Sud et Taiwan consomment 600 000 tonnes de colorants par an.

Depuis 1995, la Chine est le principal producteur de colorants, dépassant 200000 tonnes par an [5].

Une grande variété de colorants est disponible, qui peuvent être des substances naturelles ou synthétiques, mais les colorants synthétiques sont couramment utilisés pour les fibres textiles, alors que les colorants naturels tendent à être réservés à l'industrie alimentaire.

I.1.1.3. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont également largement utilisés et comprennent un groupe carbonyle associé à un système conjugué de 2 cycles benzéniques. Comme avec les colorants azoïques, des groupes de substitution dans les cycles aromatiques sont nécessaires pour intensifier la couleur. La différence majeure réside dans le fait qu'ils ont seulement besoin de donneurs d'électrons une fois que les groupes carbonyle sont dans la position unique possible pour agir en tant qu'accepteurs d'électrons.

I.1.1.4. Classement des couleurs

Les colorants sont généralement classés par leur indice de couleur (CI), développé par la Société des teinturiers et coloriste "Society of Dyers and Colourist" (1984), qui est édité tous les trois mois. Il énumère d'abord les colorants par un nom générique basé sur son application et sa couleur, puis en attribuant un numéro d'IC à 5 chiffres en fonction de sa structure chimique, si elle est connue [6].

Des exemples comprennent l'acide Blue 120 (26400), Rouge Réactif 4 (18105) et Mordant jaune 10 (1401 0). Ils peuvent être regroupés en différentes classes: acide, basique, direct, dispersé, métallique, mordant, pigmentaire, réactif, solvant, soufré et colorant cuve, ce qui reflète leur comportement macroscopique ainsi que leurs fonctionnalités dominantes. Ils sont utilisés en fonction de leur compatibilité avec le type de substrat textile en cours de traitement [7].

I.1.2. Applications des colorants

Environ 40 000 colorants et pigments synthétiques différents sont utilisés dans les industries et environ 450 000 tonnes de colorants sont produites dans le monde entier. Les colorants azoïques constituent la classe de colorants la plus grande et la plus polyvalente, représentant jusqu'à 50% de la production annuelle [8].

Les colorants sont largement utilisés dans des nombreux domaines de la technologie de pointe, par exemple dans diverses branches de l'industrie textile, l'industrie du cuir, la papeterie, l'alimentation, la photographie couleur, la pharmacie, la cosmétique, la coloration,

la coloration du bois, la recherche agricole, biologique et chimique [9]. De plus, des colorants synthétiques ont été utilisés pour le contrôle efficace du traitement des eaux usées et pour la détermination de la surface spécifique des boues activées pour le traçage des eaux souterraines [10].

Le plus grand consommateur de ces colorants est l'industrie textile, qui représente 2/3 de son marché. Différentes classes de colorants sont utilisées en fonction des fibres auxquelles elles peuvent être appliquées. Les colorants réactifs sont les plus couramment utilisés car ils peuvent être appliqués à la fois dans les fibres naturelles (laine, coton, soie) et synthétiques (acryliques modifiées) [6]. Les colorants réactifs diffèrent des autres classes de colorants en ce que leurs molécules contiennent un ou plusieurs groupes réactifs capables de former une liaison covalente avec un groupe de fibres compatible. Ils sont devenus très populaires en raison de leur haute résistance à l'humidité, leur brillance et leur gamme de teintes [11]. Leur utilisation a augmenté à mesure que les fibres synthétiques devenaient plus abondantes. Les colorants acides et basiques sont utilisés pour teindre toutes les fibres naturelles (laine, coton, soie) et certains synthétiques. Les colorants directs sont classés de cette façon car ils sont appliqués directement sur les fibres de cellulose.

En outre, les colorants sont utilisés pour colorer la rayonne, le papier, le cuir et le nylon. L'application de colorants mordants est limitée à la coloration de la laine, du cuir, des fourrures et de l'aluminium anodisé. Les colorants au solvant sont utilisés pour colorer les encres, les plastiques et les cires, les graisses et les huiles minérales.

I.1.3. Impact environnemental

La couleur est habituellement le premier contaminant à être reconnu dans les eaux usées parce qu'une très petite quantité de colorants synthétiques dans l'eau (<1 ppm) est très visible, affectant la valeur esthétique, la transparence et la solubilité des eaux. Ils absorbent et réfléchissent la lumière du soleil entrant dans l'eau, interférant avec la croissance des espèces aquatiques et entravant la photosynthèse.

De plus, ils peuvent avoir des effets aigus et / ou chroniques sur les organismes, selon leur concentration et leur durée d'exposition.

La législation gouvernementale concernant l'élimination des colorants des effluents industriels devient de plus en plus rigoureuse, en particulier dans les pays développés et en développement [12]. L'application de la loi continuera à assurer que les industries textiles et les autres industries utilisant de colorants traitent leurs effluents contenant des colorants aux

normes requises. Au Maroc, les valeurs limites de rejet sont fixées par des arrêtés conjoints des départements (Eau, Environnement, Industrie, Intérieur et tout autre département concerné). Ces valeurs sont révisées tous les dix ans ou chaque fois que la protection de la qualité de l'eau l'exige ou l'évolution des technologies le permet. Ce rapport présente la démarche de fixation des Valeurs Limites de Rejet ainsi que leur état d'avancement.

Les règlements de la Communauté européenne (CE) deviennent également plus stricts [6]. Une grande variété de colorants peut être trouvée dans les effluents réels. Il a été estimé que ~ 9% (ou 40 000 tonnes) de la quantité totale (450 000 tonnes) de colorants produits dans le monde sont déversés dans des eaux usées textiles. Les critères souhaitables lors de la production de ces colorants sont leur degré de fixation à la fibre et sa solidité (c'est-à-dire sa grande stabilité à la lumière et au lavage) et sa résistance aux attaques microbiennes. En effet, les colorants sont conçus pour résister à des conditions très difficiles, ce qui rend difficile le retrait de la couleur des eaux usées textiles par les traitements conventionnels des eaux usées. Le degré de piqûration d'un colorant varie selon le type de fibre, l'ombre et les paramètres de teinture.

Les valeurs de taux de fixation du colorant sont utiles pour donner une idée de la quantité libérée, mais ne peuvent être qu'approximatives. Ces pertes sont <2-10% pour les colorants basiques, dispersés et directs, mais peuvent atteindre 50% pour les colorants réactifs [13]. Ce degré élevé pour les colorants réactifs est dû à la forme hydrolysée des colorants réactifs qui n'a pas d'affinité pour les fibres. Comme de nos jours, les colorants réactifs sont les plus couramment utilisés dans les industries textiles, il est nécessaire de trouver une méthode efficace d'élimination des colorants avec une attention particulière à cette classe. De plus, une fois dans les effluents et en raison de leur grande stabilité, ils peuvent rester longtemps dans l'environnement (~ 50 ans). En raison de leur importance commerciale, l'impact et la toxicité des colorants libérés dans l'environnement ont été largement étudiés [14, 15, 16, 17, 18].

Comme plusieurs milliers de colorants, les différents colorants synthétiques utilisés présentent diverses activités biologiques, il est compréhensible que nos connaissances concernant leur comportement dans l'environnement et les risques pour la santé impliqués dans leur utilisation restent incomplètes. En général, les colorants ont une faible toxicité chez les mammifères et les organismes aquatiques [19], mais des produits formés par leur biodégradation, principalement des amines aromatiques issues de la réduction anaérobie des colorants azoïques, peut être nuisible [20, 21]. En définitive, les colorants azoïques qui constituent le plus grand groupe de colorants synthétiques utilisés, sont par conséquent les colorants

synthétiques les plus répandus dans l'environnement [22, 23]. Certains ont été associés au cancer de la vessie, aux sarcomes spléniques et aux hépatocarcinomes, ce qui a provoqué des anomalies nucléaires chez des animaux de laboratoire et des aberrations chromosomiques dans des cellules de mammifères en culture. Une incidence accrue de cancer de la vessie chez les travailleurs de la teinture exposés à de grandes quantités de colorants azoïques a été rapportée [24]. L'évaluation de la toxicité des colorants est donc de plus haute importance. Différentes méthodes de criblage à court terme ont été développées pour détecter les substances mutagènes/cancérogènes, ceux-ci ont joué un rôle important non seulement dans le criblage de produits chimiques suspects, mais aussi dans l'étude des mécanismes de la mutagenèse et de la cancérogenèse, fournissant ainsi des informations utiles pour évaluer les effets génétiques des substances chimiques chez l'homme. Les micro-organismes ont plusieurs attributs qui les rendent attrayants pour l'utilisation dans le criblage rapide des effluents et des produits chimiques pour la toxicité.

D'autres exemples comprennent l'effet du colorant azoïque Sudan Orange G et du colorant anthraquinonique Acid Blue 62 avant et après un traitement enzymatique sur la levure *Saccharomyces cerevisiae* [18]. Le test d'Ames est une méthode couramment utilisée pour l'évaluation du potentiel mutagène de nombreux composés [25].

Les composés les plus spécifiques, utilisés tout au long des étapes de traitement par voie humide, qui peuvent être toxiques pour la vie aquatique sont également particulièrement préoccupants. Ceux-ci comprennent les métaux lourds, les agents tensio-actifs (agents mouillants), le rinçage des tissus et / ou les détergents de lavage et d'autres additifs tels que les sels, le sulfate de sodium, l'acide sulfurique et les agents dispersifs. De plus, les bains de teinture utilisent souvent des valeurs de pH extrêmes (acides ou alcalines, selon le colorant) et des températures élevées, ils ont une DBO₅ et une demande chimique en oxygène (DCO) élevée.

Il convient de noter que chaque fibre traitée produit des effluents présentant ses propres caractéristiques distinctives et que pour tous les textiles transformant la même fibre, les caractéristiques des effluents sont globalement similaires, bien que les quantités varient. Des différences peuvent également apparaître entre différentes usines traitant la même fibre en raison des variations dans la technologie de production.

Les programmes de prévention de la pollution doivent également se concentrer sur la réduction de la consommation d'eau et d'énergie en introduisant de nouvelles technologies et

en réutilisant l'eau de teinture après les processus de traitement. L'industrie textile est un grand consommateur d'eau avec une moyenne de 200 L d'eau par kg de fibre [26]. Un autre cas de pollution des couleurs est ce qu'on appelle "l'eau rouge", qui résulte de la production de trinitrotoluène (TNT) générée dans l'étape de purification [27]. D'autres eaux usées colorées résultent d'autres procédés industriels, notamment le blanchiment de la pâte, du papier et des fibres textiles.

I.1.4. Rhodamine B et domaines d'application

La rhodamine B est un colorant organique de formule chimique brute $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$ (figure I.1), appelé aussi rhodamine 610 ou basic violet 10, ce colorant est très appliqué dans différents domaines de l'industrie, tels que l'industrie des colorants en tant que pigments de base ou pour l'industrie de textile. Il est utilisé aussi en microbiologie comme colorant fluorescent histologique, et comme un colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport, il est détectable par des instruments appelés fluoromètres.

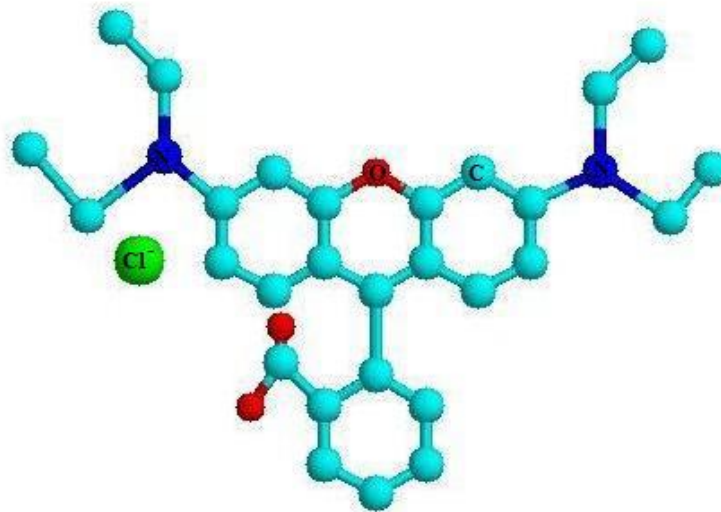


Figure I.1: Molécule de la Rhodamine B

I.1.5. Risques

Le Rhodamine B est un produit nocif pour les organismes aquatiques, il est instable lorsqu'il est chauffé jusqu'à sa décomposition, il peut émettre le chlorure d'hydrogène, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone et l'oxydes d'azote. Il est incompatible avec les bases et les agents oxydants forts [28].

I.2. Procédés d'élimination des colorants

Divers procédés ont été utilisés pour la dégradation ou l'élimination des polluants organique des eaux usées, comme le traitement biologique [29] les méthodes biochimiques [30], la séparation membranaire [31], l'échange d'ions [32], l'ultrafiltration [33], les procédés électrochimiques [34], la coagulation/floculation [35], l'adsorption [36] et d'autres processus.

Au cours des dernières années, nombreux scientifiques ont essayé d'introduire des nouveaux adsorbants pour éliminer les polluants organiques des eaux usées par la méthode d'adsorption. L'adsorption a un avantage par rapport aux méthodes conventionnelles susmentionnées en termes de simplicité d'utilisation, d'efficacité, de faible coût, etc. Cependant, différents adsorbants ont été étudiés pour l'adsorption de différents types de polluants de l'eau et des eaux usées, tels que les cendres volantes, les argiles, chitosane, silice, perlite expansé, phosphate naturel, le charbon actif, le géopolymère.

L'objectif est de trouver un matériau d'adsorption souhaitable pour la dégradation des substances dangereuses des eaux usées.

I.2.1. Procédé physico-chimique

I.2.1.1. Coagulation-précipitation

Le procédé de coagulation-précipitation permet l'élimination des colorants grâce à l'ajout des cations trivalents. Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zêta par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdales, suivie de leur agglomération en microflocs, puis en flocons volumineux et décantables [37].

I.2.1.2. Filtration membranaire

Les procédés membranaires constituent l'ensemble des techniques de séparation introduisant l'utilisation d'une membrane semi-perméable et sélective sous l'effet d'une force motrice. Cette force motrice peut être soit un gradient de pression (cas de l'osmose inverse (OI), de la nanofiltration (NF), de l'ultrafiltration (UF) et de la microfiltration (MF)), un gradient de concentration (cas de la dialyse) ou un gradient de potentiel électrique (cas de l'électrodialyse) [38].

I.2.1.3. Adsorption

L'adsorption est l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les colorants d'un effluent industriel par le biais de liaisons dont l'intensité varie selon la nature des molécules présentes dans le mélange [39]. Le processus d'adsorption présente un avantage par rapport aux autres

méthodes en raison de son opération de traitement non polluée avec l'élimination complète de colorant, même à partir de la solution diluée.

L'adsorption est efficace pour éliminer les composants traces d'une phase liquide et peut être utilisée soit pour récupérer les composants, soit simplement pour éliminer une substance nuisible des effluents des industries comme le plastique, le papier, le textile, l'imprimerie et les cosmétiques.

I.3. Types d'adsorbants

Généralement, les adsorbants les plus utilisés pour les procédés de traitement par adsorption sont le charbon actif, la zéolithe, le carbonate de calcium, la perlite et l'argile, car ils possèdent une excellente efficacité d'adsorption pour le composé organique. Un grand nombre des adsorbants à base de plantes ont été utilisés pour éliminer les colorants et les autres contaminants de l'eau partout dans le monde.

I.3.1. Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé à cause de son efficacité d'adsorption, Le charbon actif est défini comme un matériau carboné ayant une grande surface interne et une structure poreuse hautement développée résultant du traitement des matières premières sous des réactions à haute température. Il est composé de 87% à 97% de carbone mais contient également d'autres éléments en fonction de la méthode de traitement utilisée et de la matière première dont il est issu. La structure poreuse du charbon actif lui permet d'adsorber les éléments de la phase liquide et gazeuse. [40] Son volume de pores est généralement compris entre 0,20 et 0,60 cm³/g et atteint 1 cm³/g. Sa surface spécifique est généralement comprise entre 800 et 1500 m²/g [41], la surface contient principalement des micropores dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm [42].

En raison de son coût élevé et compte tenu de l'énorme quantité d'effluents produits par les industries textiles, les chercheurs se tournent vers l'utilisation d'autres adsorbants, également appelés adsorbants à faible coût.

I.3.2. Zéolithes

Les Zéolithes ou l'Alumino-silicate hydraté, est formée de structures cristallines dans lesquelles quatre atomes d'oxygène enferment un atome de silicium ou d'aluminium [43].

Formées naturellement dans des eaux alcalines ou dans les sédiments, les zéolithes ont la propriété de gonfler sous l'effet de la chaleur. Chimiquement, elles s'hydratent et se déshydratent de façon réversible.

On connaît 48 zéolithes naturelles mais les chimistes ont créé près de 200 formes de synthèses. Elles sont utilisées pour filtrer (on les a qualifiées de tamis moléculaire), dans les adoucisseurs d'eau, les colonnes échangeuses d'ions, dans les systèmes de production d'oxygène ou encore dans la séparation des produits pétroliers ou lors de l'extraction du gaz naturel. Elles sont aussi utilisées comme catalyseurs dans de nombreux types de réactions chimiques [44]. Comme transporteur de potassium, certaines font office d'engrais pour l'agriculture.

I.3.3. Perlite expansée

La perlite est un verre de roche volcanique dont la couleur varie du gris au noir, lorsqu'elle est chauffée à haute température (800° C – 1100° C), elle se dilate jusqu'à 35 fois son volume interne et est appelée «perlite expansée» [45]. Ce produit a une faible densité, une grande surface et une faible conductivité thermique [46]. De plus, comme la plupart des échantillons de perlite ont une teneur élevée en silice (supérieure à 70%), ils ont des propriétés adsorbantes [47]. La nature adsorbante de la perlite est due aux groupes silanols formés par des atomes de silicium à la surface de la perlite. Les types de groupes silanol sont représentés comme suit [48]:

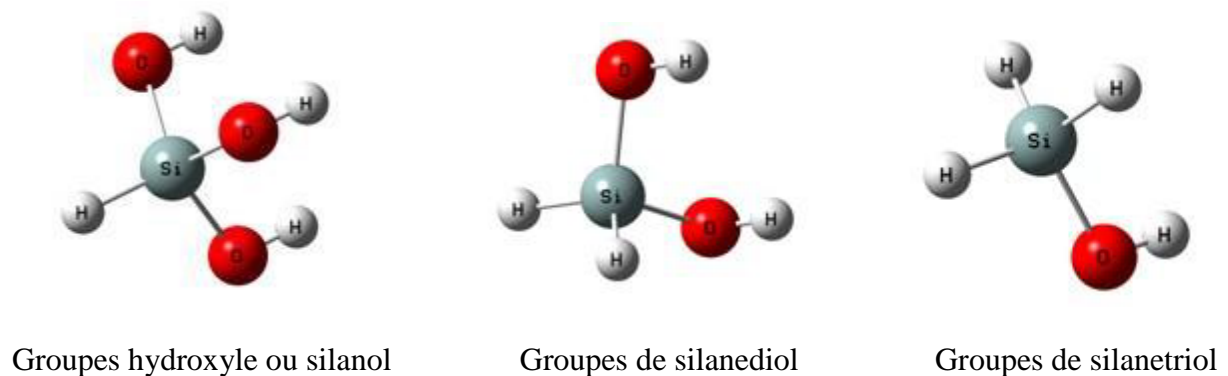


Figure I.2: Groupes silanol

Les groupes de surface d'oxyde hydraté dans l'alumine sont donnés comme suit [49]:



Figure I.3: Groupes de surface d'oxyde hydraté dans l'alumine

Les atomes de silicium à la surface ont tendance à maintenir leur coordination tétraédrique avec l'oxygène. Ils complètent leur coordination à température ambiante par fixation sur des groupes hydroxyles monovalents, formant des groupes silanol. La surface de la perlite se charge plus négativement ou positivement en fonction du pH du milieu de la solution. Cette situation affecte la capacité de sorption. En outre, PE est utilisé comme adjuvant de filtration et comme agent de remplissage dans divers procédés et matériaux [50], car il est chimiquement inerte.

I.3.4. Minéraux Argileux

Les minéraux argileux désignent un groupe d'aluminosilicates hydratés qui prédominent dans la fraction argileuse des sols. Ces minéraux ont une composition chimique et structurale similaire à celle des minéraux primaires qui proviennent de la croûte terrestre, cependant, les transformations dans l'arrangement géométrique des atomes et des ions dans leurs structures se produisent en raison de l'altération. Les minéraux primaires se forment à des températures et pressions élevées et proviennent généralement de roches ignées ou métamorphiques.

A l'intérieur de la Terre, ces minéraux sont relativement stables, mais des transformations peuvent survenir une fois exposés aux conditions ambiantes de la surface de la Terre. Bien que certains des minéraux primaires les plus résistants (quartz, micas et certains feldspaths) puissent persister dans les sols, d'autres minéraux moins résistants (pyroxènes, amphiboles et divers minéraux accessoires) sont sujets à la décomposition et aux intempéries, formant ainsi des minéraux secondaires.

Les minéraux secondaires résultants sont l'aboutissement d'une altération de la structure minérale primaire (réaction incongrue) ou d'une néoformation par précipitation ou recristallisation de constituants dissous dans une structure plus stable. Ces minéraux secondaires sont souvent appelés phyllosilicates parce que, comme leur nom l'indique (grec:

phylion, feuille), ils présentent une habitude lamellaire ou squameuse, alors que l'une de leurs unités structurales fondamentales est une feuille étendue de tétraèdres de SiO_4 .

I.3.4.1. Structure de minéraux d'argile

Les propriétés qui déterminent la composition d'un minéral proviennent de ses fondements chimiques, de la disposition géométrique des atomes et des ions et des forces électriques qui les unissent [51]. Étant donné qu'il y a huit éléments qui constituent plus de 99% de la croûte terrestre, l'inclusion de ceux-ci dans la composition élémentaire des minéraux du sol est compréhensible. Néanmoins, la prévalence du silicium et de l'oxygène dans la structure du phyllosilicate est logique. Le tétraèdre $\text{SiC} > 4$ est la base de toutes les structures silicatées, il se compose de quatre ions O_2 aux sommets d'un tétraèdre régulier coordonné à un Si^{4+} au centre. Un réseau de verrouillage de ces tétraèdres connectés à trois coins dans le même plan par des anions d'oxygène partagés forme un réseau hexagonal appelé feuille tétraédrique. Lorsque les ions externes se lient à la feuille tétraédrique, ils sont coordonnés à un groupe hydroxyle et à deux groupes anions oxygène [52]. Un ion d'aluminium, de magnésium ou de fer sert typiquement de cation de coordination et est entouré de six atomes d'oxygène ou de groupes hydroxyle, ce qui donne un bloc de construction à huit côtés appelé octaèdre.

La liaison horizontale des octaèdres multiples comprend la feuille octaédrique. Les minéraux brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$ et gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ sont similaires aux feuilles octaédriques présentes dans de nombreux minéraux argileux, cependant, les phyllosilicates peuvent contenir des anions coordinants autres que les hydroxyles. Les cations dans la couche octaédrique peuvent exister dans un état divalent ou trivalent. Lorsque les cations sont divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}), la couche présente une géométrie similaire à la brucite, de sorte que la neutralité électrique est maintenue. Dans cet arrangement, le rapport des cations divalents aux oxygènes est de 1:2 et les trois sites de cations possibles dans l'octaèdre sont occupés.

Cette configuration et la feuille respective formée à partir d'un réseau tel que l'octaèdre sont appelées trioctaédriques. Lorsque les cations sont trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+}), le reste de charge est maintenu en laissant vide un site de cation octaédrique sur trois. Dans cette configuration, le rapport des cations trivalents aux oxygènes est de 1:3 et la couche présente un arrangement dioctaédrique de type gibbsite. Une combinaison de feuilles tétraédriques et di- ou trioctaédriques liées par des atomes d'oxygène communs forme des couches d'aluminosilicate qui comprennent les unités structurales de base des phyllosilicates [53]. La disposition des feuilles dans les couches d'aluminosilicate varie entre les types de minéraux argileux, ce qui

entraîne des propriétés physiques et chimiques variables qui différencient les classes de minéraux argileux.

En conclue, dans ce chapitre nous avons essayé de donner une synthèse sur les colorants et leurs effets néfastes pour l'environnement, et les différents procédés capables de traiter et d'éliminer la pollution organique des colorants avec la mise en valeur du procédé de traitement par adsorption.

Chapitre II : Analyse et caractérisation des matériaux

Dans ce chapitre nous allons commencer par la présentation de la méthode de l'extraction de l'argile naturelle et d'éclaircir la méthode de modification de l'argile par Le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB), avec la caractérisation des trois adsorbants, l'argile naturelle, l'argile modifiée et la perlite expansée par les différentes méthodes analytiques. A la fin de ce chapitre nous allons exposer la méthode de dosage du colorant rhodamine B par les adsorbants étudiés.

II.1. Caractérisation de la perlite expansée

L'échantillon de perlite expansé a été obtenu auprès de Dicalite Europe SA, Scheepzatestraat 100, 9000 Gent, Belgique, société certifiée ISO 9001: 2008. La perlite expansée a été tamisée par un tamis de 90 μm et séchée à 110 °C pendant une heure.

La composition chimique de la perlite, déterminée par infrarouge à transformée de fourrée (FT-IR), spectrométrie de fluorescence des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) et (XRF) * (* selon [54]) est présentée dans les Figure II.2, II.3 et le Tableau II.1.

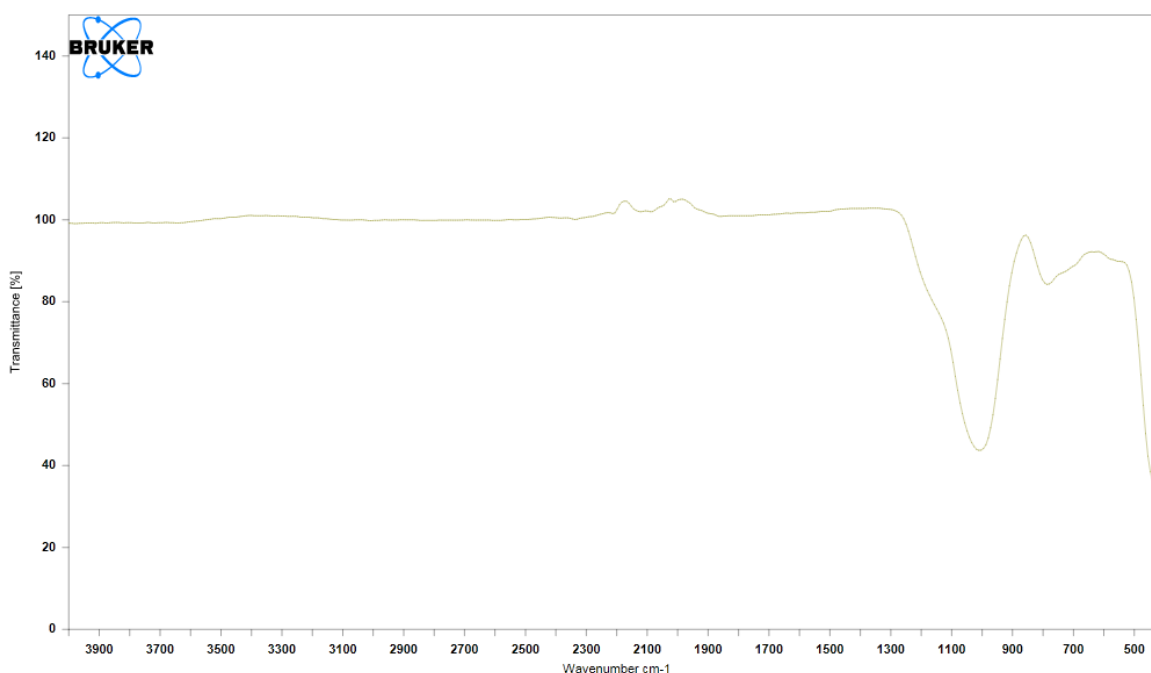


Figure II.1 : Spectre FT-IR de l'échantillon de Perlite expansée

Les bandes IR de longueur d'onde 1000 cm^{-1} et 470 cm^{-1} sont des bandes caractéristiques du silicium qui est l'élément majeur de la perlite.

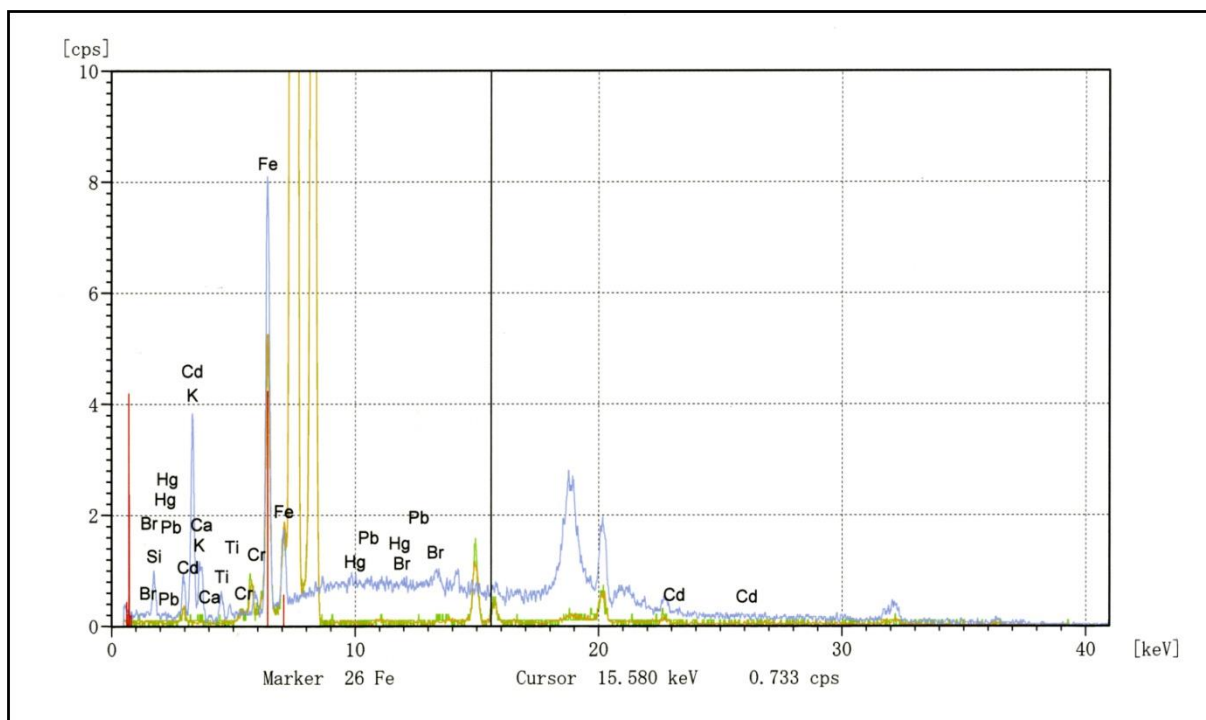


Figure II.2 : Spectre EDX de l'échantillon de Perlite expansée

Les résultats d'analyse de la perlite expansée par spectrométrie de diffraction des rayons X sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique de la perlite expansée

Éléments majeurs	Composition (%)
SiO₂	74.75
Al₂O₃	12.48
Fe₂O₃	0.88
Na₂O	4.48
K₂O	5.42
CaO	0.7
MgO	0.1
TiO₂	0.06

D'après le tableau II.1, la perlite expansée objet de cette étude est composé généralement de 74.75 de SiO₂ et 12.48 % de Al₂O₃.

II.2. Extraction et préparation de l'argile naturelle

L'argile naturelle utilisée a été extraite d'une carrière située au niveau du block de "Shoul" (Maroc) (figure II.4) [55]. Les échantillons ont été tamisés avec un tamis de 90 μm et séchés à 110°C pendant une heure avant chaque expérience.

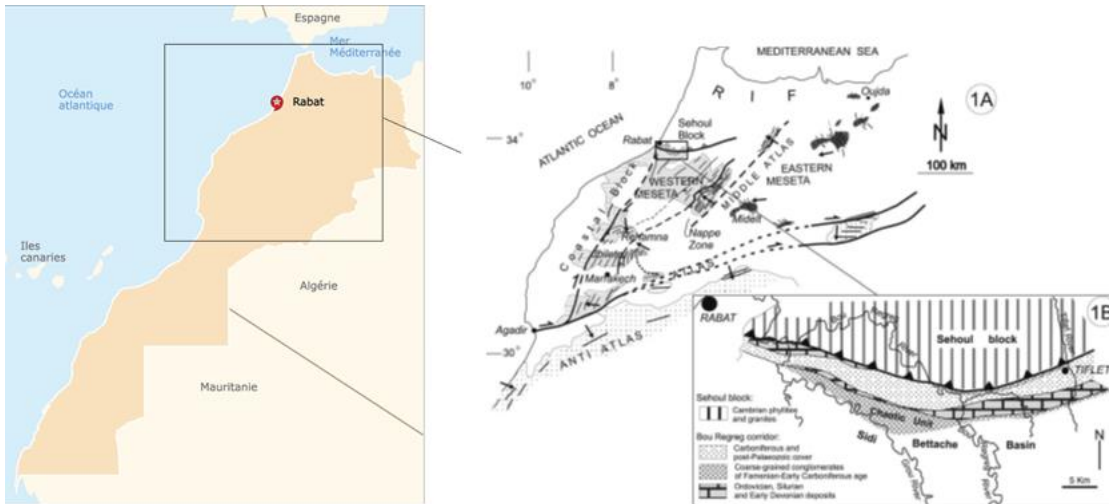


Figure II.3 : Carte géologique de la zone d'extraction de l'argile.

II.3. Préparation de l'argile modifiée

Une quantité de l'argile naturelle a été agitée dans 20 ml d'éthanol absolu pendant 12 h, l'argile lavée a été ensuite récoltée par filtration sous vide et séchée dans une étuve à 115 °C pendant 4 h.

Après le séchage, l'argile a été mise en suspension dans une solution aqueuse de bromure de cétyltriméthylammonium d'une concentration de 0,1M, et agitée avec un agitateur magnétique à 500 tr/min pendant 2 h [56].

L'argile résultante de ces étapes a été récoltée par filtration sous vide et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès de CTAB avant de sécher dans une étuve à 115 °C pendant 4 h.

Le bromure de cétyltriméthylammonium ($\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{BrN}$) utilisé pour notre expérience est de la marque "AppliChem GmbH", "Allemagne".

II.4. Caractérisation de l'argile naturelle et modifiée

II.4.1. Paramètres physico-chimiques de l'argile brute :

Le tableau II.2 réunit les valeurs des différents paramètres relatifs à notre échantillon d'argile. Nous remarquons que la valeur du pH de 9, révèle la basicité de l'échantillon d'argile [57] qui serait due aux sels solubles et à caractère basique comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, et qui rentrent généralement dans la composition de l'argile (Tableau II.3).

Les analyses ont été effectuées au sien de laboratoire d'analyse "Labomag", laboratoire accrédité ISO 17025 et certifié ISO 9001.

Tableau II.2 : Paramètres caractéristiques de notre échantillon.

Paramètre	Valeur
pH	9
CEC (méq/100g)	12,3
EC 1/5 (ms/cm)	0,15

Les résultats de composition chimique de l'argile brute sont relatés dans le tableau II.3, il est bien clair que la valeur de concentration des composés de calcaire dans notre échantillon est importante (85,7 %), ainsi pour le MgO (190 mg/Kg).

Pour les autres composés, ils sont présentés en faible concentration et leurs présence reste insignifiant.

Tableau II.3 : Composition chimique de l'argile brute.

Paramètre	Valeur
Calcaire total (%)	66,8
Calcaire actif (%)	18,9
CaO (mg/Kg)	6012
Acide phosphorique P ₂ O ₅ (mg/Kg)	9
Potasse K ₂ O (mg/Kg)	34
Magnésie MgO (mg/Kg)	190
Sodium Na ₂ O (mg/Kg)	283
Ammonium (N-NH ₄)	0,24
Nitrate (N-NO ₃)	0,16
Chlorure (Cl)	5,53

II.4.2. Capacités d'échange cationique :

La fixation de cations est due à l'existence d'une charge structurale négative de l'argile, le tableau II.3 représente les valeurs des CEC pour les principales espèces minéralogiques couramment rencontrées [58].

La capacité d'échange cationique (CEC) de notre échantillon d'argile analysée est de 12,3 méq/100g, elle est en parfaite accord avec le nombre faible de cations inter-foliaires [59]. D'après le tableau II.4, cette valeur est comprise dans le domaine correspondant à l'Illite et le Chlorite (10-40).

Tableau II.4 : Valeurs des capacités d'échange cationique des principales espèces minéralogiques.

Echantillons	CEC (méq/100g)
Kaolinite	1 – 3
Illite	10 - 40
Montmorillonite	80 - 150
Vermiculite	100 - 150
Chlorite	10 – 40

II.4.3. Analyse granulométrique de l'argile brute :

L'analyse granulométrique de l'échantillon brute de l'argile étudiée, montre que notre échantillon est de texture argileuse avec des faibles concentrations limon et sable.

Tableau II.5 : Résultat d'analyse granulométrique de l'argile étudiée.

Paramètre	Valeur
Argile (%)	50
Limons fins (%)	22
Limon grossier (%)	12,2
Sable fin (%)	9,5
Sable grossier (%)	5,7

L'analyse de composition chimique en oligo-éléments montre une faible concentration de ces éléments variant entre 0,16 et 1,28 mg/Kg, le résultat détaillé est relaté dans le tableau II.6.

Tableau II.6 : Composition chimique de l'argile brute en oligo-éléments.

Paramètre	Valeur
Cuivre (mg/Kg)	0,16
Manganèse (mg/Kg)	0,61
Fer (mg/Kg)	1,28
Zinc (mg/Kg)	0,32

II.4.4. Analyse par Diffraction des Rayons X :

La composition chimique de l'argile naturelle a été déterminée par diffraction des rayons X, par un diffractomètre Siemens d5000 (figure II.5).

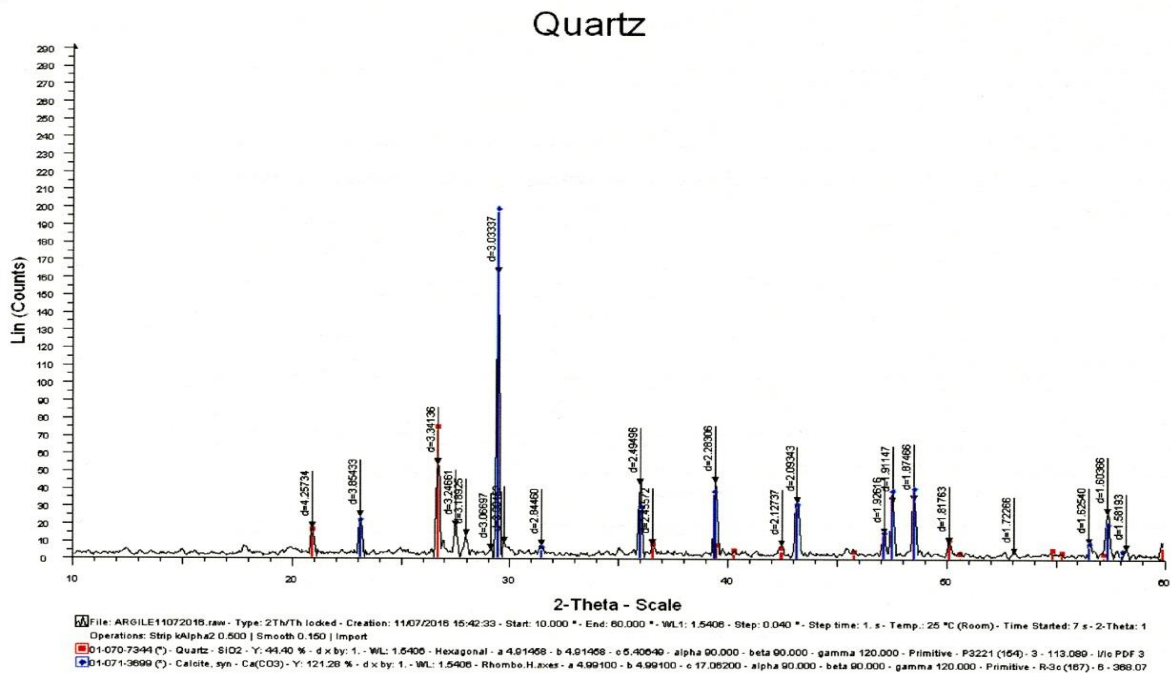


Figure II.4 : Diffractogramme de l'argile naturelle.

Le diffractogramme montre que le quartz " SiO_2 " et la calcite " CaCO_3 " sont les molécules majeures de l'argile étudiée.

II.4.5. Analyse par infrarouge à transformé de fourrier :

Les spectres FT-IR ont été enregistrés entre $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ en utilisant un spectromètre FT-IR (marque : BRUKER, modèle : Tensor 27),

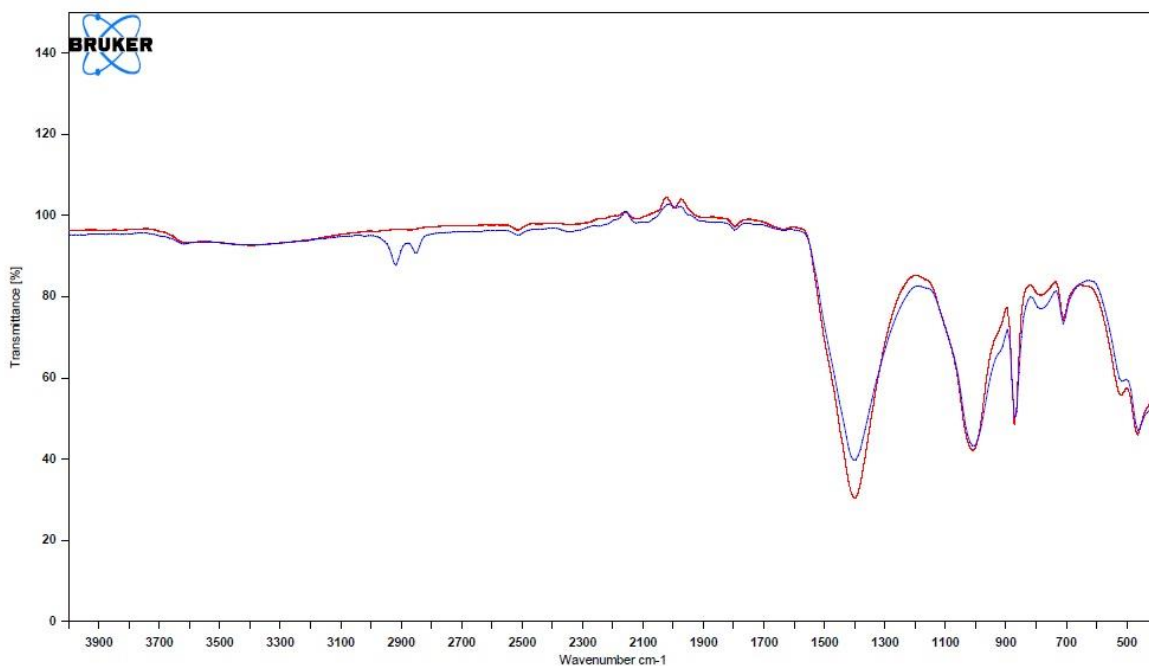


Figure II.5 : Spectre FT-IR de l'argile naturelle (AN «en rouge») et modifiée (AM «en bleu»)

Les bandes de longueur d'onde 1399.95 cm^{-1} , 870.03 cm^{-1} et 708.85 cm^{-1} sont des bandes caractéristiques du carbonate de calcium, et la bande de longueur d'onde 1009.13 cm^{-1} est une bande caractéristique du silicium [60].

Les bandes de longueur d'onde 2921 cm^{-1} et 2853 cm^{-1} sont les bandes caractéristiques du bromure de cétyltriméthylammonium [61].

II.4.6. Analyse par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX) :

L'analyse par spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX) a été réalisée en utilisant un spectromètre de la marque HORIBA XGT-1000 (Figure II.6 et Tableau II.7).

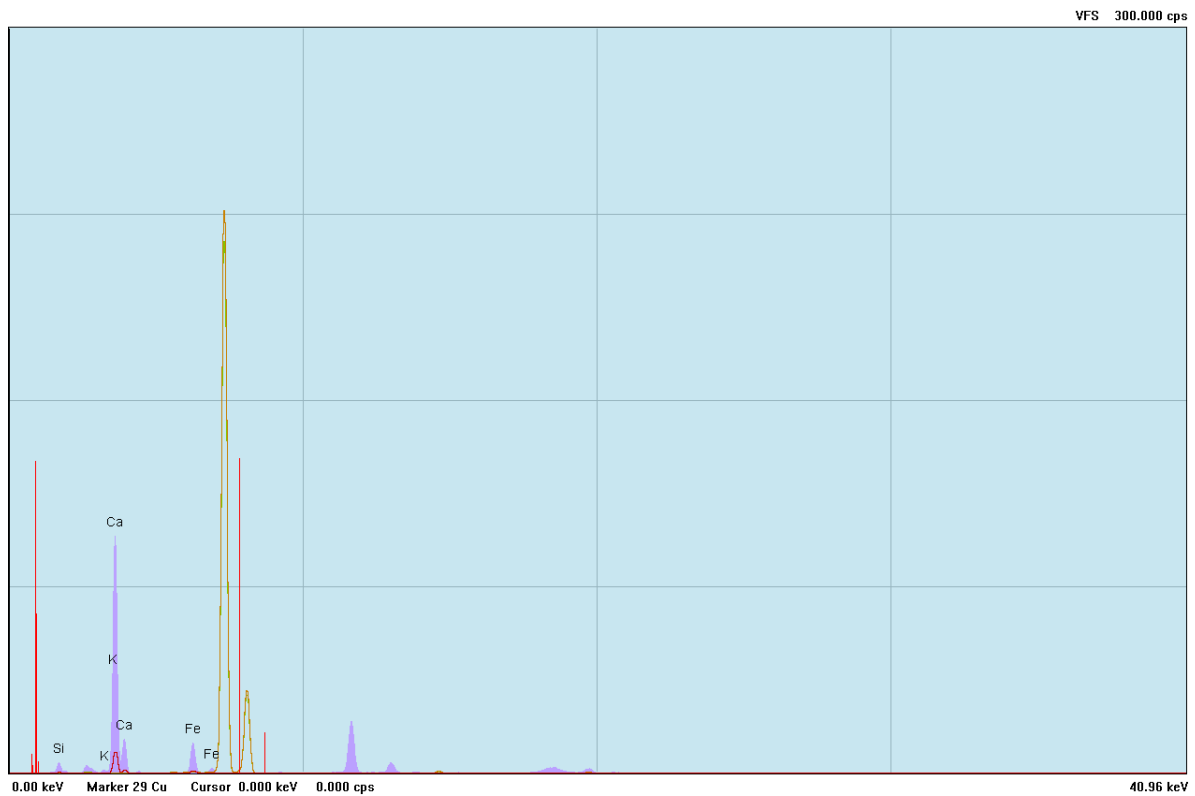


Figure II.6 : Spectre EDX de l'argile naturelle

Le tableau II.7, illustre les résultats de la composition chimique par EDX de l'argile naturelle.

Tableau II.7 : Composition chimique de l'argile naturelle

Eléments majeurs	Composition (%)
Ca	77,97
Si	11,46
Fe	7,74
Al	1,98
K	0,85

Les images de l'argile naturelle et modifiée après et avant adsorption ont été réalisées par le microscope numérique Leica DVM5000 HD (figure II.7). Les images montrent clairement la coloration de l'argile naturelle et modifiée à cause de l'adsorption du colorant rhodamine B.

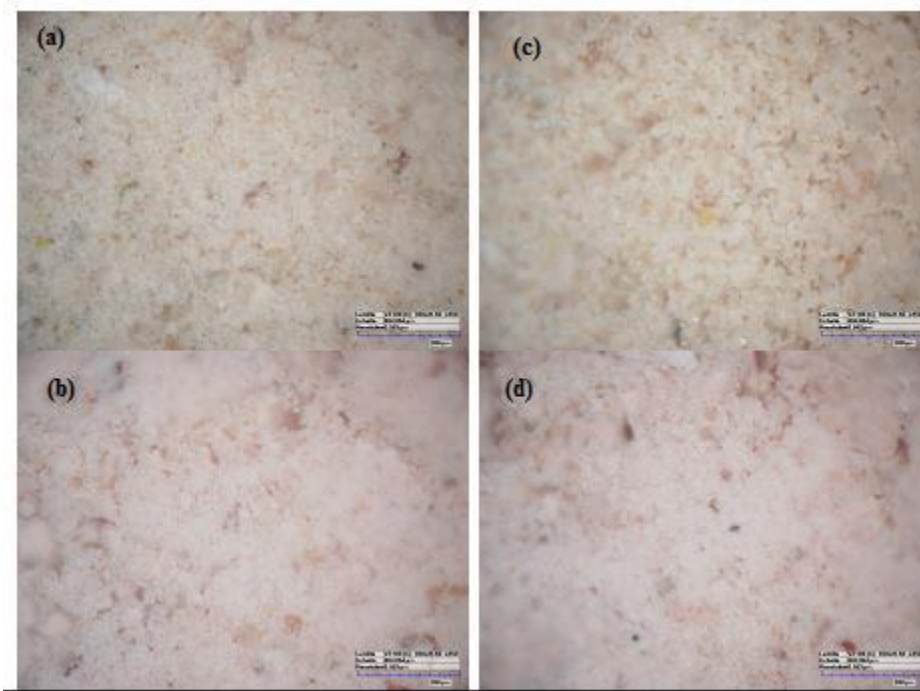


Figure II.7 : Images de microscopie numérique de l'argile naturelle avant (a) après adsorption (b) et de l'argile modifiée avant (c) après (d) adsorption

II.4.7. Analyse thermogravimétrique :

L'analyse thermogravimétrique (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste à la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné.

La figure II.8, représente l'analyse thermogravimétrique de l'argile naturelle.

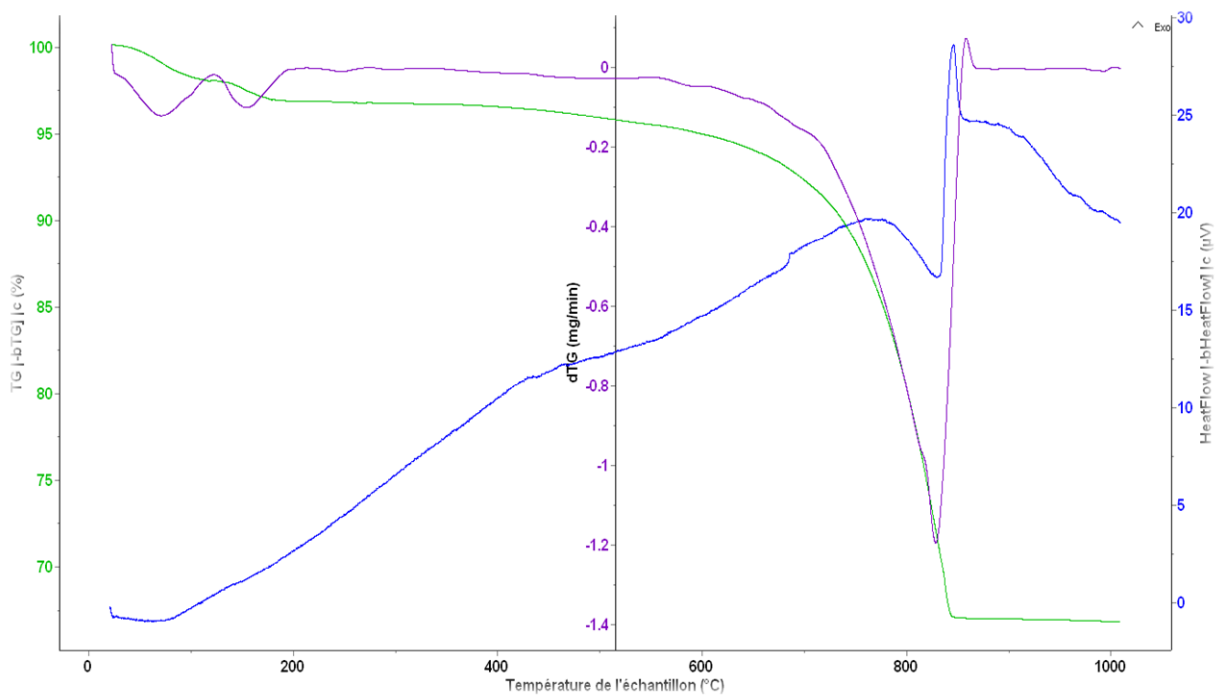


Figure II.8 : Spectre d'analyse thermogravimétrique de l'argile naturelle

L'analyse thermogravimétrique de l'échantillon de l'argile naturelle (Figure II.11) a montré une perte de masse significative près de 4 % dans une plage de température entre 56 et 100 °C ce qui correspond à la perte d'humidité entre les particules.

En raison de sa composition minéralogique, une perte de masse a été observée entre 600 °C et 850 °C, associée à la décomposition du carbonate de calcium.

II.4.8. Analyse de propriété hydrique de l'argile naturelle et modifiée :

Une campagne expérimentale a été faite au Laboratoire des Sciences de l'Ingénieur pour l'Environnement, Université de la Rochelle 'France', dans le but d'identifier et de déterminer les propriétés hydriques des différents échantillons d'argile avant et après adsorption. Nous nous sommes intéressés principalement à l'étude des isothermes d'adsorption et de désorption de la vapeur d'eau dont les mesures désorption sont réalisées en utilisant le dispositif "Belsorp Aqua3" (Figure II.9) dont le protocole est décrit ci-dessous. Les échantillons ont été préalablement séchés en étuve à 40 °C durant 24 h puis ont été placés dans des tubes porte-échantillons pour être dégazés sous vide afin de finaliser leur séchage. L'ensemble a été pesé pour déterminer les masses sèches. Le dispositif est ensuite immergé dans un bain thermostat contrôlé en température. La méthode utilisée est manométrique, basée sur le calcul de la quantité d'eau adsorbée à partir de l'acquisition de la pression de vapeur et de l'utilisation de la loi des gaz parfaits.

Les isothermes d'adsorption et désorption sont représentés dans le graphe ci-dessous :

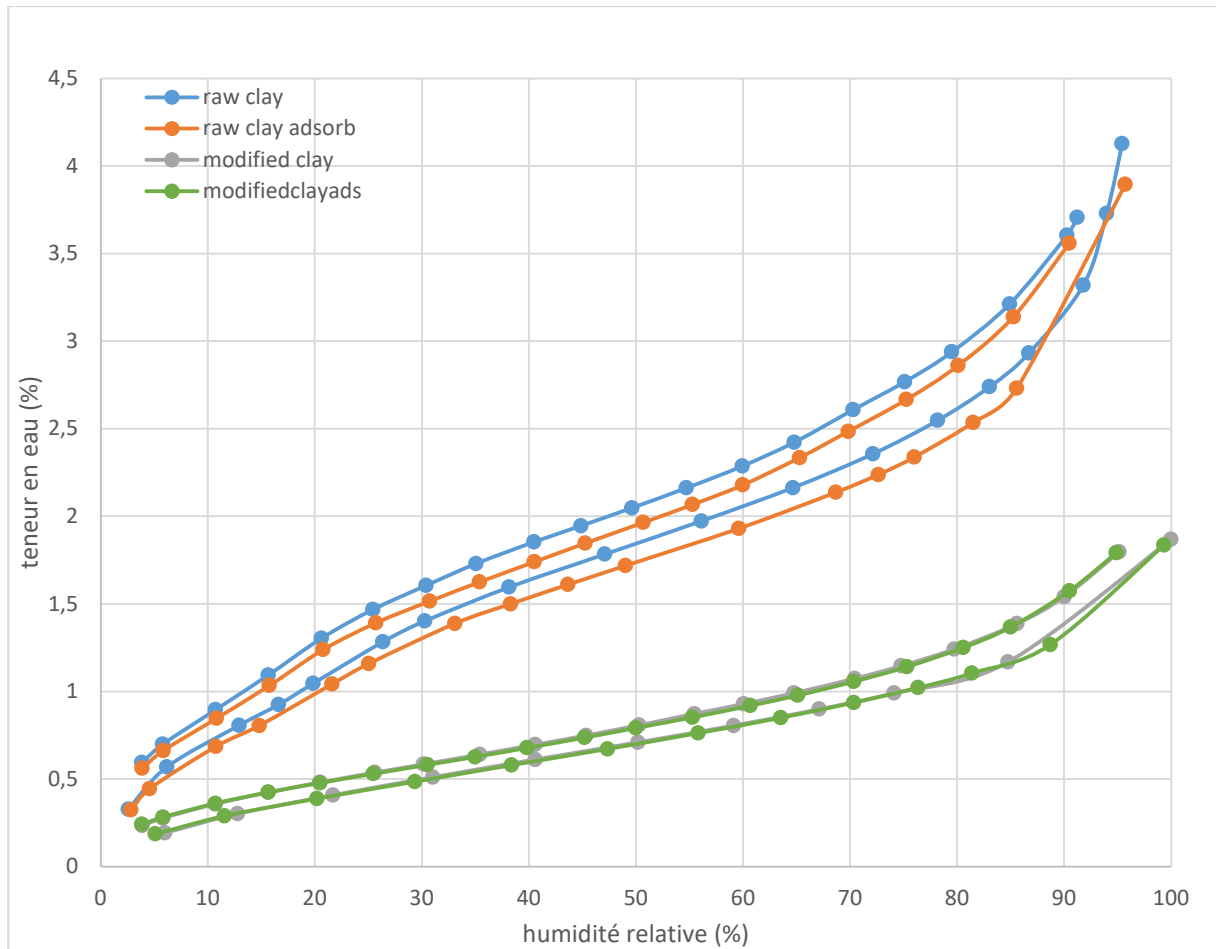


Figure II.9 : Isothermes hygroscopique de l'argile naturelle et modifiée

La teneur en eau à saturation pour l'argile brute avant et après adsorption est d'environ 4%. Ceci démontre de faibles adsorption et condensation capillaire, caractérisé principalement par une diffusion moléculaire libre.

Selon la classification de l'IUPAC (annexe 1), cette courbe est une isotherme de type II.

Les autres argiles modifiées sont caractérisées par une teneur en eau à saturation encore plus faible, ce qui démontre leur très faible hygroscopicité. Leurs courbes isothermes sont de type II, ce qui ressemble à la microstructure des matériaux précédents [62–63], mais avec une quantité d'eau adsorbée encore plus faible.

Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions matériau poreux/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe. Ceci laisse prédire que le CTAB a rempli les sites disponibles à la surface de l'argile ce qui a rendu le matériau hydrophobe. La liaison entre la Rhodamine et le CTAB laisse prévoir une liaison chimique (covalente).

Les différentes argiles montrent une hystérésis de teneur en eau entre leur courbe d'adsorption et de désorption. En comparant avec les courbes classifiées de l'IUPAC (annexe2) basé sur une classification antérieure de De Boer [64], on peut les classer donc dans la catégorie H4.

La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

La surface spécifique est définie par :

$$S = w/e$$

w : est la teneur en eau volumique (m^3/g)

e : est l'épaisseur de la couche adsorbée (m)

Les valeurs de la surface spécifique sont en accord avec les courbes isothermes obtenues. En effet, plus la surface spécifique augmente, plus la teneur en eau est importante. Dans notre cas, l'argile brute a une surface spécifique de $10,77 m^2/g$ alors que celle de l'argile modifiée est de $2,11 m^2/g$.

II.5. Dosage de la Rhodamine B

II.5.1. Méthode et analyse

La rhodamine B utilisée dans nos expériences est achetée chez Merck Millipore Corporation, Allemagne, l'absorbance maximale est de 554 nm.

Les études d'adsorption en mode discontinu ont été réalisées pour étudier l'effet de paramètres tels que la concentration initiale, le temps de contact, la température et le pH de la solution pour l'élimination du colorant RB.

Des expériences d'adsorption par lots ont été effectuées en ajoutant des quantités d'adsorbant dans des Erlenmeyers de 250 ml contenant 50 ml de différentes concentrations de solution de rhodamine B. Les Erlenmeyers ont été agités à l'aide des agitateurs magnétiques à 500 tr/min [65,66].

La solution a été séparée et centrifugée à 3000 rpm pendant 15 min, la concentration de rhodamine B dans le surnageant a été déterminée à une longueur d'onde d'adsorption

maximale (λ_{max}) à 554 nm par spectrophotomètre visible (spectrophotomètre Jasco V-670) (figure II.15).

La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e et le pourcentage d'élimination ont été calculés par les équations suivantes:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m$$

$$\% \text{ d'élimination} = ((C_0 - C_e)/C_0) \times 100$$

Avec:

- C_0 : Concentration initiale du colorant (mg/L)
- C_e : Concentration du colorant à l'équilibre (mg/L)
- V : Volume de la solution (L)
- m : Masse de l'adsorbant (g)

Chapitre III : Elimination de la rhodamine B par adsorption

Dans ce chapitre, une étude de processus d'adsorption du colorant RB d'une solution aqueuse est réalisée sur la perlite expansée, l'argile naturelle et l'argile modifiée. Une série d'expériences a été effectuée afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption, tels que le pH, la température, le temps de contact et la concentration initiale du colorant.

Les isothermes d'adsorption selon les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été étudiées. L'étude cinétique du pseudo-premier ordre, second ordre et diffusion intra-particule a été réalisée. Par ailleurs, une étude thermodynamique a été faite pour déterminer le processus d'adsorption.

III.1. Elimination du colorant rhodamine B par adsorption

III.1.1. Paramètres étudiés

III.1.1.1. Influence de temps de contact

La détermination du temps de contact correspondant à l'équilibre d'adsorption, a permis de déterminer le pourcentage d'élimination de l'adsorbat par rapport au temps.

La connaissance de temps de contact est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification de plusieurs paramètres d'adsorption.

III.1.1.2. Influence du pH de la solution

Le changement de pH affecte le processus d'adsorption par la dissociation de groupes fonctionnels sur le site actif de l'adsorbant. Ceci conduit par la suite à un changement de la cinétique de réaction et des caractéristiques d'équilibre du processus d'adsorption [67]. L'étude de l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant sur les adsorbants étudiés a été réalisée sur des solutions à différents pH entre 2 et 12. Dans des erlenmeyers contenant 200 mg/L de la solution colorée, une masse précise de l'adsorbant est ajoutée. Chaque solution a été amenée au pH désiré au moyen de solutions de l'acide chlorhydrique HCl (0,1 N) et de la soude NaOH (0,1 N). La mesure du pH a été faite à l'aide d'un pH-mètre de la marque Mettler TOLEDO. Le mélange est agité pendant 60 min. Des prélèvements sont effectués puis analysés par le spectrophotomètre UV-Visible Jasco V-670.

III.1.1.3. Influence de la température

La quantité adsorbée du colorant dépend de la température selon le type d'interaction mis en jeu. Des essais d'adsorption à différentes températures des solutions de 20 °C à 60 °C pour la perlite expansée et de 25 °C à 55 °C pour l'argile avec un pas de 10°C ont été réalisés pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption.

Pour la perlite expansée, une masse de 0.5 g de l'adsorbant est mise en contact avec 50 ml de solution colorée à une concentration de 10 mg/L.

Pour l'argile naturelle et l'argile modifiée, une masse de 0.01 g de l'adsorbant est mise en contact avec 50 ml de solution colorée à une concentration de 20 mg/L.

Le mélange est agité pendant 270 min. après chaque demi-heur des solutions sont prélevés puis séparées par filtration et ensuite analysées à l'aide de spectrophotomètre UV-Visible Jasco V-670 pour mesurer la concentration du colorant présent dans les filtrats obtenus.

III.1.1.4. Influence de la concentration initiale du colorant

Dans des erlenmeyers contenant des solutions aqueuses du colorant rhodamine B, des masses croissantes des adsorbants étudiés tels que la perlite expansée, l'argile naturelle et l'argile modifiée avec des concentrations pour chaque adsorbant introduit, allant de 5 g/L à 30 g/L. En suite, le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant une heure. En fin, la concentration résiduelle du colorant est déterminée en fonction de la concentration de l'adsorbant ajouté.

III.1.1.5. Isothermes d'adsorption appliquées

A. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir suppose une adsorption monocouche sur une surface uniforme avec un nombre fini de sites d'adsorption. Une fois le site rempli, aucune autre adsorption ne peut avoir lieu sur ce site. Par ailleurs, la surface atteindra éventuellement un point de saturation où l'adsorption maximale de la surface sera atteinte [72].

Le modèle de Langmuir est exprimé par l'équation suivante [73] :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{KQ_m C_e}$$

Avec :

Q_m : Quantité maximale de l'adsorption (mg/g)

K : Constante d'équilibre d'adsorption (L/mg)

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

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

B. Isotherme d'adsorption de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich est une relation empirique entre la concentration d'un soluté à la surface d'un adsorbant et la concentration du soluté dans le liquide avec lequel il

est en contact. En 1909, Herbert Freundlich a donné une expression représentant la variation d'isotherme d'adsorption d'une quantité de gaz adsorbée par la masse unitaire d'adsorbant solide avec pression [68]. Cette équation est connue sous le nom d'isotherme d'adsorption de Freundlich ou d'équation d'adsorption de Freundlich. Comme cette relation est entièrement empirique, dans le cas où le comportement d'adsorption peut être correctement ajusté par des isothermes avec une base théorique, il est habituellement approprié d'utiliser de tels isothermes.

L'équation de Freundlich est donnée par la relation suivante :

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Où :

K_f et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

C. Isotherme d'adsorption de Temkin

L'isotherme de Temkin (ou Slygin-Frumkin) prend en compte les interactions adsorbant-adsorbant indirectes sur les isothermes d'adsorption. Temkin a noté expérimentalement que les chaleurs d'adsorption diminueraient plus souvent avec l'augmentation de la couverture.

Le modèle de Temkin est représenté par l'équation suivante [69] :

$$Q_e = B_t \ln K_t + B_t \ln C_e$$

Avec:

B_t : Constante d'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (KJ/mol)

K_t : Constante d'isotherme de Temkin (L/g)

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

III.2. Adsorption de rhodamine B sur la perlite expansée

La présente étude vise à étudier une méthode pratique et économique d'élimination de RB de l'eau par adsorption à faible coût et un adsorbant abondant, afin de comprendre la cinétique d'adsorption, de décrire la vitesse et le mécanisme d'adsorption, de déterminer les facteurs contrôlant le taux d'adsorption et calculant l'énergie d'activation du système. Les effets du pH de la solution, de la concentration initiale, du temps de contact et de la température de la solution sur le taux d'adsorption RB ont été évalués.

III.2.1. Influence du temps de contact

La figure III.1 montre le pourcentage d'adsorption de rhodamine B en fonction du temps de contact.

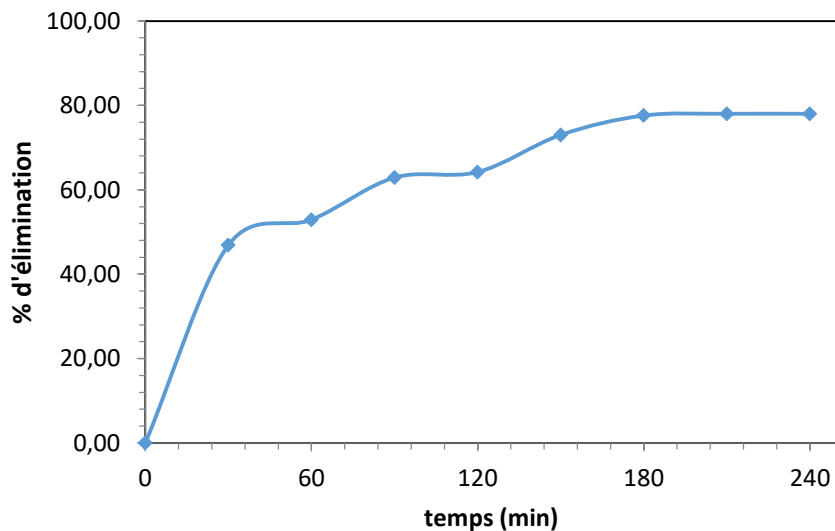


Figure III.1: Effet du temps de contact sur l'adsorption de RB sur PE (pH= ; C= 10 mg/L).

Comme on le voit sur cette figure, l'adsorption de ce colorant augmente avec le temps de contact et atteint une valeur maximale (82%). Plus le temps de contact augmente plus le pourcentage d'adsorption augmente aussi jusqu'à atteindre son maximum à 180 min, cette valeur a été sélectionnée comme temps de contact optimal.

La concentration de la solution utilisée pour cette expérience est de C= 10 mg/L, et la quantité de l'adsorbant 0,5 g / 50 mL.

III.2.2. Influence du pH

L'effet du pH initial sur l'adsorption de rhodamine B par la perlite expansée a été étudié en faisant varier le pH de la solution de colorant de 2 à 12 pour une concentration initiale de 10 mg/L (figure III.2).

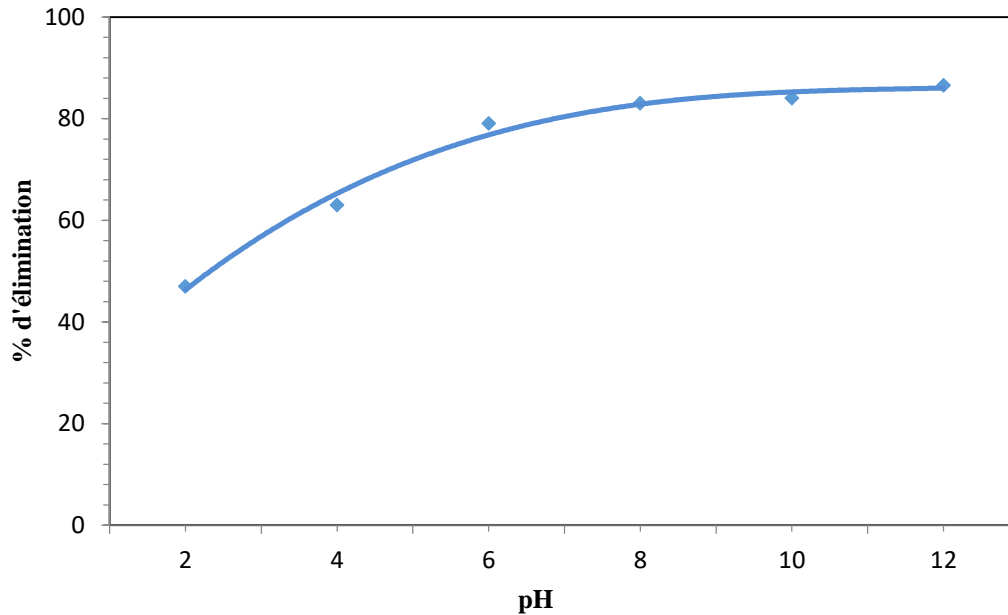


Figure III.2: Effet du pH sur l'élimination de rhodamine B (C=10 mg/L).

Il ressort de la figure que la capacité de sorption de PE augmente de 47 % à 86,5 % avec l'augmentation de pH de la solution.

III.2.3. Influence de la température

Une étude sur l'influence de la température sur le processus d'adsorption donne des informations précieuses sur le changement d'enthalpie pendant l'adsorption. L'effet de la température sur la vitesse d'adsorption a été étudié en effectuant une série d'expériences à 20, 30, 40, 50 et 60 °C.

L'augmentation de la sorption du colorant à l'équilibre avec la température indique que l'élimination du colorant par adsorption sur PE est favorisée à une température élevée [70], cela est dû à l'augmentation de la mobilité du colorant avec la température, ce qui confirme la nature endothermique du processus d'adsorption de RB sur la perlite expansée.

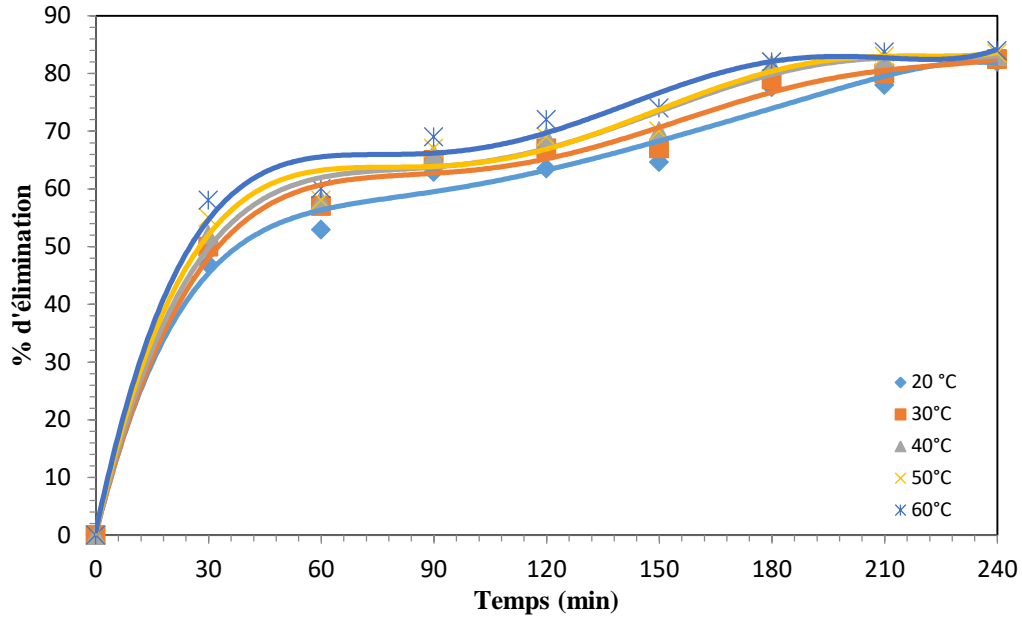


Figure III.3: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RB sur PE.

Un nombre croissant de molécules peut également acquérir une énergie suffisante pour subir une interaction avec des sites actifs à la surface. De plus, l'augmentation de la température peut produire un effet de gonflement au sein de la structure interne du PE, ce qui permet de pénétrer d'avantage [71].

III.2.4. Influence de la concentration initiale de colorant

L'effet de la concentration initiale sur l'élimination du RB par l'adsorbant étudié est montré sur la figure III.4.

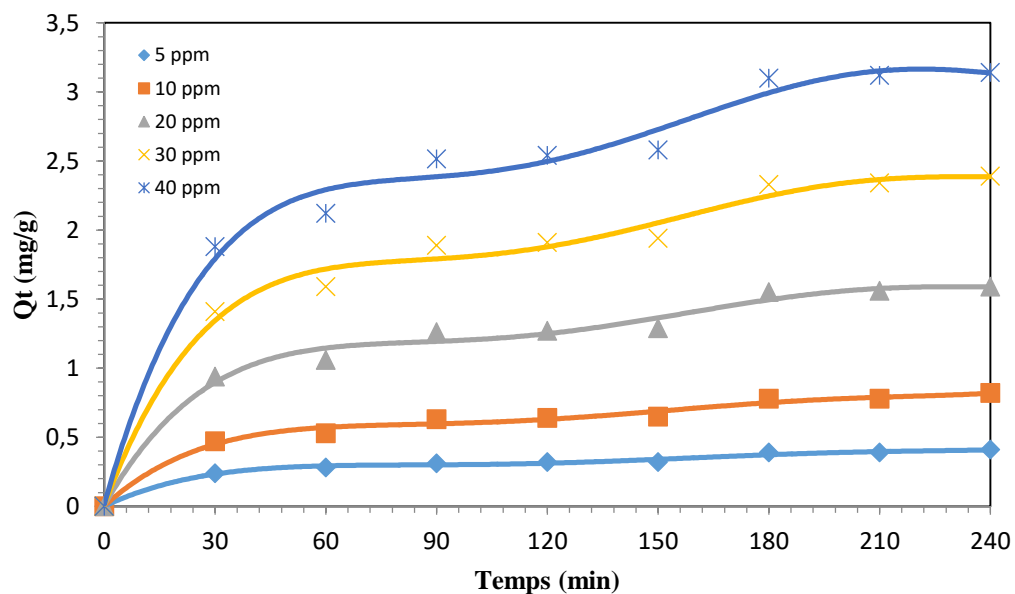


Figure III.4: Effet de la concentration sur l'élimination de RB sur PE

On remarque que la capacité d'adsorption du colorant par l'adsorbant étudié augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant RB jusqu'à une valeur constante.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant RB est due à une augmentation du nombre de molécules de colorant RB disponibles pour les sites de liaison de l'adsorbant. A une concentration plus élevée de colorant RB, les sites actifs deviennent saturés et la capacité d'adsorption atteint une valeur constante.

III.2.5. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption présente la quantité adsorbée en fonction de la concentration de la solution aqueuse colorée à l'équilibre à une température donnée. Tout d'abord, les modèles des isothermes d'adsorption sont généralement utilisés pour décrire les interactions entre l'adsorbé et l'adsorbant lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre. Deuxièmement, ils permettent d'extraire les paramètres importants pour la conception des systèmes de l'adsorption. Pour notre étude, les données d'adsorption ont été analysées par trois modèles d'isothermes, Langmuir, Freundlich et Temkin.

A. Isotherme d'adsorption de Langmuir

L'isotherme de Langmuir pour l'adsorption de rhodamine B sur la perlite expansée est présenté par la figure III.5, les constantes peuvent être déterminées à partir du tracé linéaire C_e/Q_e par rapport à C_e , qui a une pente de $1/Q_m$ et de l'intersection de $1/K_L Q_m$ (Figure III.5).

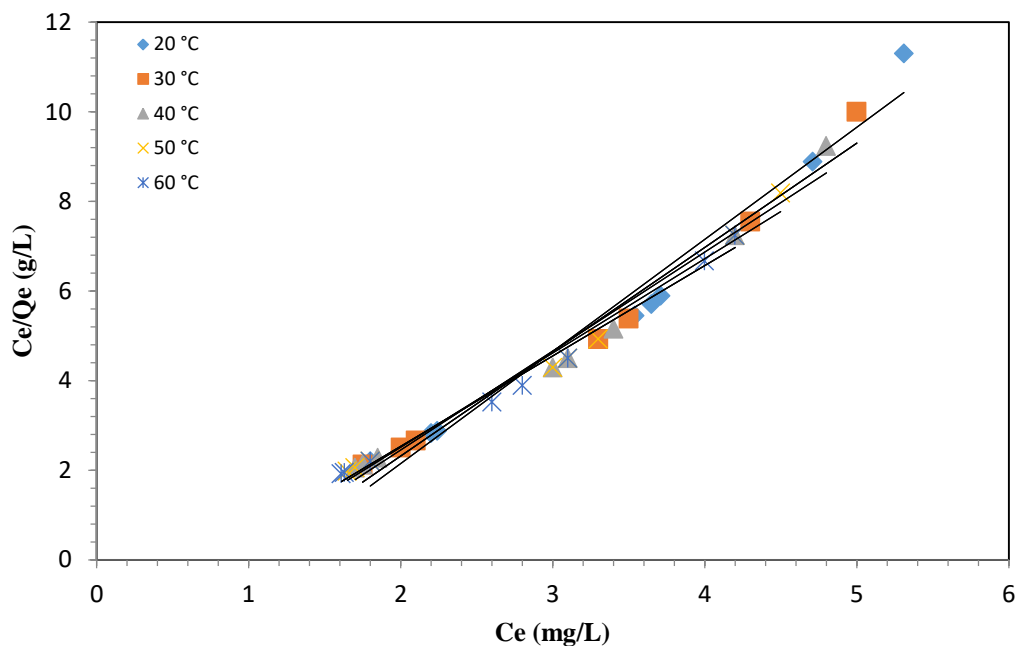


Figure III.5: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RB sur PE

A partir des valeurs du coefficient de corrélation (R^2) qui sont considérées comme une mesure de la qualité des données expérimentales du modèle de l'isotherme (Tableau III.1), l'équation de Langmuir représente le processus d'adsorption de rhodamine B sur la perlite expansée aux différentes températures de la solution. Ainsi, les valeurs de R^2 qui se situaient entre 0.97 et 0.989, indiquent un bon ajustement mathématique. D'un côté, on peut prédire à partir du Tableau III.1 que le processus d'adsorption du RB par la perlite expansée est endothermique. En effet, la capacité de sorption monocouche de RB (Q_m) augmente avec l'augmentation de la température de la solution.

La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être mise en évidence par la constante sans dimension appelée paramètre d'équilibre ou facteur de séparation R_L .

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$

Avec :

K_L : Constante de Langmuir

C_0 : Concentration initiale du colorant

Les valeurs R_L indiquent que le type d'isotherme est irréversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linéaire ($R_L = 1$) ou défavorable ($R_L > 1$) [74].

Dans cette étude, toutes les valeurs de R_L obtenues étaient équivalentes (~ 1) comme l'indique le Tableau III.1. Ces valeurs appuient l'observation précédente où l'isotherme de Langmuir était linéaire pour l'adsorption de RB pour toutes les températures étudiées.

Tableau III.1: Constantes de l'isotherme de Langmuir de l'adsorption de RB sur PE.

T (°C)	Constants de l'isotherme de Langmuir			
	Q_m (mg/g)	K_L (L g ⁻¹)	R^2	R_L
20	0.399	-0.876	0.971	1.00
30	0.429	-0.993	0.972	1.01
40	0.452	-1.123	0.979	1.01
50	0.475	-1.241	0.985	1.01
60	0.495	-1.344	0.98	1.01

B. Isotherme d'adsorption de Freundlich

Les valeurs expérimentales d'adsorption de rhodamine B obtenues ont également été analysées en utilisant l'équation de Freundlich. Le modèle de Freundlich est valable pour l'adsorption multicouche sur une surface adsorbant hétérogène avec une distribution non uniforme de la chaleur d'adsorption. L'isotherme de Freundlich peut être exprimée par l'équation suivante [75].

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Où :

K_f et n : Constantes caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un soluté donné

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

Les constantes de Freundlich K_F et n sont obtenues à partir de la courbe du $\log Q_e$ par rapport au $\log C_e$ qui devrait donner une droite avec une pente de $1/n$ et une intersection de $\log K_F$. D'après la figure III.6, une relation linéaire a été observée entre les paramètres tracés à différentes températures.

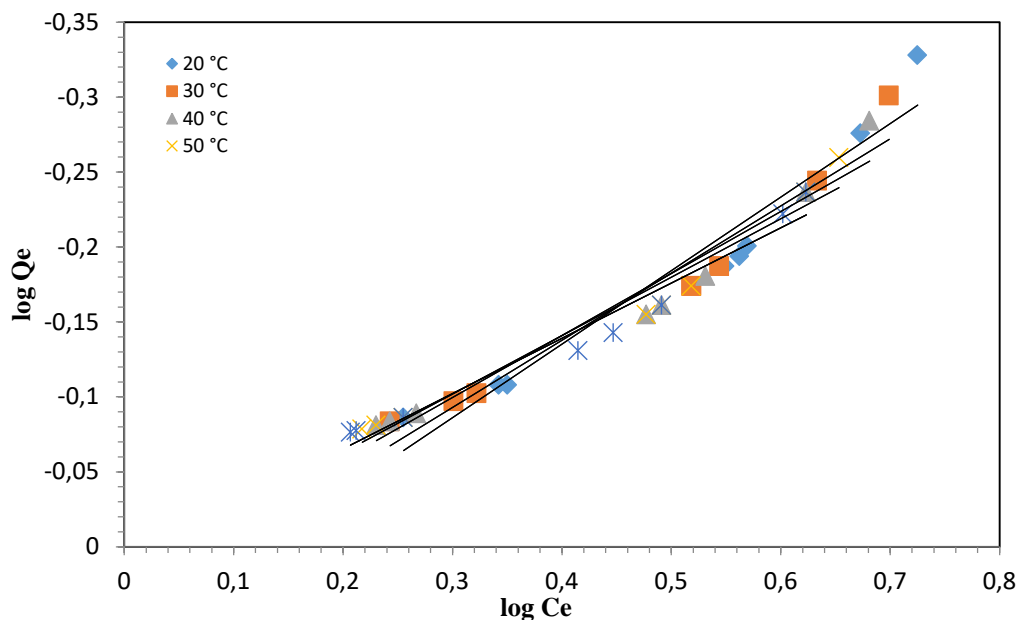


Figure III.6: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RB sur PE

Les constants de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de RB sur PE sont regroupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Constantes de l'isotherme de Freundlich de l'adsorption de RB sur PE.

T (°C)	Constants de l'isotherme de Freundlich		
	K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	N	R ²
20	1.0628	-2.039	0.9439
30	1.0424	-2.23	0.9520
40	1.0249	-2.416	0.9551
50	1.0149	-2.567	0.9631
60	1.0084	-2.71	0.9657

C. Isotherme d'adsorption de Temkin

Le modèle de Temkin suppose que l'énergie d'adsorption diminue linéairement avec la couverture de surface due aux interactions adsorbant-adsorbat. La forme linéaire du modèle isotherme de Temkin [76] est présentée par l'équation suivante :

$$Q_e = B_t \ln K_t + B_t \ln C_e$$

Avec:

B_t : Constante d'isotherme de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (KJ/mol)

K_t : Constante d'isotherme de Temkin (L/g)

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration d'équilibre (mg/L)

Ces constantes ont été obtenues à partir du tracé de Q_e par rapport à $\ln(C_e)$ (Figure III.7).

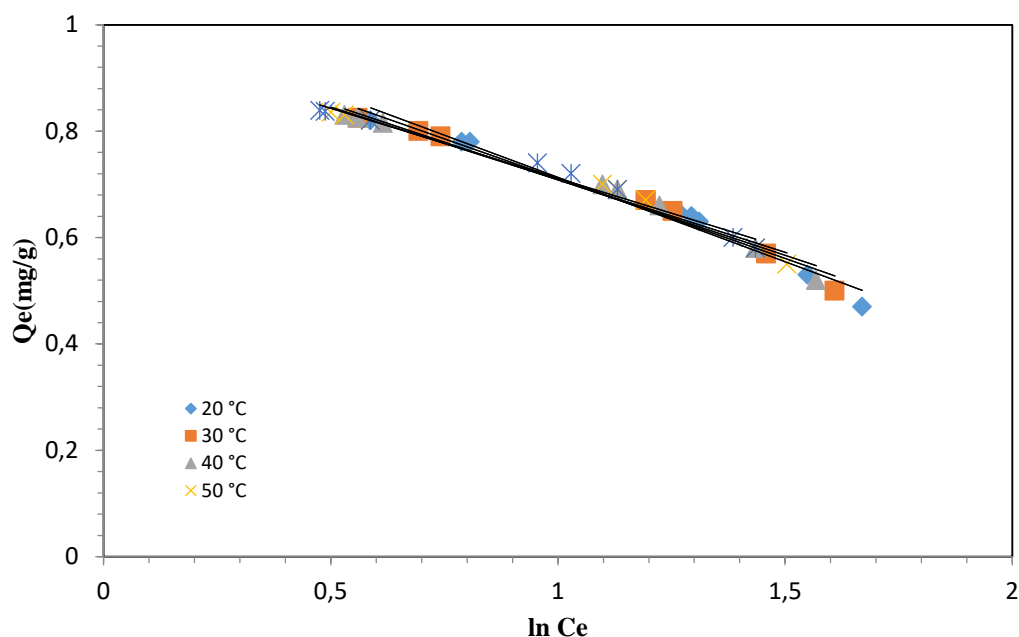


Figure III.7: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de RB sur PE

Les valeurs de B_t et de K_t sont énumérées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Constantes de l'isotherme de Temkin de l'adsorption de RB sur PE.

T (°C)	Constantes de l'isotherme de Temkin		
	K_t (L·g ⁻¹)	B_t (KJ/mol)	R^2
20	0.0388	-0.3172	0.9751
30	0.0343	-0.2996	0.979
40	0.0300	-0.2834	0.9795
50	0.0273	-0.2725	0.9825
60	0.0245	-0.262	0.982

III.2.6. Cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques simplifiés ont été adoptés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption.

A. Modèle du pseudo-premier ordre.

Tout d'abord, la cinétique d'adsorption a été analysée par l'équation de pseudo-premier ordre donnée par Lagergren [77]:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

Avec :

Q_e et Q_t : Les quantités de rhodamine B adsorbées (mg/g) à l'équilibre et à l'instant t (h), respectivement

K_1 : Vitesse d'adsorption constante ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$).

Les valeurs de k_1 à 20 °C ont été calculées à partir des graphiques de $\log(Q_e - Q_t)$ et de t (figure II.8) pour différentes concentrations initiales de RB. Les valeurs de R^2 obtenues étaient relativement faibles et les valeurs de q_e expérimentales n'étaient pas en accord avec les valeurs calculées obtenues à partir des courbes linéaires (Tableau III.4).

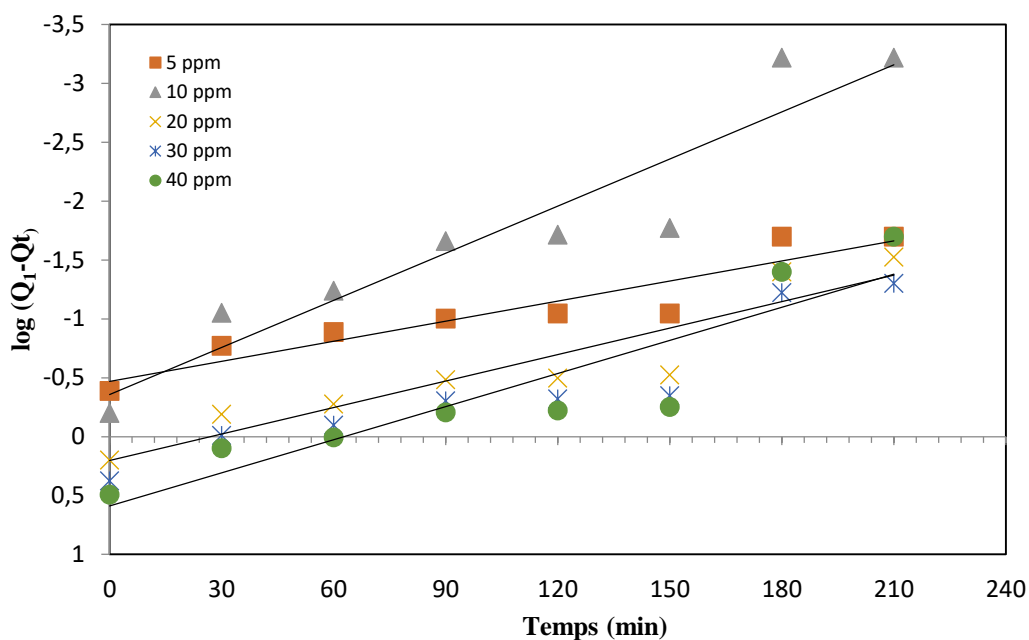


Figure III.8: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RB sur PE

B. Modèle du pseudo-second ordre.

L'équation de pseudo-second ordre basée sur l'adsorption à l'équilibre [78] est exprimée comme suit:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$$

Avec K_2 ($g\ mg^{-1}\ h^{-1}$) est la constante de vitesse d'adsorption de second ordre. Le tracé linéaire de t/q_t par rapport à t à 20 °C, comme le montre la figure III.9, a donné des valeurs de R^2 supérieures à 0.978 pour toutes les concentrations de RB. Il a également montré un bon

accord entre les valeurs q_e expérimentales et calculées (Tableau III.4), indiquant l'applicabilité de ce modèle pour décrire le processus d'adsorption de RB sur PE.

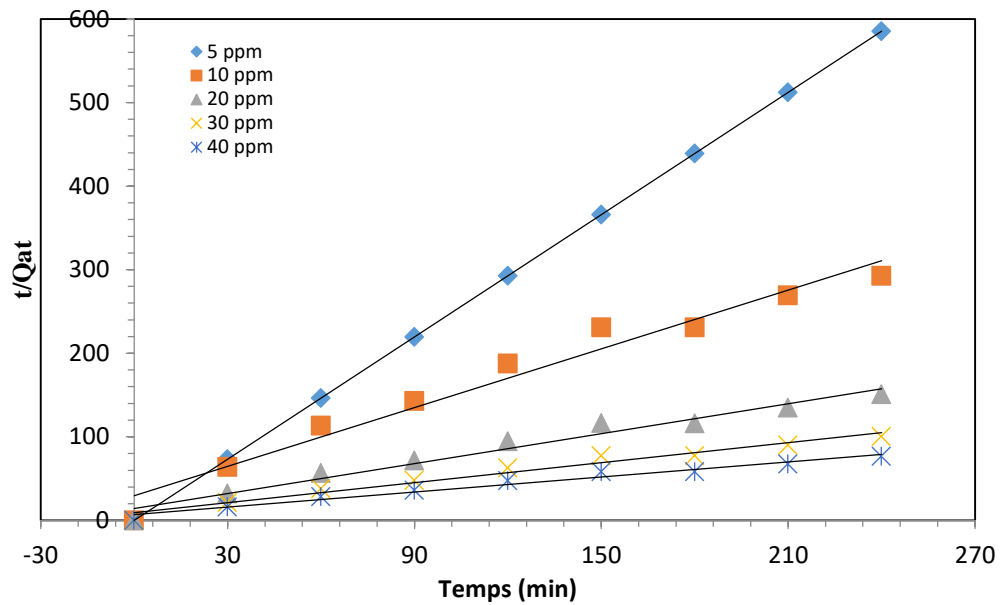


Figure III.9: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de RB sur PE

C. Modèle de diffusion intra-particule

Un modèle de diffusion intra-particulaire basé sur la théorie proposée par Weber et Morris [79] a été testé pour identifier le mécanisme de diffusion. Selon cette théorie:

$$Q_t = K_p t^{1/2} + C$$

Où C est la valeur de l'ordonnée à l'origine et K_p est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mol min}^{-1/2} \text{g}^{-1}$), est obtenue à partir de la pente de la droite de Q_t par rapport à $t^{1/2}$.

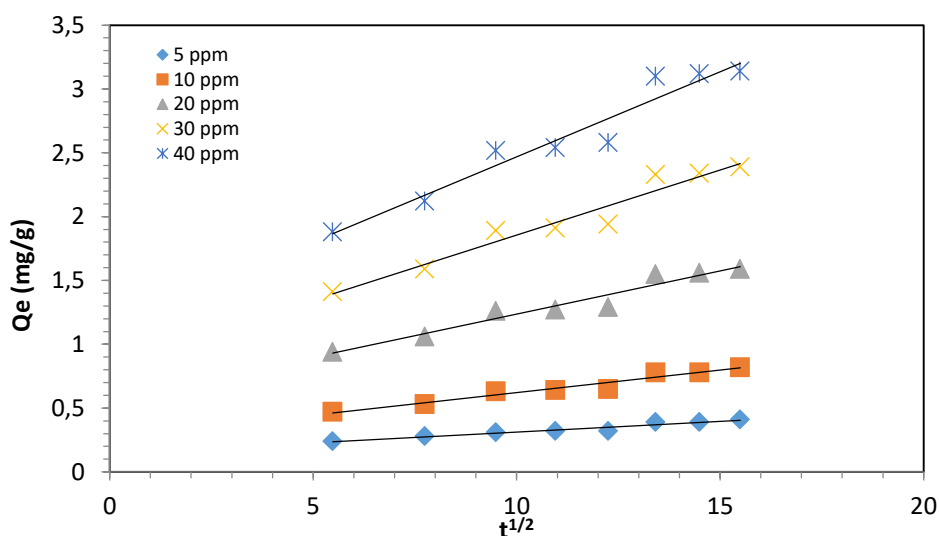


Figure III.10 : Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de RB sur PE

Les valeurs des quantités adsorbées Q_e , les constantes de pseudo-premier et second ordre, et les coefficients de détermination R^2 utilisés sont donnés sur le tableau III.4.

Tableau III.4: Constantes de la cinétique de l'adsorption de la RB sur PE

C_0 (mg/L)	Q_{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre		
		Q_e	K_1	R^2
5	0.410	0.626	0.013	0.884
10	0.820	0.699	0.031	0.900
20	1.590	1.223	0.017	0.871
30	2.390	1.451	1.451	0.873
40	3.140	1.803	0.022	0.834
C_0 (mg/L)	Q_{exp} (mg/g)	Pseudo-second ordre		
		Q_e	K_2	R^2
5	0.410	0.410	$-9.91 \cdot 10^3$	1.000
10	0.820	0.937	$24 \cdot 10^3$	0.974
20	1.590	1.839	$13 \cdot 10^3$	0.977
30	2.390	2.747	$8.76 \cdot 10^{-3}$	0.977
40	3.140	3.620	$6.87 \cdot 10^{-3}$	0.978
C_0 (mg/L)	Q_{exp} (mg/g)	Diffusion Intra-particule		
		C	K_i	R^2
5	0.410	0.146	0.017	0.939
10	0.820	0.268	0.035	0.952
20	1.590	0.559	0.068	0.945
30	2.390	0.837	0.102	0.946
40	3.140	1.136	0.133	0.941

III.2.7. Études thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°), et le changement d'entropie (ΔS°) ont été calculés à partir de ce qui suit:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$$

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

Avec :

R : Constante de gaz idéale (8.314 J.mol⁻¹.K⁻¹) ;

T : Température absolue (Kelvin) ;

K_d : Coefficient de distribution pour l'adsorption.

L'équation ci-dessus est connue sous le nom d'équation de Van't Hoff et elle exprime une relation entre la constante d'équilibre et la température. Les diagrammes de ln K_d versus 1/T (K⁻¹) devraient être une ligne droite comme le montre la figure III.11.

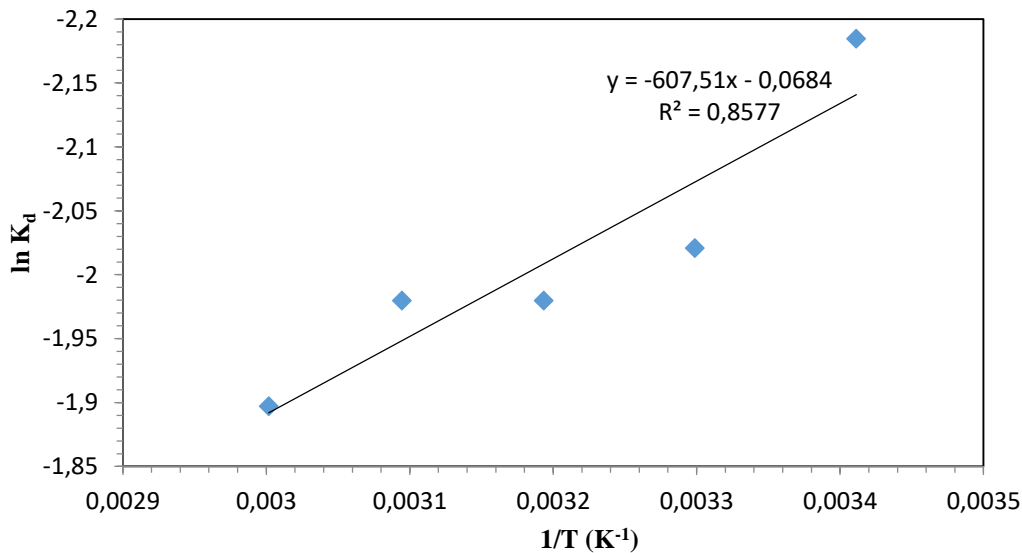


Figure III.11: Tracé de ln K_d versus 1/T pour le changement d'enthalpie du processus d'adsorption

Les valeurs de ΔH° et ΔS° ont été calculées à partir de la pente et de l'intersection du tracé de Van't Hoff, respectivement. Les paramètres thermodynamiques associés à l'adsorption de RB sur PE sont listés dans le tableau III.5. Les valeurs positives de ΔG° suggèrent que la réaction d'adsorption nécessite de l'énergie pour être réalisée [80].

Selon l'équation de Van't Hoff, l'enthalpie standard et les valeurs d'entropie dans la gamme de 20-60 °C ont été déterminées et sont comme 5,051 kJ mol⁻¹ et -0,0056 KJ mol⁻¹ K⁻¹, respectivement. La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique du processus d'adsorption. La valeur négative de ΔS° (-0,0056 KJ.mol⁻¹.K⁻¹) est due à la diminution du degré de liberté des espèces adsorbées [81], la capacité d'adsorption maximale augmentait

avec l'augmentation de la température de la solution de 20 à 60 °C. Cela a confirmé davantage la nature endothermique du processus d'adsorption.

Tableau III.5 : Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de RB sur PE

Température (K)	ΔG (KJ mol ⁻¹)	ΔH (KJ mol ⁻¹)	ΔS (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
293.15	6.7179	5.051	-0.00568	0.8577
303.15	6.7749			
313.15	6.8317			
323.15	6.8885			
333.15	6.9454			

En conclusion, la présente étude évalue que la perlite expansée peut être utilisée comme un adsorbant efficace pour l'élimination du RB des eaux usées. L'adsorption de RB dépend de la température de la solution, du temps de contact, de la concentration initiale et du pH de la solution. L'élimination maximale de RB est de 82 %.

Les données d'adsorption à l'équilibre sont mieux présentées par l'isotherme de Langmuir, l'indication de l'adsorption monocouche sur une surface homogène et les valeurs de q_{\max} augmentent de 0.39 à 0.49 mg/g. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre. Le processus d'élimination de RB sur PE est plus spontané à des températures plus élevées, a tendance à être endothermique.

III.3. Adsorption de rhodamine B sur l'Argile naturelle et l'argile modifiée

L'utilisation de l'argile naturelle marocaine brute et modifiée en tant qu'adsorbants pour le traitement des eaux chargées en colorant RB a été étudiée. Les effets de la concentration initiale de colorant, du temps de contact, de la température et du pH sur les paramètres cinétiques ont été évalués. Le processus d'adsorption a été suivi par la technique spectrophotométrique UV-visible. Des études thermodynamiques et isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich et Temkin ont été réalisées pour décrire ce phénomène d'adsorption et obtenir des paramètres des isothermes.

III.3.1. Influence du temps de contact

L'influence de temps de contact sur le processus d'adsorption est montrée dans les figures III.12 et III.13, on remarque que l'adsorption de ce colorant augmente avec le temps de contact jusqu'à une valeur maximale de 83.95 % pour l'argile naturelle avec une concentration de 20 mg/l et de 90.10 % pour l'argile modifiée avec la même concentration. Plus le temps de contact augmente plus le pourcentage d'adsorption augmente. Par conséquent, l'adsorption de RB atteint son maximum à 30 min. Cette valeur a été sélectionnée comme temps de contact optimal.

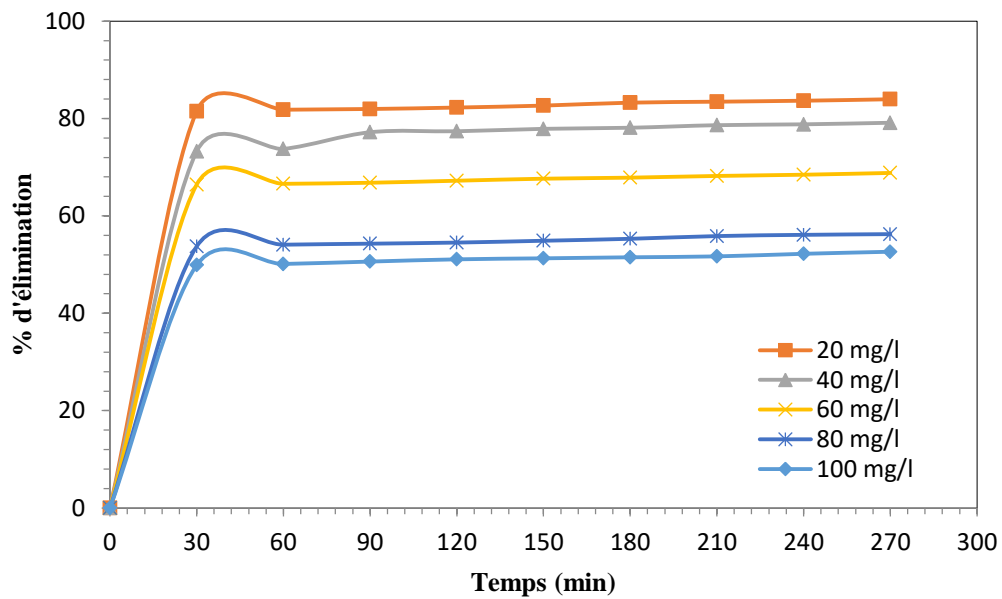


Figure III.12: Effet du temps de contact sur l'adsorption de RB sur AN (C=20 mg/l)

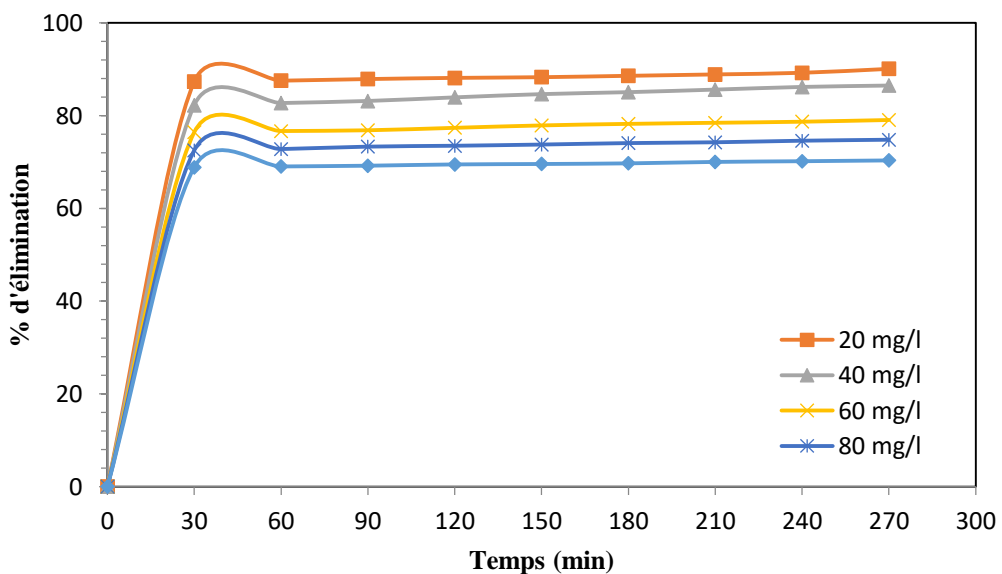


Figure III.13: Effet du temps de contact sur l'adsorption de RB sur AM (C=20 mg/l)

III.3.2. Influence du pH

L'effet du pH initial sur l'adsorption de RB par AN et AM a été étudié en faisant varier le pH de la solution de colorant de 2 à 12 pour une concentration initiale de 20 mg/L (figures III.14 et III.15).

Il ressort de la figure que le pourcentage d'élimination de RB par l'argile naturelle augmente de 81.70 % à 82.10 % avec une augmentation de pH de 2 à 12 et pour l'argile modifiée, le pourcentage de sorption passe de 87.50 à 88.20 avec l'augmentation de pH de 2 à 12.

Par conséquent, la valeur de pH = 7 a été choisie comme un pH optimal pour cette expérience.

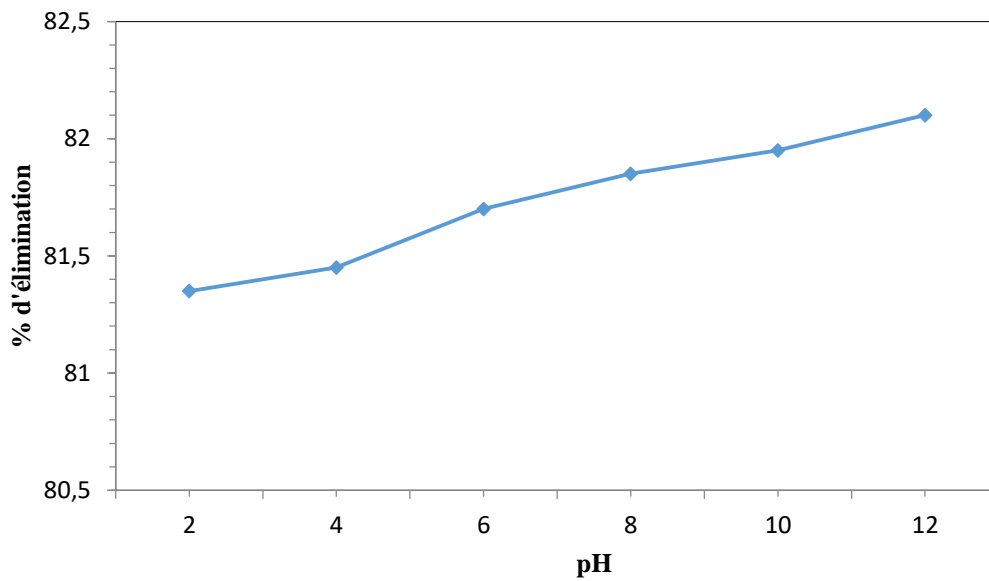


Figure III.14: Effet du pH sur l'élimination de RB sur AN (C=20 mg/l).

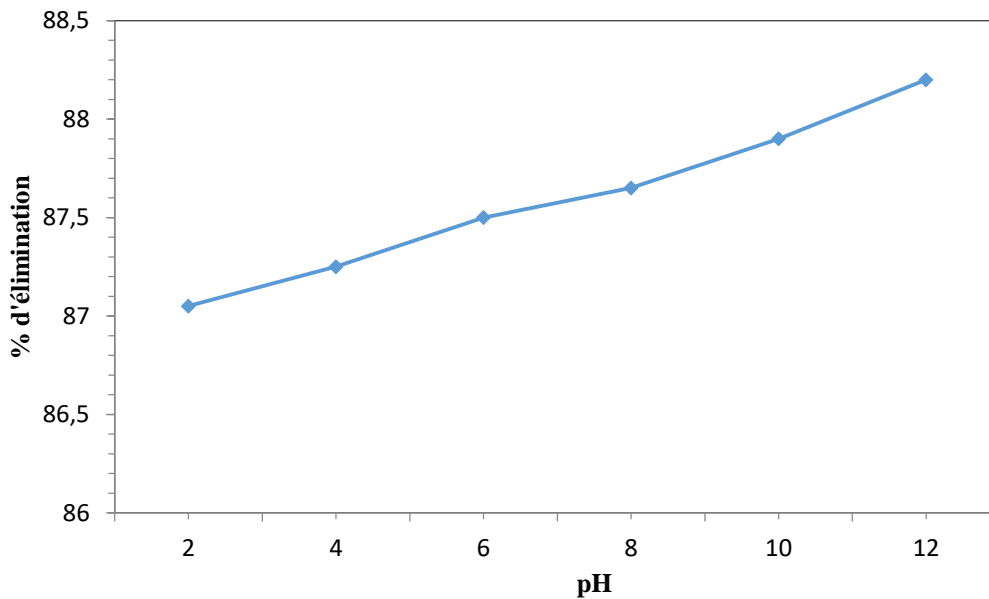


Figure III.15: Effet du pH sur l'élimination de RB sur AM (C=20 mg/l).

III.3.3. Influence de la température

Les résultats des études sur l'influence de la température sur l'adsorption de RB sont illustrés par les figures III.16 et III.17.

Les études d'adsorption en mode discontinu ont été réalisées pour évaluer l'effet de la température sur l'élimination du colorant RB. Des expériences d'adsorption par lots ont été effectuées en ajoutant 0.01 g d'argile dans 250 ml dans des Erlenmeyer contenant 50 ml de solution à des températures de 25 ° C, 35 ° C, 45 ° C et 55 ° C.

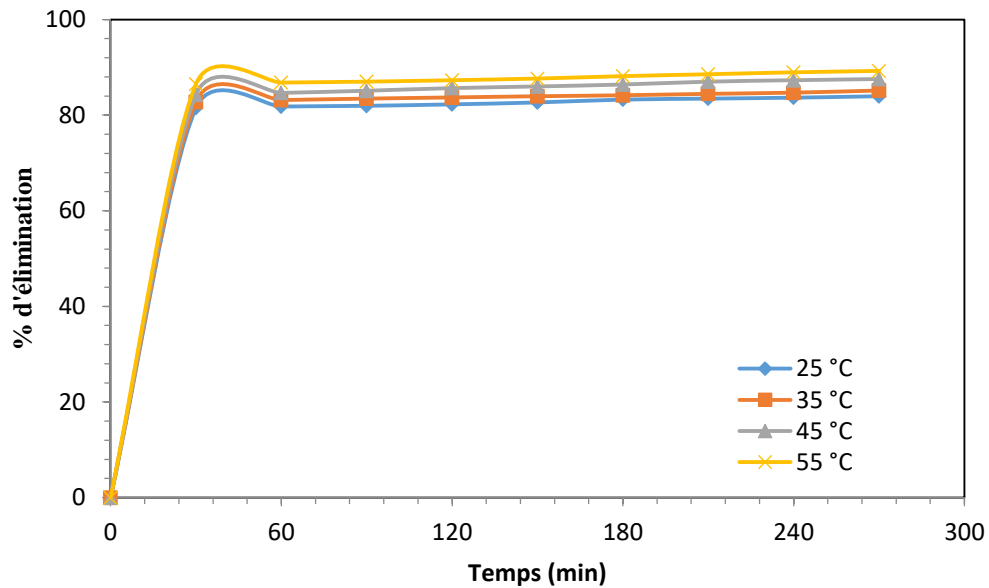


Figure III.16: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RB sur AN (pH=7 et $C_0 = 20$ mg/L).

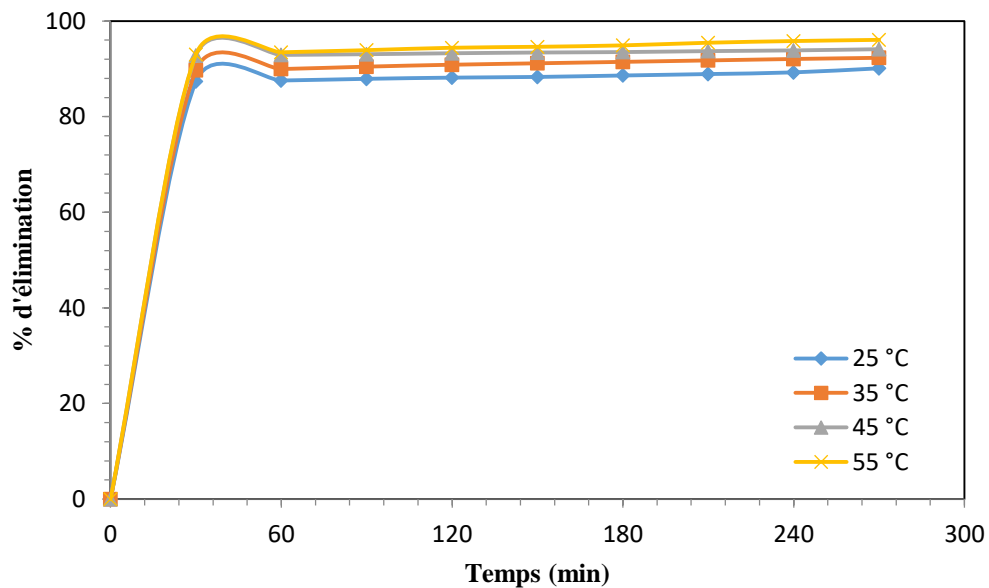


Figure III.17: Effet de la température sur la cinétique d'adsorption de RB sur AM (pH=7 et $C_0 = 20$ mg/L).

Une étude de la dépendance en température des réactions d'adsorption donne des informations précieuses sur l'enthalpie et le changement d'entropie pendant l'adsorption. Cette adsorption sur les deux argiles indique que le phénomène d'élimination de RB est de nature endothermique lorsque la température a augmenté de 25 à 55 °C, avec (pH=7 et $C_0 = 20$ mg/L). L'évolution de la sorption à l'équilibre du colorant avec la température indique que l'élimination du colorant par adsorption sur AN et AM est favorisée à haute température [82]. Cela peut être le résultat d'une mobilité plus importante du grand ion de colorant avec la température.

Un nombre croissant de molécules peut également acquérir une énergie suffisante pour subir une interaction avec des sites actifs à la surface. De plus, l'augmentation de la température peut produire un effet de gonflement dans la structure interne de l'argile, ce qui permet aux grands colorants de pénétrer davantage [83].

III.3.4. Influence de la concentration initiale du colorant

L'effet de la concentration initiale du colorant sur l'élimination du RB par les adsorbants étudiés est illustré par les figures III.17 et III.18. On peut noter que la capacité d'adsorption du colorant RB par les adsorbants étudiés augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant RB, jusqu'à atteindre une valeur fixe.

L'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la concentration initiale de colorant RB est due à une augmentation du nombre de molécules de colorant RB disponibles pour les sites de liaison des adsorbants. A concentration plus élevée de colorant RB, les sites actifs deviennent saturés et la capacité d'adsorption atteint à une valeur constante.

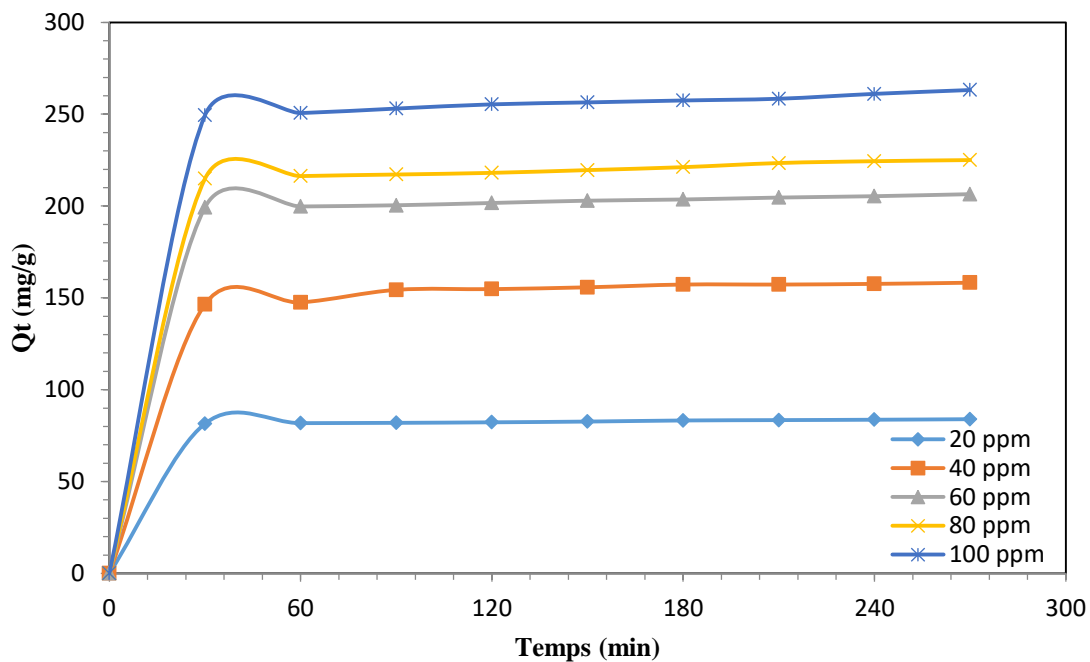


Figure III.18: Effet de la concentration de RB sur l'adsorption sur AN

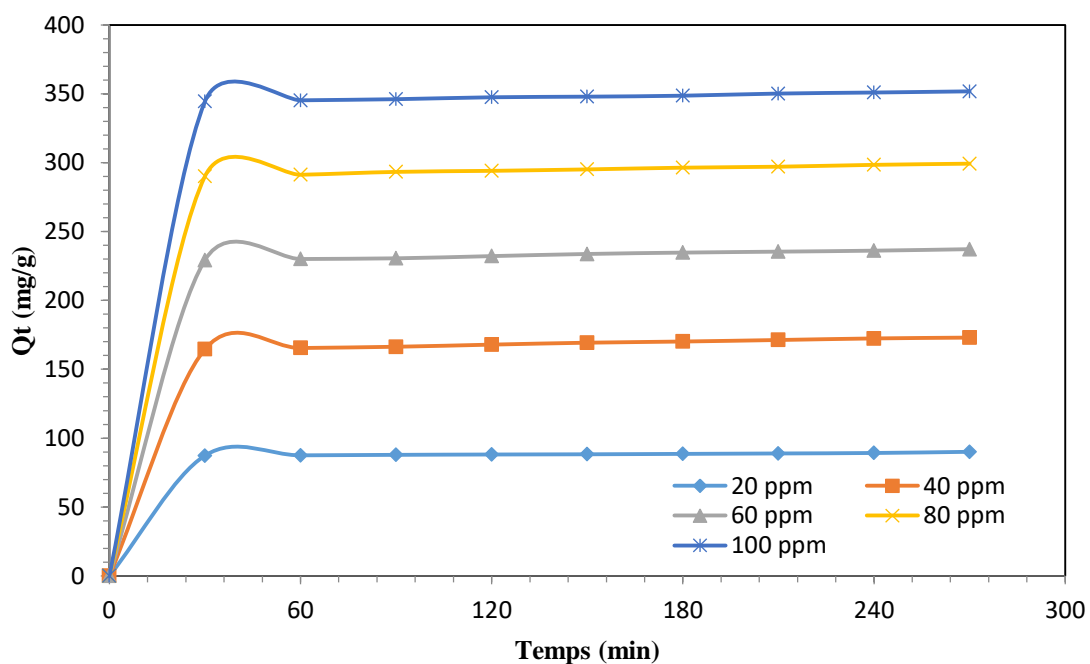


Figure III.19: Effet de la concentration de RB sur l'adsorption sur AM

III.3.5. Isothermes d'adsorption

A. Isotherme d'adsorption de Langmuir

A partir des valeurs du coefficient de corrélation (R^2) qui est considéré comme une mesure de la qualité des données expérimentales sur le modèle de l'isotherme (Tableau III.6), le processus d'adsorption de RB sur AN et AM à différentes températures est présenté par l'équation de Langmuir, la valeurs R^2 de 0.9999 pour AN et AM, indiquant un bon ajustement

mathématique. D'un autre côté, on peut prédire à partir du (Tableau III.6) que l'adsorption de RB sur les AN et AM est un processus endothermique. Lorsque la capacité de sorption monocouche de RB (Q_m) augmente au fur et à mesure que la température de la solution augmente, comme l'indique le Tableau III.6.

Dans cette étude, toutes les valeurs de R_L obtenues pour AN et AM sont comprises entre 0 et 1, comme indiqué dans (Tableau III.6). Ces valeurs confirment l'observation précédente où l'isotherme de Langmuir était favorable à l'adsorption de RB pour toutes les températures étudiées.

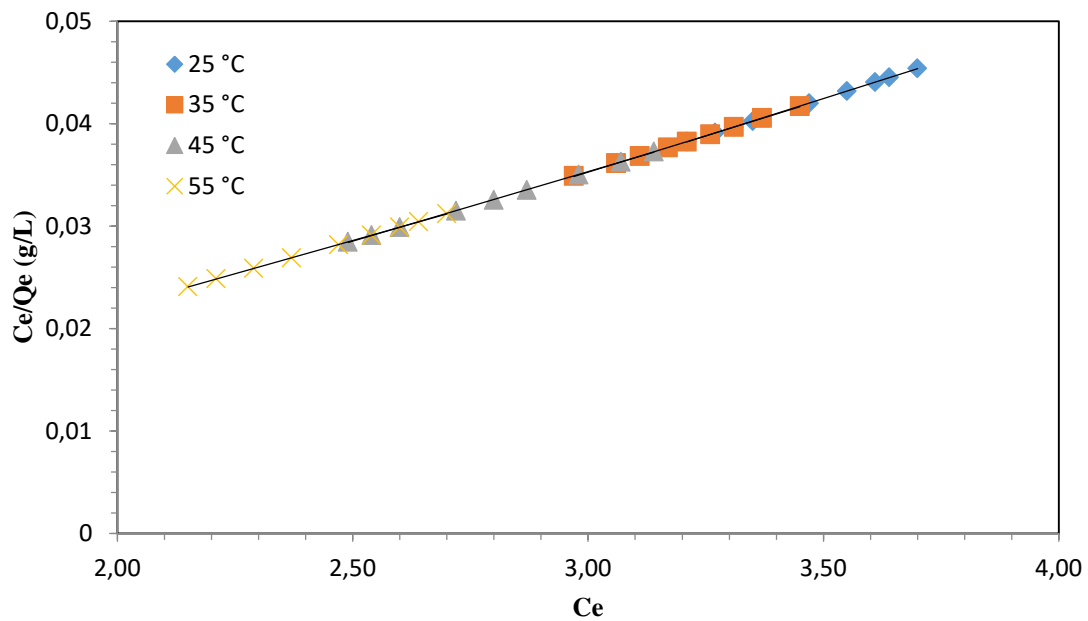


Figure III.20: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RB sur AN

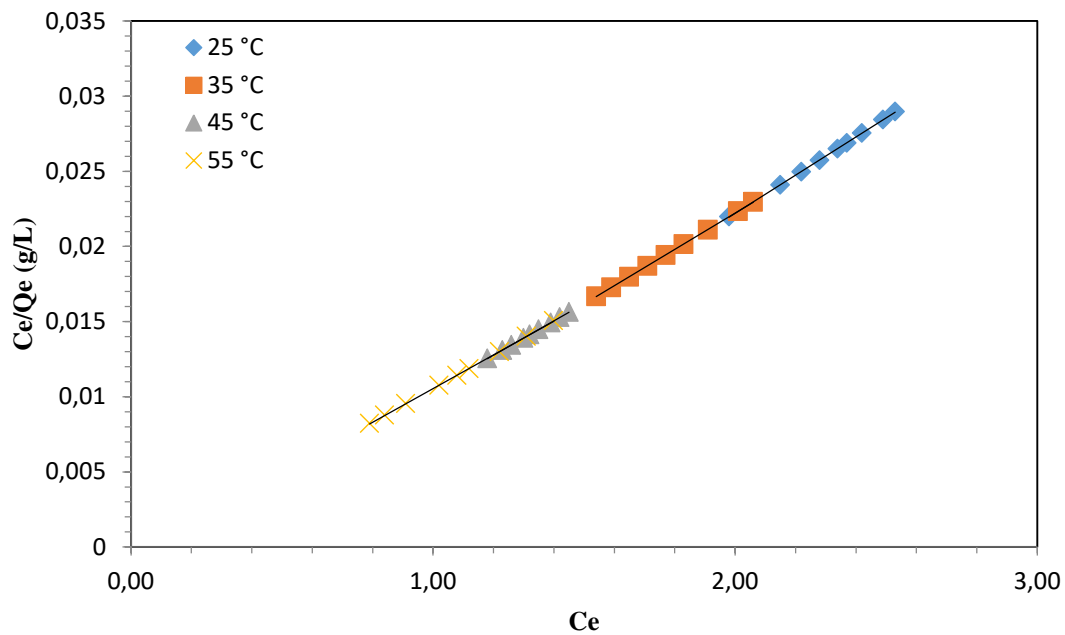


Figure III.21: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de RB sur AM

Les valeurs des constantes de l'isotherme d'adsorption de Langmuir est donnée sur le tableau III.6.

Tableau III.6: Constante de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

	T (°C)	Constants de l'isotherme de Langmuir			
		Q_m (mg/g)	K_L (L.g ⁻¹)	R^2	R_L
Argile naturelle	25	68.4932	-1.6782	0.9999	0.9664
	35	70.4225	-1.9455	0.9999	0.9610
	45	74.0740	-2.5472	0.9999	0.9490
	55	76.9230	-3.4211	0.9999	0.9315
Argile modifiée	25	78.7400	-3.9688	0.9999	0.9206
	35	82.6446	-6.3690	0.9999	0.8726
	45	86.9565	-11.5000	0.9999	0.7700
	55	89.2857	-18.6670	0.9999	0.6266

B. Isotherme d'adsorption de Freundlich

A partir des figures 17 et 18, une relation linéaire a été observée entre les paramètres tracés à différentes températures.

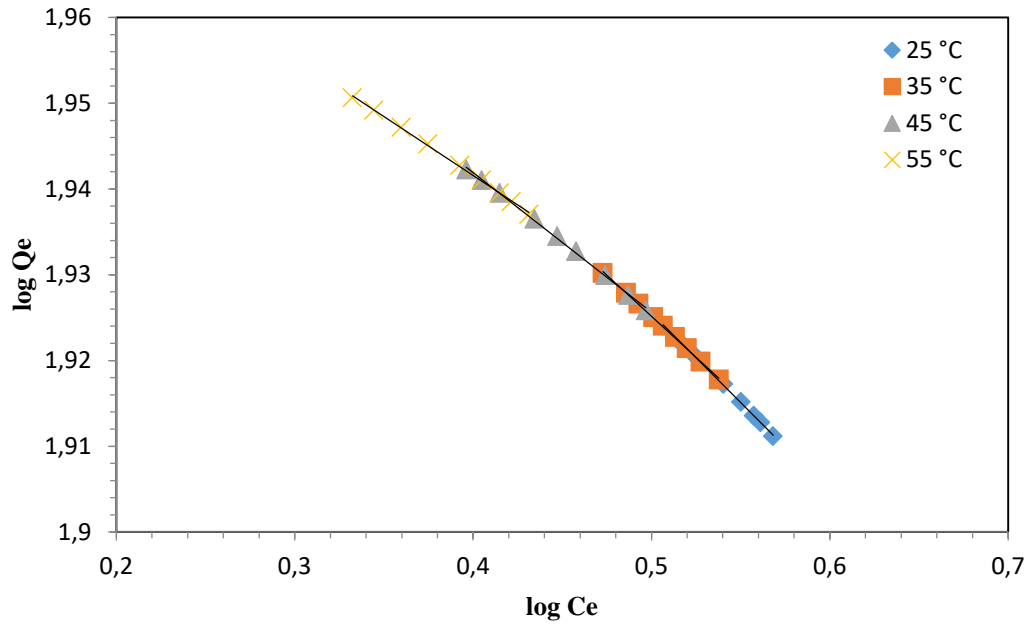


Figure III.22: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RB sur AN

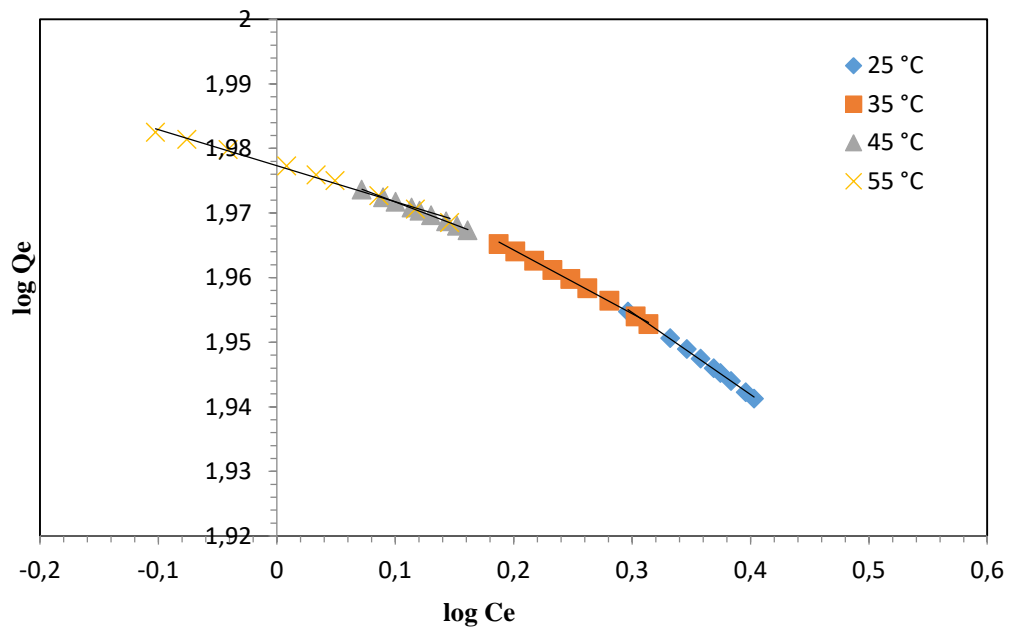


Figure III.23: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de RB sur AM

Les valeurs des constantes de l'isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'argile naturelle et modifiée sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Constante de l'isotherme d'adsorption de Freundlich.

	T (°C)	Constants de l'isotherme de Freundlich		
		K_F (mg/g (L/mg) ^{1/n})	n	R ²
Argile naturelle	25	107.103	-4.796	0.9996
	35	104.858	-5.238	0.9992
	45	101.624	-6.146	0.9986
	55	99.197	-7.283	0.999
Argile modifiée	25	98.333	-7.880	0.9996
	35	96.360	-10.172	0.9992
	45	95.236	-14.224	0.9986
	55	94.907	-17.857	0.999

C. Isotherme d'adsorption de Temkin

Les constantes de l'isotherme de Temkin ont été obtenues à partir du tracé de Q_e par rapport à $\ln(C_e)$ (figures III.23 et III.24).

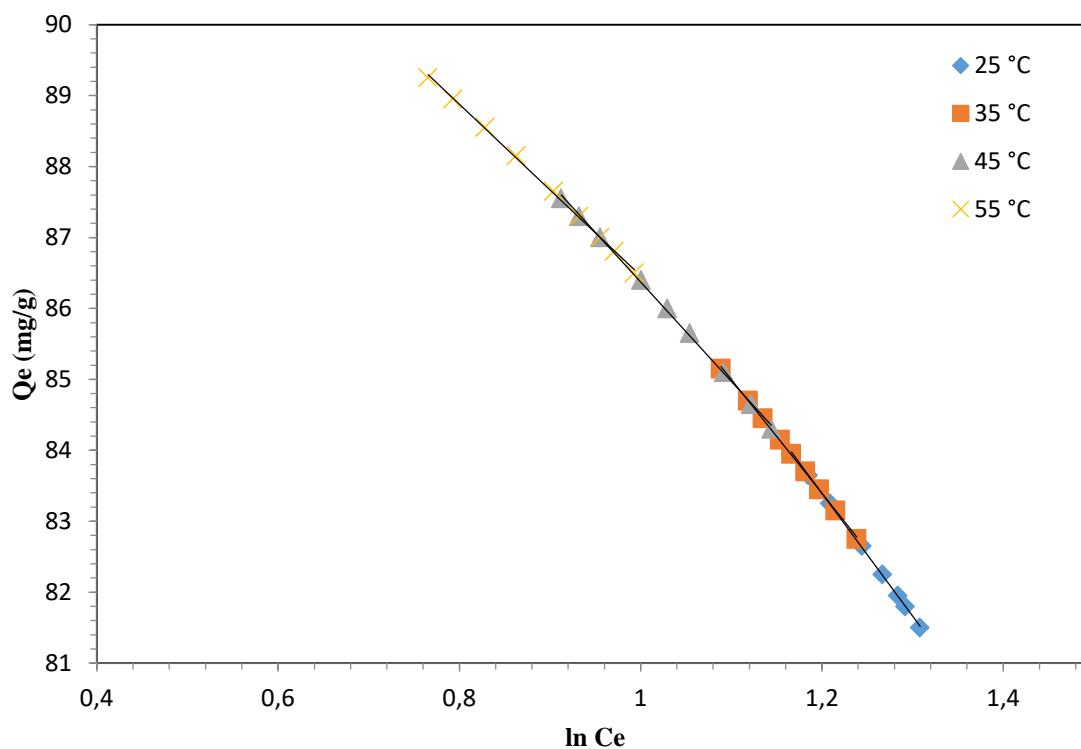


Figure III.24: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de RB sur AN

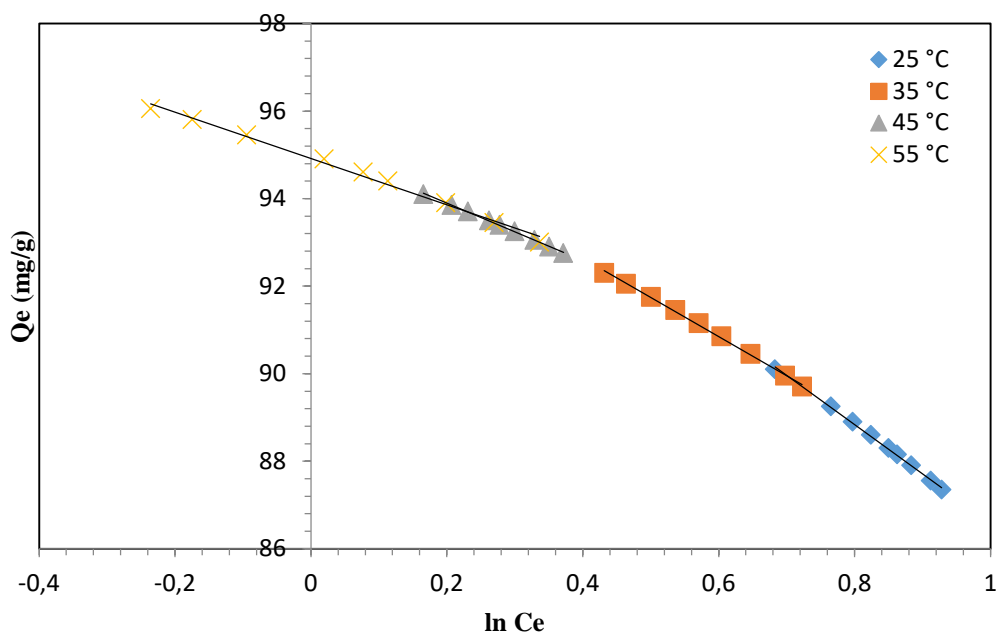


Figure III.25: Isotherme de Temkin pour l'adsorption de RB sur AM

Les valeurs des constantes de l'isotherme d'adsorption de Temkin pour l'argile naturelle et modifiée sont résumées dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Constante de l'isotherme d'adsorption de Temkin.

	T (°C)	Constants de l'isotherme de Temkin		
		K_t (L g ⁻¹)	B_t (KJ/mol)	R_L
Argile naturelle	25	0.00239	-17.249	0.9997
	35	0.00165	-16.024	0.9995
	45	0.00076	-13.989	0.999
	55	0.00028	-12.071	0.9991
Argile modifiée	25	0.00016	-11.254	0.9997
	35	$2.14 \cdot 10^{-5}$	-8.9471	0.9995
	45	$5.04 \cdot 10^{-7}$	-6.566	0.999
	55	$1.63 \cdot 10^{-8}$	-5.2935	0.9991

III.3.6. Cinétique d'adsorption

A. Modèle du pseudo-premier ordre

Les constantes de modèle du pseudo-premier ordre ont été calculées à partir des graphiques de $\ln(Q_e - Q_t)$ par rapport à t (figures III.26 et III.27) pour différentes concentrations initiales de rhodamine B.

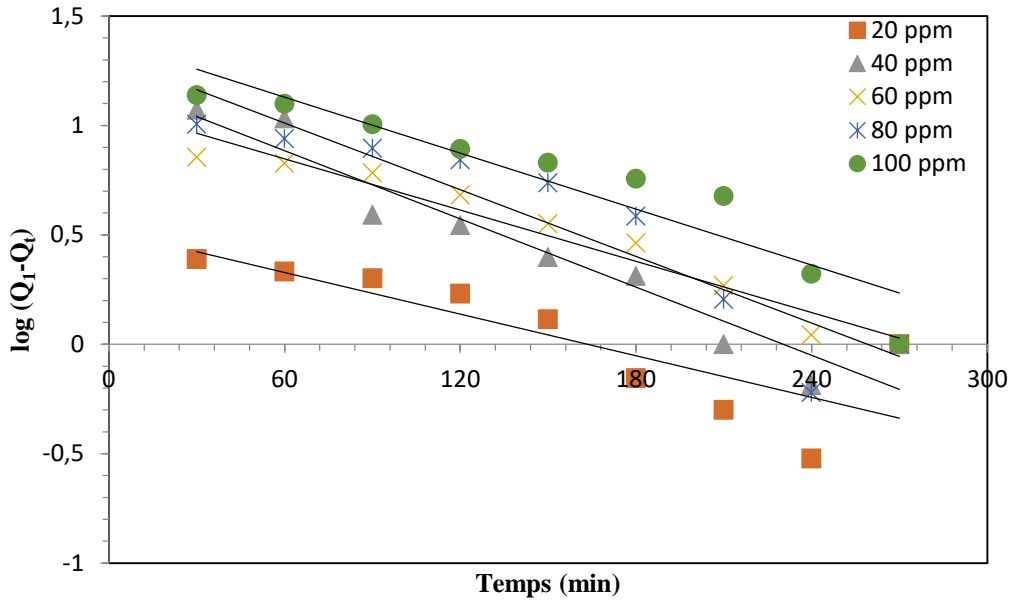


Figure III.26: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RB sur AN à différentes concentrations initiales.

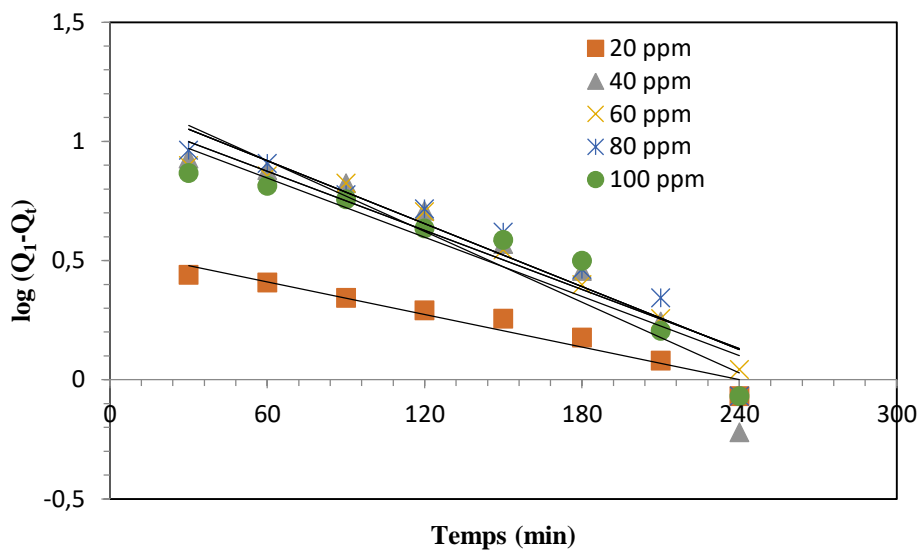


Figure III.27: Modèle cinétique de pseudo-premier ordre pour l'adsorption de RB sur AM à différentes concentrations initiales.

Les valeurs des constantes de pseudo-premier ordre sont données sur le tableau III.9.

Tableau III.9: Valeurs de pseudo-premier ordre.

	C ₀ (mg/L)	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo-premier ordre		
			Q _e	K ₁	R ²
Argile naturelle	20	83.95	4.362	0.0101	0.688
	40	158.25	18.633	0.0136	0.925
	60	206.45	11.776	0.0088	0.952
	80	225.00	21.642	0.0122	0.861
	100	263.15	20.044	0.0078	0.880
Argile modifiée	20	90.10	3.5261	0.007	0.946
	40	173.00	16.4021	0.011	0.881
	60	237.20	13.2709	0.009	0.953
	80	299.25	15.2090	0.010	0.910
	100	351.75	12.4194	0.009	0.891

Les valeurs de R² obtenues, étaient relativement faibles et les valeurs de Q_e expérimentales n'étaient pas en accord avec les valeurs calculées obtenues à partir des diagrammes linéaires.

B. Modèle du pseudo-second ordre

Comme il est montré dans les figures III.26 et III.27, les valeurs de R² obtenues variaient de 0.9997 à 1 pour AN et variaient de 0,9998 à 1 pour différentes concentrations de RB adsorbées par AM. Il a également montré un bon accord entre les valeurs de Q_e expérimentales et calculées (tableau III.10), indiquant que ce modèle est bien applicable pour décrire le processus d'adsorption de RB sur AN et AM.

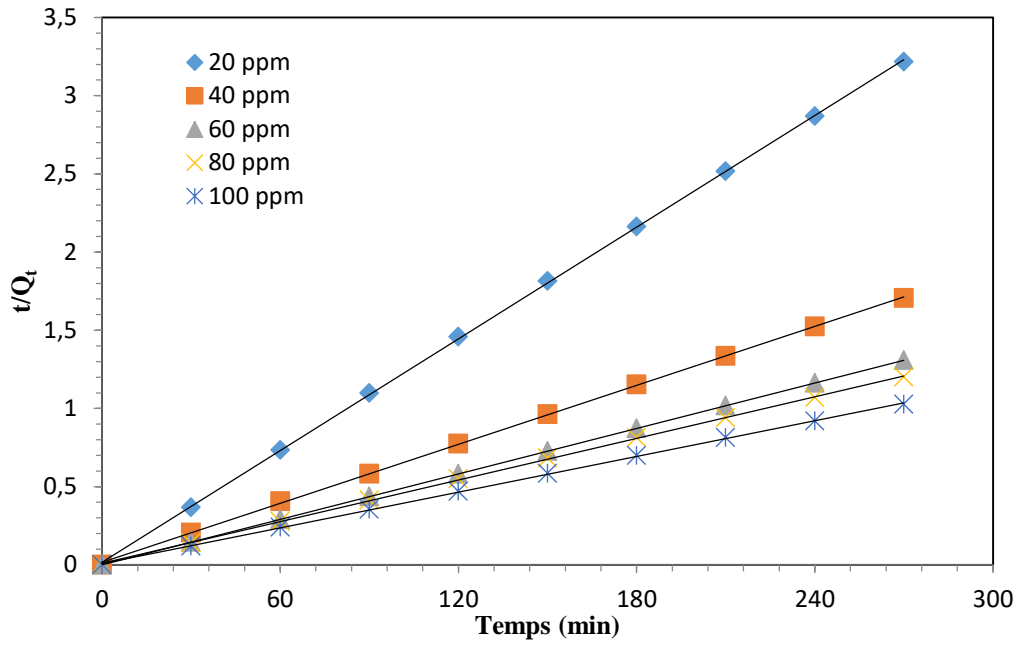


Figure III.28: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de RB sur AN à différentes concentrations initiales

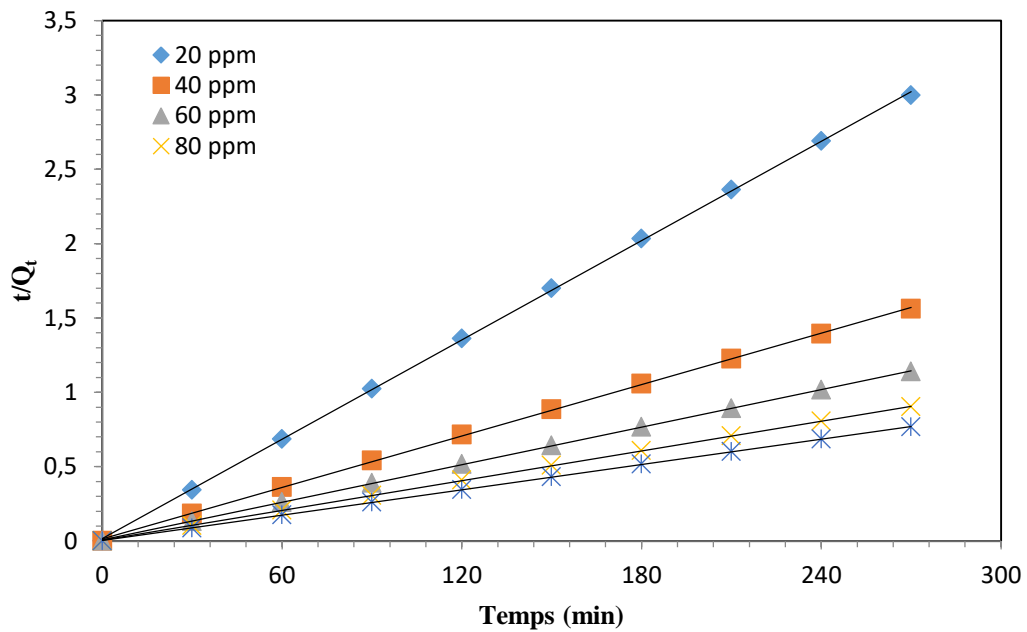


Figure III.29: Modèle cinétique de pseudo-second ordre pour l'adsorption de RB sur AM à différentes concentrations initiales

Les valeurs des constantes de pseudo-second ordre sont données sur le tableau III.10.

Tableau III.10 : Valeurs de pseudo-second ordre.

	C ₀ (mg/L)	Q _{exp} (mg/g)	Pseudo-second-order		
			Q _e	K ₂	R ₂
Argile naturelle	20	83.95	84.033	0.0055	0.9999
	40	158.25	161.290	0.0016	0.9998
	60	206.45	208.333	0.0000	1.0000
	80	225.00	227.272	0.0014	0.9997
	100	263.15	263.157	0.0014	0.9997
Argile modifiée	20	90.10	90.090	0.0052	0.9998
	40	173.00	175.438	0.0016	0.9998
	60	237.20	238.095	0.0017	0.9999
	80	299.25	303.030	0.0019	0.9999
	100	351.75	357.142	0.0022	1.0000

C. Modèle de diffusion intra-particule

Les constantes de modèle de diffusion intra-particule sont obtenues à partir de la pente de la droite de Q_e par rapport à t^{1/2}.

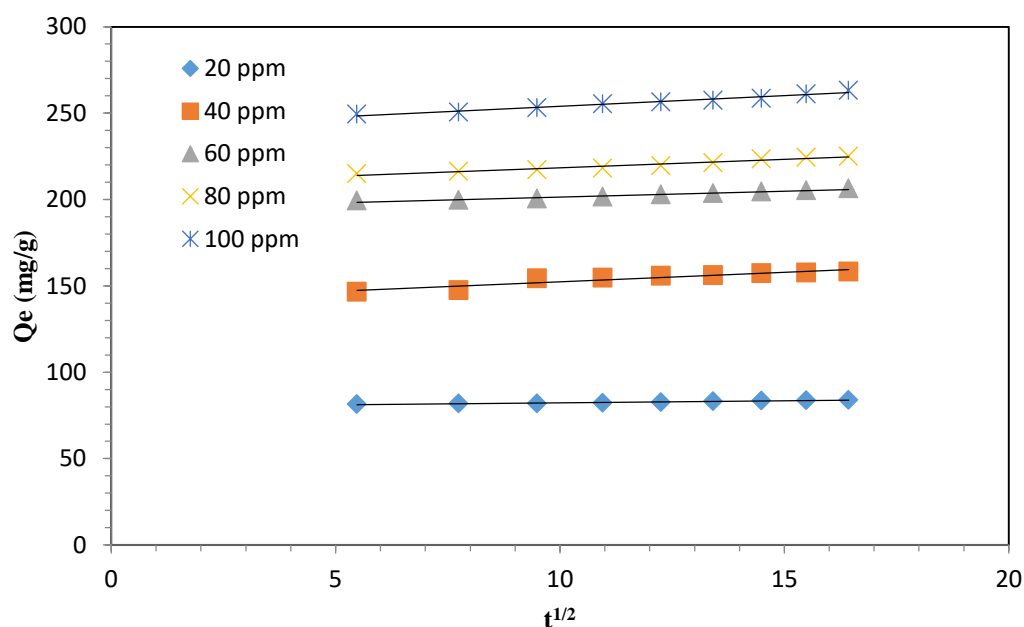


Figure III.30: Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de RB sur AN à différentes concentrations initiales.

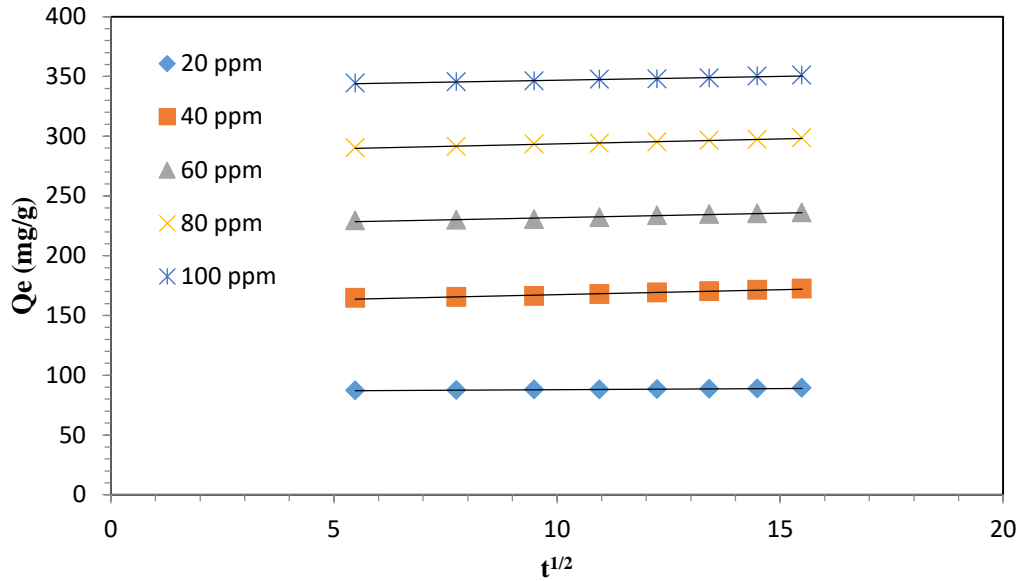


Figure III.31: Modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de RB sur AM à différentes concentrations initiales

Les valeurs des constantes de modèle de diffusion intra-particulaire sont données sur le tableau III.11.

Tableau III.11: Valeurs de diffusion intra-particulaire.

	C ₀ (mg/L)	Q _{exp} (mg/g)	Diffusion Intra-particule		
			C	K _i	R ²
Argile naturelle	20	83.95	79.928	0.237	0.955
	40	158.25	141.300	1.101	0.876
	60	206.45	194.650	0.682	0.960
	80	225.00	208.450	0.982	0.951
	100	263.15	241.700	1.224	0.969
Argile modifiée	20	90.10	85.822	0.224	0.897
	40	173.00	159.240	0.824	0.979
	60	237.20	224.260	0.764	0.967
	80	299.25	285.030	0.846	0.990
	100	351.75	340.000	0.684	0.969

III.3.7. Etude thermodynamique

Afin de déterminer les paramètres de l'adsorption de RB sur AN et AM, la variation de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (K⁻¹) est illustrée par les figures suivantes.

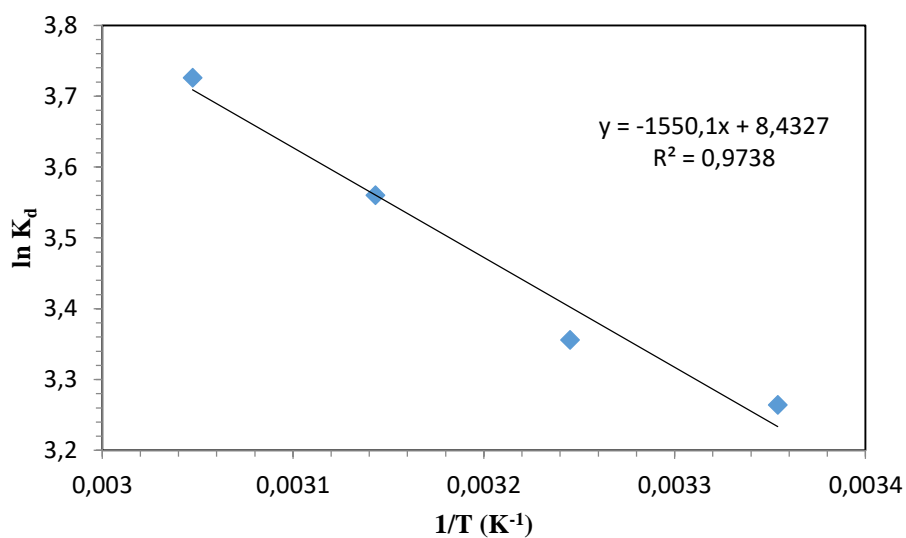


Figure III.32: Tracé de $\ln K_d$ versus $1/T$ pour le changement d'enthalpie du processus d'adsorption pour AN

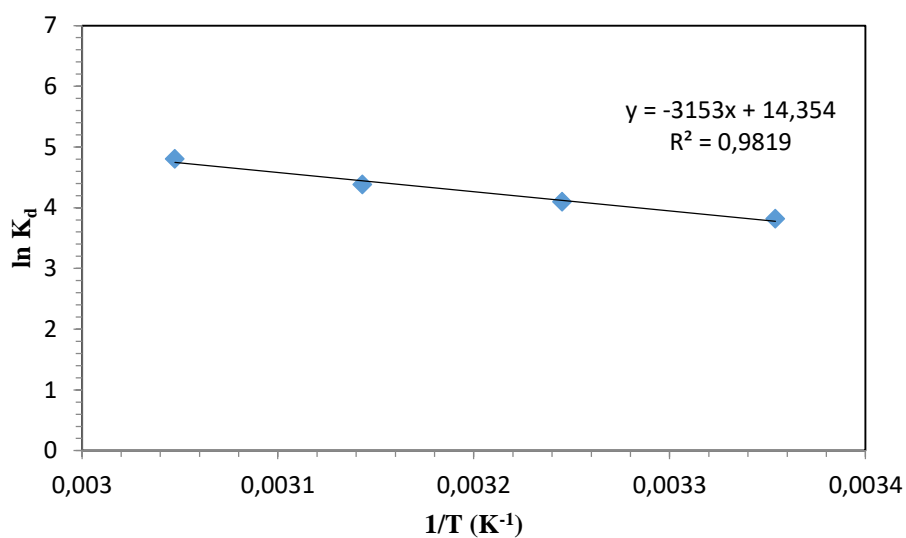


Figure III.33: Tracé de $\ln K_d$ versus $1/T$ pour le changement d'enthalpie du processus d'adsorption pour AM

Les valeurs de ΔH° et ΔS° pour AN et AM ont été calculées à partir de la pente et de l'intersection du tracé de Van't Hoff, respectivement. Les paramètres thermodynamiques associés à l'adsorption de RB sur AN et AM sont listés dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Valeurs des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de RB sur AN et AM

	Temperature (K)	ΔG° (K J mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	R ²
Argile naturelle	298.15	8.016	12.887	0.0701	0.9738
	308.15	8.717			
	318.15	9.418			
	328.15	10.119			
Argile modifiée	298.15	9.355	26.214	0.1193	0.9819
	308.15	10.548			
	318.15	11.741			
	328.15	12.934			

Les valeurs positives de ΔG° suggèrent que la réaction d'adsorption nécessite de l'énergie pour être réalisée [84].

La valeur positive de ΔH° indique la nature endothermique du processus d'adsorption. Les valeurs de ΔS° se sont révélées positives, ce qui démontre la spontanéité de la réaction d'adsorption [85]. Cela a confirmé davantage la nature endothermique du processus.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) révèlent que la réaction d'adsorption sont spontanées et endothermiques.

III.3.8. Mécanisme d'adsorption de rhodamine B par l'argile modifiée

Le procédé d'adsorption résulte des interactions entre la surface de l'adsorbant (l'argile) et l'adsorbat (RB).

En se basant sur l'analyse de caractérisation de l'argile, nous avons constaté que l'argile contient une variété d'ions métalliques, ce qui favorise le mécanisme d'échange de cations.

La modification de l'argile naturelle par le surfactant provoque un échange entre les ions remplissant l'espace entre les feuillets et la molécule CTAB, favorisant ainsi un espacement interfoliaire plus important et par la suite une amélioration de l'adsorption du gros colorant cationique.

Le mécanisme d'adsorption de rhodamine B par l'argile modifiée proposé est présenté graphiquement comme suit :

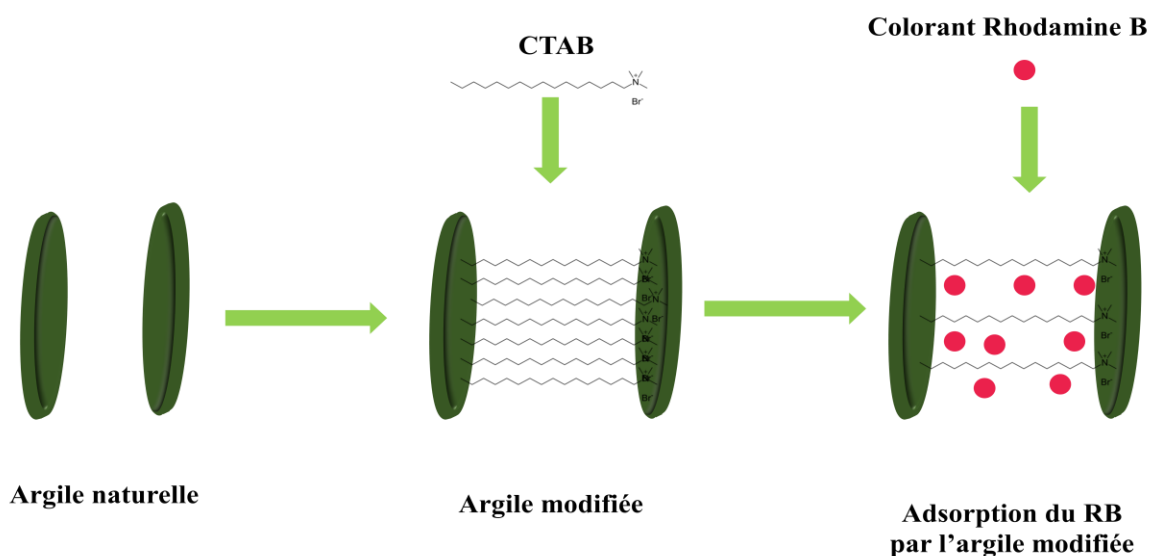


Figure III.34: Mécanisme d'adsorption de rhodamine B par l'argile modifiée

En conclusion, la présente étude évaluant les argiles naturelles marocaines brutes et modifiées atteste qu'elles peuvent être utilisées comme adsorbant efficace et prometteur pour l'élimination du RB des eaux usées. L'adsorption de RB s'est révélée dépendante du temps de contact, de la température de la solution, de la concentration initiale et du pH de la solution. L'élimination maximale de RB s'est révélée être de 83.95 % lorsque nous utilisons l'adsorbant AN et de 90.10 % avec l'adsorbant AM.

Les données d'adsorption à l'équilibre étaient mieux représentées par l'isotherme de Langmuir, l'indication de l'adsorption monocouche sur une surface homogène et les valeurs de q_{\max} augmentées de 68.49 à 76.92 mg/g pour AN et de 78.74 à 89.28 mg/g pour AM. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre.

Le processus d'élimination de RB sur AN et AM est plus spontané à des températures plus élevées, a tendance à être endothermique. Enfin, l'utilisation des argiles naturelles marocaines montre un plus grand potentiel pour l'élimination des colorants textiles.

Chapitre IV : Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du colorant rhodamine B

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les conditions optimales de l'adsorption du colorant rhodamine B sur les deux adsorbants les plus performants, l'argile naturelle et l'argile modifiée en appliquant la méthodologie des plans d'expériences, afin d'établir un modèle mathématique qui représente au mieux le système « modèle descriptif », de l'expliquer « modèle explicatif » et de prévoir la réponse en un point où aucune expérience n'a été faite « modèle prévisionnel ».

IV.1. Methodologies de étude :

IV.1.1. Choix des facteurs et domaine expérimental :

Pour modéliser et optimiser le rendement d'adsorption sur les deux argiles étudiées, nous avons établi un modèle mathématique reliant la réponse rendement d'adsorption et les facteurs influençant l'adsorption à savoir le pH, la température de milieu, la concentration initiale du colorant et le temps de contact, en tenant compte de leurs interactions par la construction d'un plan composite centré. Cette matrice présente de nombreux avantages, particulièrement une forte résolution et un nombre minimum d'essais. Pour quatre facteurs, la réalisation d'un plan factoriel complet à 5 niveaux nécessite $5^4 = 625$ expériences, tandis que le plan composite centré ne nécessite que 31 expériences. En effet, la réalisation de ce dernier dépend du nombre de variables explicatives à étudier.

Le Tableau IV.1 rassemble les facteurs choisis ainsi de leurs domaines expérimentaux

Le tableau VI-2 rassemble les 31 essais qui constituent un plan composite centré.

Tableau IV.1 : Choix des facteurs / domaine expérimental

Facteurs	Variables	Niveaux				
		-2	-1	0	+1	+2
pH	X ₁	5	6	7	8	9
Température (°C)	X ₂	30	40	50	60	70
Concentration initiale du colorant (mg/l)	X ₃	40	60	80	100	110
Temps de contact (min)	X ₄	20	40	60	80	100

Avec : $X_1 = (x_1 - 7)/1$; $X_2 = (x_2 - 50)/10$; $X_3 = (x_3 - 80)/20$ et $X_4 = (x_4 - 60)/20$

Tableau IV.2 : Matrice d'expériences du plan composite centré

Ordre adopté	Ordre logique	pH		Température		Concentration		Temps de contact	
		X ₁	x ₁	X ₂	x ₂	X ₃	x ₃	X ₄	x ₄
26	1	-	6	-	40	-	60	-	40
24	2	-	6	-	40	-	60	+	80
31	3	-	6	-	40	+	100	-	40
18	4	-	6	-	40	+	100	+	80
13	5	-	6	+	60	-	60	-	40
30	6	-	6	+	60	-	60	+	80
2	7	-	6	+	60	+	100	-	40
19	8	-	6	+	60	+	100	+	80
16	9	+	8	-	40	-	60	-	40
23	10	+	8	-	40	-	60	+	80
21	11	+	8	-	40	+	100	-	40
3	12	+	8	-	40	+	100	+	80
27	13	+	8	+	60	-	60	-	40
6	14	+	8	+	60	-	60	+	80
1	15	+	8	+	60	+	100	-	40
28	16	+	8	+	60	+	100	+	80
11	17	-2	5	0	50	0	80	0	60
5	18	+2	9	0	50	0	80	0	60
7	19	0	7	-2	30	0	80	0	60
29	20	0	7	+2	70	0	80	0	60
25	21	0	7	0	50	-2	40	0	60
17	22	0	7	0	50	+2	110	0	60
22	23	0	7	0	50	0	80	-2	20
20	24	0	7	0	50	0	80	+2	100
4	25	0	7	0	50	0	80	0	60
8	26	0	7	0	50	0	80	0	60
9	27	0	7	0	50	0	80	0	60
10	28	0	7	0	50	0	80	0	60
12	29	0	7	0	50	0	80	0	60
14	30	0	7	0	50	0	80	0	60
15	31	0	7	0	50	0	80	0	60

Les 16 premiers essais du tableau VI-1 constituent un plan complet 2^4 qui représente le plan de base du plan composite centré. A ce plan on ajoute 7 essais au centre et 8 essais complémentaires sur chaque axe des facteurs situés à une distance $\pm \alpha$ du centre du domaine (points en étoile) déterminée par la résolution de l'équation :

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

Ce qui donne :

$$\alpha = 2$$

Les valeurs codées $X_j = \pm 1$ sont obtenues à partir des valeurs réelles x_j par l'équation suivante :

$$X_j = (x_j - x_j^0) / \Delta x_j$$

Avec :

x_j : valeur de la $i^{\text{ème}}$ variable réelle ;

x_j^0 : valeur de la $i^{\text{ème}}$ variable réelle au centre d'intérêt ;

Δx_j : pas de la variation de la variable réelle.

Les valeurs des variables réelles x_j et des variables X_j codées définissant le domaine expérimental sont regroupées dans le tableau VI-2.

IV.1.2. Equation du model :

L'équation du modèle théorique choisi est un modèle polynomial de la forme :

$$\hat{\eta} = \beta_0 + \sum_{j=1}^4 \beta_j X_j + \sum_{j=1}^4 \sum_{j'=1, j' \neq j}^4 \beta_{jj'} X_j X_{j'} + \sum_{j=1}^4 \beta_{jj} X_j^2$$

Ce modèle comprend 15 termes :

- terme constant = 1
- termes linéaires = 4
- termes carrés = 4
- termes rectangles = 6

La méthode des moindres carrés permet de déterminer les coefficients b_u de ce modèle :

$$b_u = \frac{Y_u}{\sum_{i=1}^n X_{iu}^2} \quad \text{Où} \quad Y_u = \sum_{i=1}^n X_{iu} y_i$$

X_{iu} et y_i sont les valeurs de X_u et y pour la $i^{\text{ème}}$ expérience. Y_u est nommé contrast.

IV.2. Etude de l'adsorption de rhodamine b sur l'argile naturelle :

IV.2.1. Résultats expérimentaux :

L'ensemble des essais effectués au hasard et les résultats d'adsorption sont donnés dans le tableau VII-3.

Tableau IV.3 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux.

Ordre adopté	Ordre logique	pH		Température (C°)		Concentration (mg/l)		Temps de contact (min)		Réponses
		X ₁	x ₁	X ₂	x ₂	X ₃	x ₃	X ₄	x ₄	Rendement (%) Argile naturelle
26	1	-	6	-	40	-	60	-	40	72,91
24	2	-	6	-	40	-	60	+	80	75,08
31	3	-	6	-	40	+	100	-	40	70,31
18	4	-	6	-	40	+	100	+	80	73,98
13	5	-	6	+	60	-	60	-	40	75,41
30	6	-	6	+	60	-	60	+	80	76,82
2	7	-	6	+	60	+	100	-	40	72,64
19	8	-	6	+	60	+	100	+	80	73,55
16	9	+	8	-	40	-	60	-	40	76,09
23	10	+	8	-	40	-	60	+	80	77,01
21	11	+	8	-	40	+	100	-	40	73,18
3	12	+	8	-	40	+	100	+	80	75,22
27	13	+	8	+	60	-	60	-	40	79,55
6	14	+	8	+	60	-	60	+	80	79,05
1	15	+	8	+	60	+	100	-	40	78,54
28	16	+	8	+	60	+	100	+	80	76,05
11	17	-2	5	0	50	0	80	0	60	72,58
5	18	2	9	0	50	0	80	0	60	75,47
7	19	0	7	-2	30	0	80	0	60	72,04
29	20	0	7	2	70	0	80	0	60	75,35
25	21	0	7	0	50	-2	40	0	60	75,41
17	22	0	7	0	50	2	110	0	60	72,12
22	23	0	7	0	50	0	80	-2	20	71,39
20	24	0	7	0	50	0	80	2	100	73,29
4	25	0	7	0	50	0	80	0	60	72,91
8	26	0	7	0	50	0	80	0	60	72,98
9	27	0	7	0	50	0	80	0	60	72,82
10	28	0	7	0	50	0	80	0	60	72,77
12	29	0	7	0	50	0	80	0	60	72,69
14	30	0	7	0	50	0	80	0	60	72,9
15	31	0	7	0	50	0	80	0	60	72,76

IV.2.2. Modélisation de l'adsorption de la rhodamine b sur l'argile naturelle :

L'analyse statistique de ces résultats, ont été effectuée au moyen du logiciel JMP. [86]

IV.2.3. Analyse de la variance (ANOVA)

Le tableau VI.4 représente les résultats de l'analyse de la variance.

Tableau IV.4 : Analyse de la variance de régression

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrés	Moyenne des Carrés	F _{exp}	S
Modèle	14	128,369	9,169	5,634	0,0007*
Résidus	16	26,042	1,628	-	-
Total	30	154,411	-	-	-

Avec :

F_{exp} : facteur de Snedecor expérimental

S : test de signification

** : Très significatif à 0.1% (F_{0.001}(14,16) = 5,35)

F_{exp} >> F_{0.001}

L'analyse de la variance montrée que la valeur de Snedecor expérimentale (F_{exp} = 5,634) est supérieure à la valeur de Snedecor critique (F_{0.001}(14,16) = 5,35) [87]., ce qui indique que les variables retenues pour la modélisation sont significatives dans leur ensemble ;

L'équation du modèle s'écrit donc :

$$\begin{aligned} \text{RENDEMENT \%} = & 72,832857 + 1,2404167 \mathbf{X}_1 + 1,01875 \mathbf{X}_2 - 1,042917 \mathbf{X}_3 + 0,4970833 \mathbf{X}_4 \\ & - 0,591875 \mathbf{X}_2 * \mathbf{X}_4 \\ & + 0,6114732 \mathbf{X}_1^2 + 0,5289732 \mathbf{X}_2^2 + 0,5464732 \mathbf{X}_3^2 \end{aligned}$$

Les 15 termes du modèle calculés par la méthode des moindres carrés, ainsi que leur signification sont regroupés dans le tableau VI.5.

Tableau IV.5 : Estimation des coefficients du modèle et leur signification.

	Coefficient (b_u)	Degrés de liberté (V_u)	Somme des carrés (SC_{bu})	Valeur de F_{exp}	Signification
b_0	72,832857		-	-	-
b_1	1,2404167	1	36,927204	22,6881	****
b_2	1,01875	1	24,908437	15,3037	***
b_3	-1,042917	1	26,104204	16,0384	***
b_4	0,4970833	1	5,930204	3,6435	*
b_{12}	0,346875	1	1,925156	1,1828	NS
b_{13}	0,064375	1	0,066306	0,0407	NS
b_{23}	-0,103125	1	0,170156	0,1045	NS
b_{14}	-0,511875	1	4,192256	2,5757	NS
b_{24}	-0,591875	1	5,605056	3,4437	*
b_{34}	0,008125	1	0,001056	0,0006	NS
b_{11}	0,6114732	1	10,691934	6,5691	**
b_{22}	0,5289732	1	8,001451	4,9161	**
b_{33}	0,5464732	1	8,539632	5,2467	**
b_{44}	0,1902232	1	1,034733	0,6357	NS

**** : très significatif

*** : significatif à 1% ($F_{0,001}(1,16) = 8,53$).

** : significative à 5 % ($F_{0,05}(1,16) = 4,49$).

* : significatif à 10 % ($F_{0,1}(1,16) = 4,06$).

NS : Non significatif

Avec $F_\alpha(v_1, v_2)$ est la fonction de Snedecor à v_1 et v_2 degrés de liberté pour une probabilité de α .

Rappelons que la signification des coefficients est estimée par comparaison de la valeur de Snedecor expérimentale (F_{exp}) et la valeur de Snedecor critique, à $v_1 = 1$ et $v_2 = 16$ degrés de liberté, pour une probabilité de 90 % ($F_{0,1}(1,16) = 4,06$).

Il apparaît que pour un seuil de signification de 0,1 %, c'est à dire pour un niveau de confiance de 90 %, tous les facteurs et les interactions température-temps de contact, pH-pH, T-T et C-C sont significatifs.

IV.2.4. Classification de la puissance des effets sur les réponses :

Pour classer la puissance des effets des facteurs sur les réponses étudiées on emploie le diagramme de Pareto.

Le résultat obtenu montre que pour la réponse 'Rendement d'adsorption' seul, les facteurs pH, la température et le temps de contact qui représentent 20 % des coefficients qui ont 80 % des effets sur la réponse (Figure IV.1).

De même la figure IV.2 montre que tous les facteurs ont un effet positif sur la réponse.

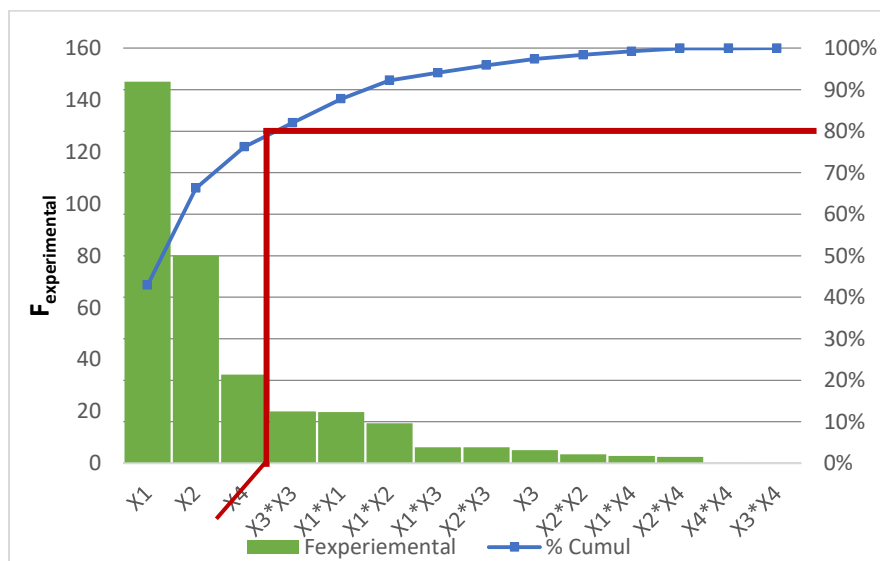


Figure IV.1 : Diagramme de Pareto

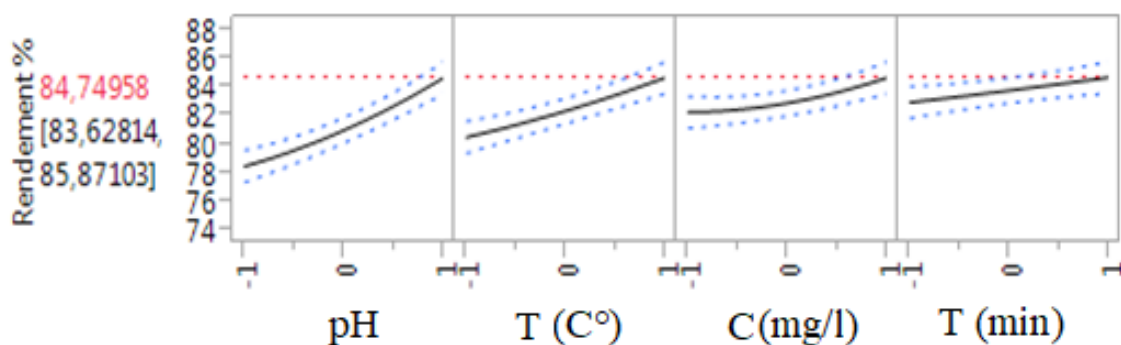


Figure IV.2 : Profilur de prévision.

IV.2.5. Validation de l'équation du model :

La comparaison des valeurs estimés par le model et les résultats expérimentaux (Tableau IV.6 et la figure IV.3) montre qu'on a une bonne estimation du model.

Tableau IV.6 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

Expériences	(Rendement) Cal	(Rendement) Exp	Différence
1	72,91	72,209	0,701
2	75,08	75,395	-0,315
3	70,31	70,185	0,125
4	73,98	73,403	0,578
5	75,41	74,943	0,467
6	76,82	75,761	1,059
7	72,64	72,506	0,134
8	73,55	73,356	0,194
9	76,09	74,891	1,199
10	77,01	76,029	0,981
11	73,18	73,124	0,056
12	75,22	74,295	0,925
13	79,55	79,013	0,538
14	79,05	77,783	1,267
15	78,54	76,833	1,707
16	76,05	75,636	0,414
17	72,58	72,798	-0,218
18	75,47	77,760	-2,290
19	72,04	72,911	-0,871
20	75,35	76,986	-1,636
21	75,41	77,105	-1,695
22	72,12	72,933	-0,813
23	71,39	72,600	-1,210
24	73,29	74,588	-1,298
25	72,91	72,833	0,077
26	72,98	72,833	0,147
27	72,82	72,833	-0,013
28	72,77	72,833	-0,063
29	72,69	72,833	-0,143
30	72,9	72,833	0,067
31	72,76	72,833	-0,073

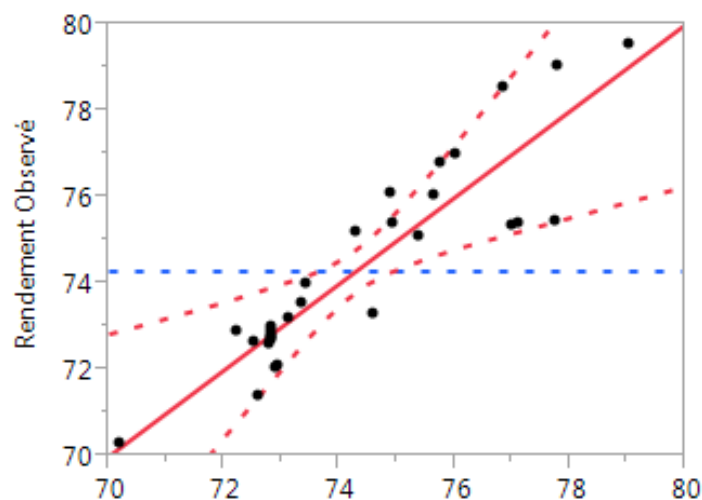


Figure IV.3 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

IV.2.6. Optimisation :

Rappelons que le but de l'optimisation est de déterminer les conditions optimales d'obtention d'un rendement le plus élevé de l'adsorption de rhodamine B sur l'argile naturelle.

La représentation graphique de la réponse (rendement) dans l'espace des variables nous permet de tracer les surfaces de réponse et les courbes d'isoréponse du rendement en fonction de différentes facteurs. Ainsi, nous pouvons d'une part visualiser et analyser l'effet des facteurs les plus significatifs sur la réponse et d'autre part rechercher les conditions optimales d'obtention d'un rendement d'adsorption le plus élevé que possible.

La figure IV.5 montre les surfaces de réponse et les courbes d'isoréponse de la réponse rendement d'adsorption de RB sur l'argile naturelle.

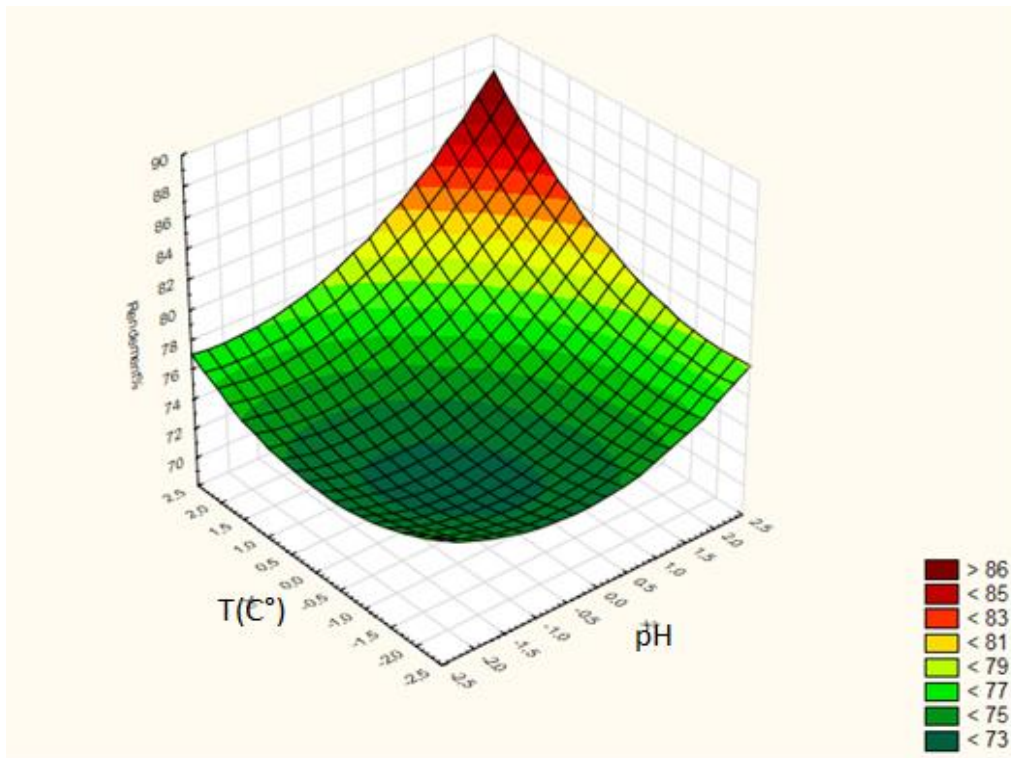


Figure IV.4 : Présentation graphique 3D de la surface de réponse.

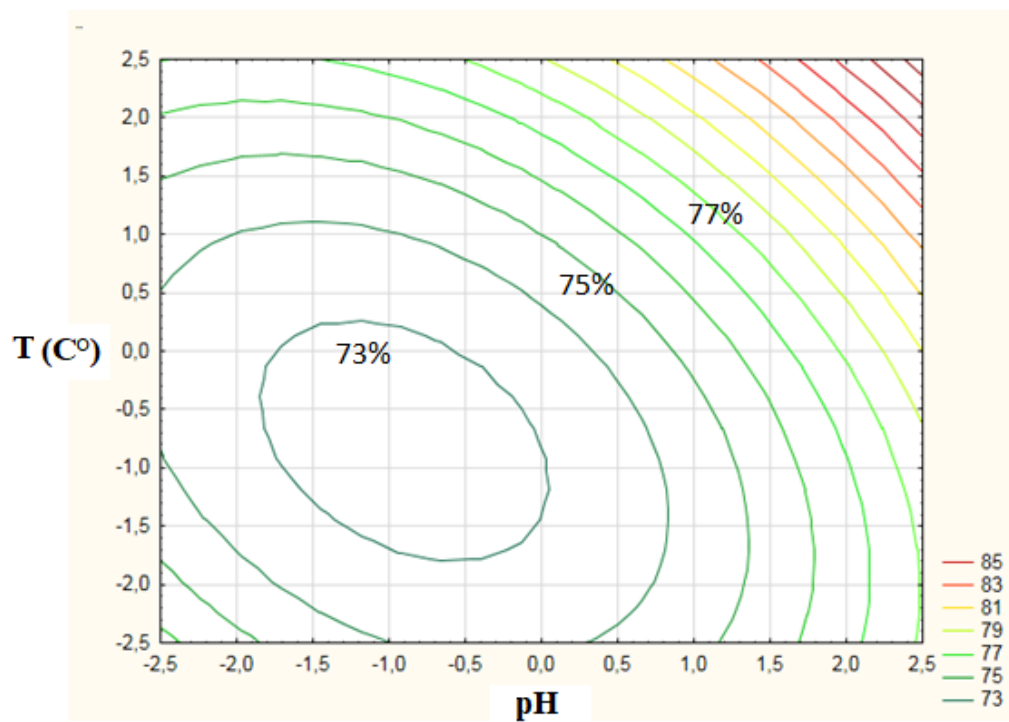


Figure VI.5 : Courbes d'iso-réponses de rendement d'adsorption en fonction du pH et de la température

L'analyse de ces courbes montre que l'augmentation de pH ou de la température (T) ou l'augmentation simultanément de ces deux variables conduites à l'augmentation du rendement. pour les valeurs de la concentration initiale de colorant (60 mg/L) et le temps de contact (40 min).

De même la figure montre un minimum qui correspond à un rendement de 73 %, cette valeur est obtenue pour les valeurs de pH [5,25 ; 7] et de la température de milieu [32,5 ; 50] °C.

Par contre le rendement maximum qu'on peut estimer à partir de ces courbes ne peuvent pas dépasser 80% pour des valeurs de pH=8,5 et T=65 °C, C=60 mg/l et t=40 min. Qui correspond à l'optimum rechercher.

IV.2.7. Vérification expérimentale :

La vérification expérimentale du point optimal répété plusieurs fois montre que le rendement d'adsorption de RB sur l'argile naturelle expérimental est quasi identique au rendement estimé (Tableau IV.7),

Tableau IV.7 : Vérification expérimentale :

Facteurs	Valeurs optimales	Rendement expérimental
X₁= pH	8,5	79,5
X₂= Température (C°)	65	
X₃= Concentration initiale du colorant (mg/l)	60	
X₄= Temps de contact (min)	40	

IV.3. Etude de l'adsorption de rhodamine b sur l'argile modifiée :

IV.3.1. Résultats expérimentaux :

L'ensemble des essais effectués au hasard et les résultats d'adsorption sont donnés dans le tableau VII.8.

Tableau IV.8 : Conditions opératoires et résultats expérimentaux.

Ordre adopté	Ordre logique	pH		Température (C°)		Concentration (mg/l)		Temps de contact (min)		Réponses
		X ₁	x ₁	X ₂	x ₂	X ₃	x ₃	X ₄	x ₄	Rendement (%) Argile modifiée
26	1	-	6	-	40	-	60	-	40	73,12
24	2	-	6	-	40	-	60	+	80	76,24
31	3	-	6	-	40	+	100	-	40	75,07
18	4	-	6	-	40	+	100	+	80	78,74
13	5	-	6	+	60	-	60	-	40	80,17
30	6	-	6	+	60	-	60	+	80	78
2	7	-	6	+	60	+	100	-	40	77,4
19	8	-	6	+	60	+	100	+	80	78,31
16	9	+	8	-	40	-	60	-	40	80,85
23	10	+	8	-	40	-	60	+	80	81,77
21	11	+	8	-	40	+	100	-	40	77,94
3	12	+	8	-	40	+	100	+	80	79,98
27	13	+	8	+	60	-	60	-	40	81,19
6	14	+	8	+	60	-	60	+	80	82,34
1	15	+	8	+	60	+	100	-	40	83,3
28	16	+	8	+	60	+	100	+	80	86
11	17	-2	5	0	50	0	80	0	60	77,34
5	18	2	9	0	50	0	80	0	60	80,23
7	19	0	7	-2	30	0	80	0	60	76,8
29	20	0	7	2	70	0	80	0	60	80,11
25	21	0	7	0	50	-2	40	0	60	80,17
17	22	0	7	0	50	2	110	0	60	76,88
22	23	0	7	0	50	0	80	-2	20	76,15
20	24	0	7	0	50	0	80	2	100	75,01
4	25	0	7	0	50	0	80	0	60	77,67
8	26	0	7	0	50	0	80	0	60	77,72
9	27	0	7	0	50	0	80	0	60	77,53
10	28	0	7	0	50	0	80	0	60	77,7
12	29	0	7	0	50	0	80	0	60	77,55
14	30	0	7	0	50	0	80	0	60	77,49
15	31	0	7	0	50	0	80	0	60	77,52

IV.3.2. Modélisation de l'adsorption de rhodamine b sur l'argile modifiée :

IV.3.3. Analyse de la variance (ANOVA)

Le tableau VI.9 représente les résultats de l'analyse de la variance.

Tableau IV.9 : Analyse de la variance de régression

Source de variation	Degrés de liberté	Somme des carrés	Moyenne des Carrés	F _{exp}	S
Modèle	14	161,669	11,548	24,071	<0,0001*
Résidus	16	7,676	0,480	-	-
Total	30	169,344	-	-	-

Avec :

F_{exp} : facteur de Snedecor expérimental

S : test de signification

** : Très significatif à 0.1% (F_{0.001}(14,16) = 5,634)

F_{exp} >> F_{0.001}

L'analyse de la variance montrée que la valeur de Snedecor expérimentale (F_{exp} = 24,071) est supérieure à la valeur de Snedecor critique (F_{0.001}(14,16) = 5,634), ce qui indique que les variables retenues pour la modélisation sont significatives dans leur ensemble.

En tenant compte de tous les termes significatif, l'équation du modèle s'écrit :

$$\begin{aligned} \text{RENDEMENT \%} = & 77,597143 + 1,7145833 \mathbf{X}_1 + 1,2654167 \mathbf{X}_2 + 0,3195833 \mathbf{X}_3 + 0,82625 \mathbf{X}_4 \\ & + 0,679375 \mathbf{X}_1 * \mathbf{X}_2 + 0,431875 \mathbf{X}_1 * \mathbf{X}_3 + 0,430625 \mathbf{X}_2 * \mathbf{X}_3 \\ & + 0,5747768 \mathbf{X}_1^2 + 0,2422768 \mathbf{X}_2^2 + 0,5747768 \mathbf{X}_3^2 \end{aligned}$$

Les 15 termes du modèle calculés par la méthode des moindres carrés, ainsi que leur signification sont regroupés dans le tableau VI.10.

Tableau IV.10 : Estimation des coefficients du modèle et leur signification.

	Coefficient (b_u)	Degrés de liberté (V_u)	Somme des carrés (SC_{bu})	Valeur de F_{exp}	Signification
b_0	77,597143		-	-	-
b_1	1,7145833	1	70,555104	147,0699	****
b_2	1,2654167	1	38,430704	80,1076	****
b_3	0,3195833	1	2,451204	5,1095	**
b_4	0,82625	1	16,384537	34,1531	****
b_{12}	0,679375	1	7,384806	15,3934	***
b_{13}	0,431875	1	2,984256	6,2206	**
b_{23}	0,430625	1	2,967006	6,1846	**
b_{14}	0,290625	1	1,351406	2,8170	NS
b_{24}	-0,275625	1	1,215506	2,5337	NS
b_{34}	0,039375	1	0,024806	0,0517	NS
$+b_{11}$	0,5747768	1	9,447129	19,6922	****
b_{22}	0,2422768	1	1,678514	3,4988	*
b_{33}	0,5785268	1	9,570802	19,9500	****
b_{44}	0,0347768	1	0,034584	0,0721	NS

**** : très significatif

*** : significatif à 1% ($F_{0.001}(1,16) = 8,53$).

** : significative à 5 % ($F_{0.05}(1,16) = 4.49$).

* : significatif à 10 % ($F_{0.1}(1,16) = 4.06$).

NS : Non significatif

Avec $F_\alpha(v_1, v_2)$ est la fonction de Snedecor à v_1 et v_2 degrés de liberté pour une probabilité de α .

Rappelons que la signification des coefficients est estimée par comparaison de la valeur de Snedecor expérimentale (F_{exp}) et la valeur de Snedecor critique, à $v_1 = 1$ et $v_2 = 16$ degrés de liberté, pour une probabilité de 90 %. ($F_{0.1}(1,16) = 4,06$)

Il apparaît que pour un seuil de signification de 0,1 %, c'est à dire pour un niveau de confiance de 90 %, tous les facteurs et les interactions sont significatifs sauf les interactions pH-temps de contact, T-temps de contact, concentration-temps de contact et temps de contact-temps de contact sont non significatifs.

IV.3.4. Classification de la puissance des effets sur les réponses :

Pour classer la puissance des effets des facteurs sur les réponses étudiées on emploie le diagramme de Pareto.

Les résultats obtenus ont montré que pour la réponse 'Rendement d'adsorption' seul, les facteurs pH, la température et la concentration et l'interaction quadratique pH-pH et C-C qui représentent 20 % des coefficients qui ont 80 % des effets sur la réponse (figure IV.6).

De même la figure IV.7 montre que tous les facteurs pH et la température ont un effet positif sur la réponse, et les facteurs concentration initiale du colorant et le temps de contact ont un effet négatif sur la réponse.

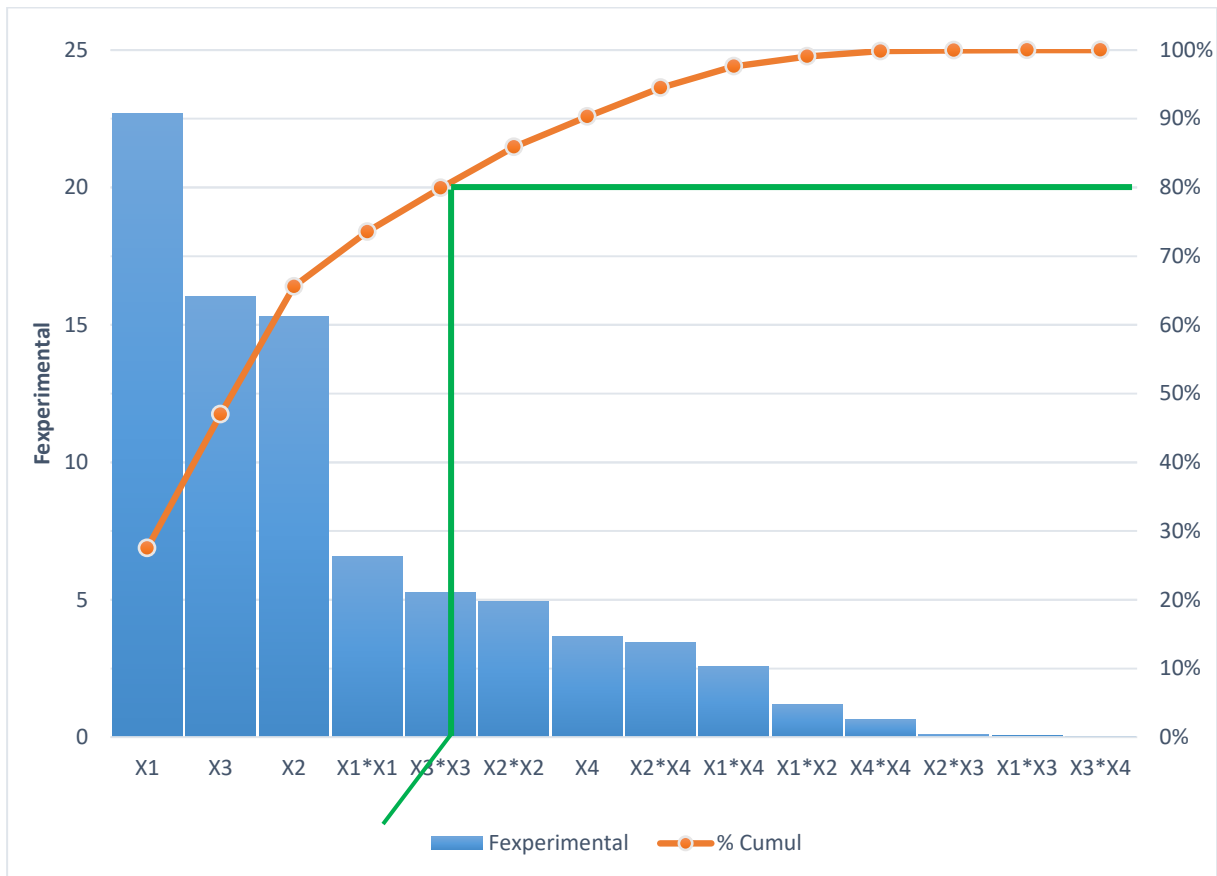


Figure IV.6 : Diagramme de Pareto

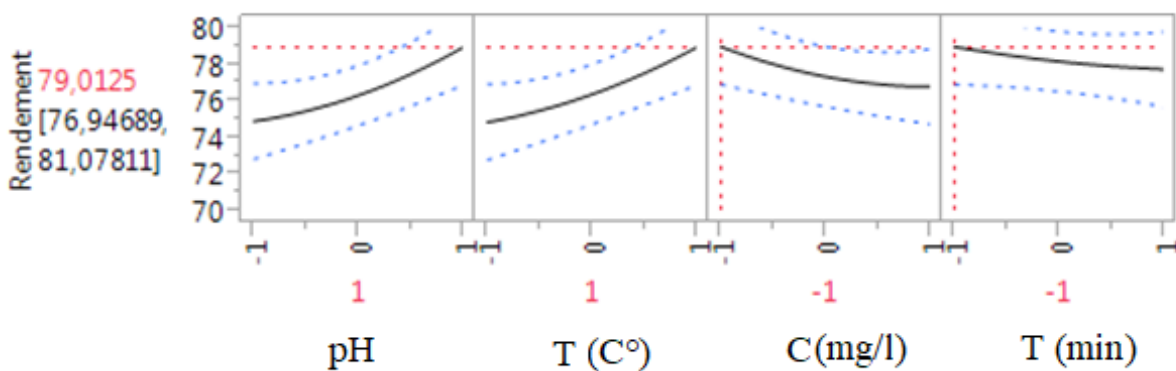


Figure IV.7 : Profileur de prévision.

IV.3.5. Validation de l'équation du model :

La comparaison des valeurs estimés par le model et les résultats expérimentaux (Tableau IV.11 et la figure IV.1) montre qu'on a une bonne estimation du model :

Tableau IV.11 : Comparaison entre les résultats expérimentaux et les valeurs calculées.

Expériences	(Rendement) Calé	(Rendement) Exp	Différence
1	77	77,035	-0,035
2	77,7	77,360	0,340
3	78	77,801	0,199
4	77,7	77,918	-0,218
5	78,31	78,517	-0,207
6	77,1	77,123	-0,023
7	80,5	79,830	0,670
8	77,94	77,686	0,254
9	79,98	80,550	-0,570
10	81,19	80,703	0,487
11	82,34	82,307	0,033
12	83,3	82,988	0,312
13	86	84,750	1,250
14	77,34	76,467	0,873
15	82,23	83,325	-1,095
16	76,8	76,035	0,765
17	80,11	81,097	-0,987
18	79,2	79,272	-0,072
19	80,4	80,550	-0,150
20	76,15	76,084	0,066
21	79,1	79,389	-0,289
22	77,67	77,597	0,073
23	77,72	77,597	0,123
24	77,53	77,597	-0,067
25	77,7	77,597	0,103
26	77,55	77,597	-0,047
27	77,49	77,597	-0,107
28	77,52	77,597	-0,077
29	77	77,035	-0,035
30	77,7	77,360	0,340
31	78	77,801	0,199

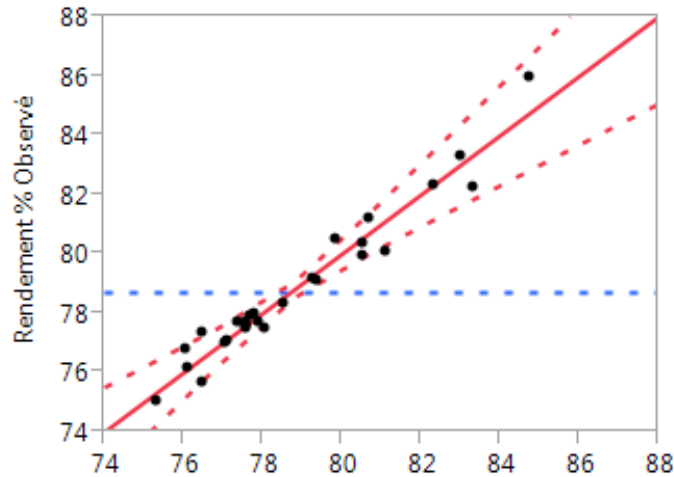


Figure IV.8 : Comparaison des résultats expérimentaux et calculés

IV.3.6. Optimisation :

Rappelons que le but de l'optimisation est de déterminer les conditions optimales d'obtention d'un rendement le plus élevé de l'adsorption de rhodamine B sur l'argile modifiée.

La représentation graphique de la réponse (rendement) dans l'espace des variables nous permet de tracer les surfaces de réponse et les courbes d'isoréponse du rendement en fonction de différentes facteurs. Ainsi, nous pouvons d'une part visualiser et analyser l'effet des facteurs les plus significants sur la réponse et d'autre part rechercher les conditions optimales d'obtention d'un rendement d'adsorption le plus élevé que possible.

La figure IV.10 montre les surfaces de réponse et les courbes d'isoréponse de la réponse rendement d'adsorption de RB sur l'argile modifiée.

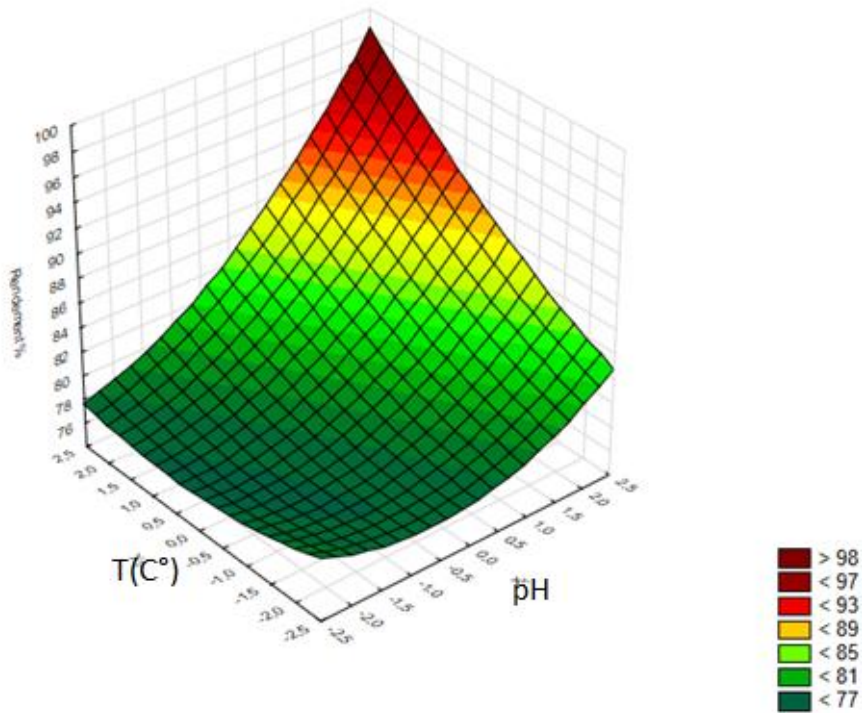


Figure IV.9 : Présentation graphique 3D de la surface de réponse.

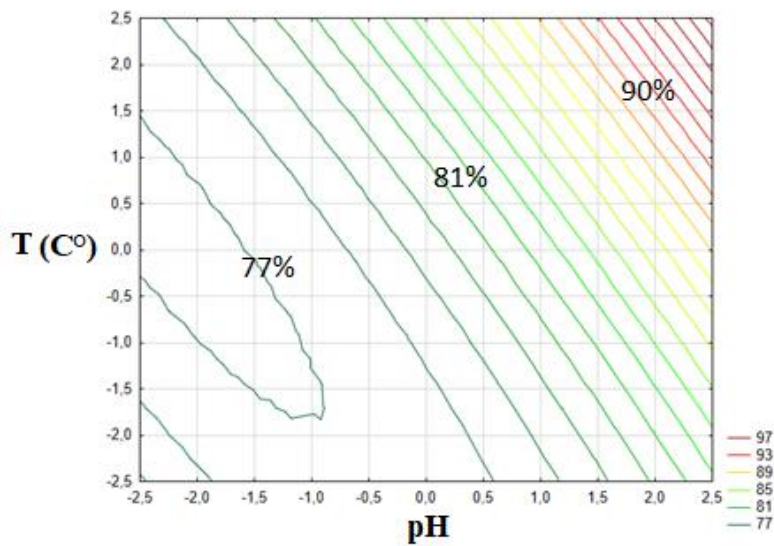


Figure IV.10 : Courbes d'isoresponses de rendement d'adsorption en fonction du pH et de la température.

L'analyse de ces courbes d'isoresponse montre que le minimum du rendement est de 77 %, cette valeurs est obtenu pour les valeurs de pH [5,5; 6,25] et de la température de milieu [35°C ; 55,5°C].

Par contre le rendement maximum qu'on peut estimer à partir de ces courbes atteint une valeur de 88,5 % pour des valeurs de pH=8,5 et T=65 C°, C=80 mg/l et temps=60 min, qui correspond à l'optimum rechercher.

IV.3.7. Vérification expérimentale :

La vérification expérimentale du point optimal répété plusieurs fois montre que le rendement d'adsorption de RB sur l'argile modifiée expérimental est identique au rendement estimé (Tableau IV.12),

Tableau IV.12 : Vérification expérimentale :

Facteurs	Valeurs optimales	Rendement expérimental
X ₁ = pH	8,5	88
X ₂ = Température (C°)	65	
X ₃ = Concentration initiale du colorant (mg/l)	80	
X ₄ = Temps de contact (min)	60	

Conclusion :

En conclue, la modélisation et l'optimisation de rendement d'adsorption du colorant rhodamine B par l'argile naturelle et l'argile modifiée sont étudiées. La méthodologie de surface de réponse associée au plan composite centré a été utilisée pour étudier les influences des quatre facteurs d'entrée, le pH, la température de milieu, la concentration initiale du colorant et le temps de contact sur la réponse (rendement d'adsorption).

Sur la base des résultats obtenus dans ce chapitre, l'étude des paramètres influents nous a permis de déterminer les conditions optimales ainsi que les effets de certains facteurs sur l'adsorption du colorant rhodamine B sur les deux adsorbants objets de cette modalisation.

Facteurs	Valeurs optimales	Rendement expérimental Argile naturelle
X₁= pH	8,5	79,5
X₂= Température (C°)	65	
X₃= Concentration initiale du colorant (mg/l)	60	
X₄= Temps de contact (min)	40	

Facteurs	Valeurs optimales	Rendement expérimental Argile modifiée
X₁= pH	8,5	88
X₂= Température (C°)	65	
X₃= Concentration initiale du colorant (mg/l)	80	
X₄= Temps de contact (min)	60	

Les résultats de l'étude cinétique montrent que l'argile modifiée est plus efficace par rapport l'argile naturelle pour l'adsorption du colorant rhodamine B.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le cœur de ce travail de thèse était d'étudier la valorisation des bio-adsorbants pour l'élimination de la pollution organique et résoudre le problème des eaux usées chargées de colorant. A cette fin, trois matériaux naturels ont été utilisés comme adsorbants pour éliminer le colorant rhodamine B des solutions aqueuses. Les matériaux valorisés sont la perlite expansée, l'argile naturelle et l'argile modifiée. Ces matériaux sont caractérisés par leurs abondances dans la nature et leurs faibles coûts, la perlite expansée a subi un traitement thermique spécial afin d'améliorer la capacité d'adsorption, l'argile naturelle a été utilisée à l'état pure et à l'état modifiée.

La première étape sur le terrain était l'extraction de l'argile naturelle, le concassage des roches extraites puis leur broyage et ensuite le tamisage.

La modification de l'argile a été faite par le (CTBA) bromure de cetyltriméthylammonium.

Les différents adsorbants utilisés ont été caractérisés par des méthodes d'analyses spectroscopiques, telles que l'infrarouge à transformée de fourrier (FT-IR), spectrométrie de fluorescence X à dispersion d'énergie (EDX), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermogravimétrique et l'analyse hydrique.

Après l'évaluation de l'adsorption du colorant rhodamine B sur les différents adsorbants sous l'effet des paramètres influents tels que le pH, la température, le temps de contact et la concentration initiale du colorant, des études cinétiques ont été entreprises afin de comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu.

Ces études ont montré que le processus d'adsorption de rhodamine B par les adsorbants est probant et variable selon l'adsorbant. L'élimination maximale de RB s'est avérée être de 82% avec la perlite expansée, 83.95 % avec l'argile naturelle et de 90.10% avec l'argile modifiée.

Une proposition d'un mécanisme réactionnel du processus d'adsorption nous a permis d'approcher les différentes étapes logiques de ce phénomène.

La modification de l'argile naturelle par le CTAB a dû entraîner une augmentation de son espacement inter-foliaire, une hydrophobicité de sa surface ce qui avait probablement créé cet environnement organique dotée d'une bonne affinité pour ce colorant organique RB.

Les modèles isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour la description de l'équilibre d'adsorption du colorant rhodamine B sur les adsorbants étudiés.

Les données d'adsorption à l'équilibre ont été mieux représentées par l'isotherme de Langmuir, l'indication de l'adsorption monocouche sur une surface homogène et les valeurs de Q_{\max} ont augmenté de 0.39 à 0.49 mg / g pour la perlite expansée, de 68.49 à 76.92 mg / g pour l'argile naturelle et de 78.74 à 89.28 pour l'argile modifiée. La cinétique d'adsorption a été bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre pour les trois adsorbants étudiés.

Le processus d'élimination de RB par les adsorbants utilisés est plus spontané aux températures supérieures tend à être endothermique.

Des résultats susmentionnés, on atteste que l'argile naturelle marocaine est dotée d'un potentiel très important pour l'élimination de ce type de colorant. Ainsi, avons-nous convenu qu'il était intéressant d'entamer des études de modélisation et d'optimisation de la quantité d'adsorption à l'aide de la méthodologie de surface de réponse basée sur la matrice de Plan Composite Centré pour optimiser les effets des quatre facteurs : le pH, la température, la concentration initiale de colorant et le temps de contact. Les calculs statistiques sont réalisés à l'aide du logiciel JMP.

D'après l'étude d'optimisation, la représentation graphique des effets influents sur l'adsorption de la rhodamine B sur l'argile naturelle a montré que les deux facteurs, le pH et la température de la solution, ont un effet positif sur le rendement d'adsorption, du fait que lorsque le facteur augmente de niveau le rendement augmente par conséquent.

Pour le cas de l'argile modifiée, nous avons remarqué que tous les facteurs (le pH, la température, la concentration initiale du colorant et le temps de contact) ont un effet positif sur le rendement.

Les données collectées dans la partie expérimentale ont conditionné le choix des adsorbants les plus performants, ce qui montre en clair que l'argile naturelle et modifiée sont plus performants par rapport la perlite expansée, et que la modification de l'argile naturelle a augmenté la capacité d'adsorption de ce matériau.

Perspectives :

Les perspectives susceptibles de mettre en valeur les résultats trouvés :

- Réaliser des études plus approfondies pour une valorisation à l'échelle industrielle des argiles étudiées ;
- Elaborer une étude technico-économique pour l'exploitation des argiles naturelles étudiées ;

- Une étude plus creusée sera poursuivie sur les argiles étudiées pour d'autres polluants organiques et inorganiques ;
- Une recherche sera abordée sur l'adaptation de l'argile étudiée aux nouvelles technologies de traitements des rejets liquides industriels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] Banerjee S., Sharma G. C., Dubey S., Sharma Y. C., *J Mater Environ Sci*, 6 (2015), 2045–2052.
- [2] Abidi N., Duplay J., Elmchaouri A., Jada A., Trabelsi-Ayadi M., *Journal of Colloid Science and Biotechnology*, 3 (2014), 98-110.
- [3] A. Li, A. Ismail, K. Thu, *Joint Journal of Novel Carbon Resource Sciences & Green Asia Strategy*, volume 01, Issue 01, (2014), 37-45.
- [4] Ackacha MA, Polec-Pawlak K, Jarosz M (2003) Identification of anthraquinone coloring matters in natural red dyestuffs by high performance liquid chromatography with ultraviolet and electrospray mass spectrometric detection. *J Sep Sci* 26: 1028-1034, doi: 10.1002/jssc.200301484
- [5] D. Wesenberg, I. Kyriakides, S.N. Agathos. (2003) *Biotechnol. Adv.* 22, 161–187.
- [6] O'Neill C, Hawkes FR, Hawkes DL, Lourenyo ND, Pinheiro HM, Delee W (1999) Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J Chern Technol Biotechnol* 74:1009-1018
- [7] Gomes JR (2001) *Estrutura e Propriedades dos Corantes*. Barbosa e Xavier Lda. Braga, Portugal
- [8] Zollinger H (1987) *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, New York, p 92
- [9] Kuhad RC, Sood N, Tripathi KK, Singh A, Ward OP (2004) Developments in microbial methods for the treatment of dye effluents. *Adv Appl Microbiol* 56:185-213
- [10] Forgacs E, Cserhati T, Oros G (2004) Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environ! Jnt* 30:953-971, doi:10.1016/j.envint.2004.02.001
- [11] Hao OJ, Kim H, Chiang P-C (2000) Decolorization of wastewater. *Crit Rev Environ Sci Technol* 30:449- 505, doi.org/10.1080/110643380091184237
- [12] Robinson T, McMullan G, Marchant R, Nigam P (2001) Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Biores Technol* 77 :247-255
- [13] AI-Degs YS, Khraishen MAM, Allen SJ, Ahmad MN (2000) Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Res* 34:927-935
- [14] Damiyine B., Guenbour A., Boussen R., *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (1) (2017) 345-355.
- [15] Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigments* 61:121-139
- [16] Mathur N, Bhatnagar P, Bakre P (2003) Assessing mutagenicity of textile dyes from Pali(Rajasthan) using Ames bioassay. *Appl Ecol Environ Res* 4(1): 111 - 118
- [17] Puvaneswari N, Muthukrishnan J, Gunasekaran P (2006) Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. *Indian J Exp Biol* 44:618-626
- [18] Pereira L, Coelho AV, Viegas CA, Ganachaud C, Iacazio G, Tron T, Robalo MP, Martins LO (2009b) On the mechanism of biotransformation of the anthraquinonic dye acid blue 62 by laccases. *Adv Synt Catal* 351:1857-1865, doi: 10.1002/adsc.200900271
- [19] O'Neill C, Hawkes FR, Hawkes DL, Lourenyo ND, Pinheiro HM, Delee W (1999) Colour in textile effluents-sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J Chern Technol Biotechnol* 74:1009-1018.

- [20] Razo-Flores E, Luijaten M, Donlon B, Lettinga G, Field A (1997) Complete biodegradation of the azo dye azodisalicylate under anaerobic conditions. *Environ Sci Techno* 31 :2098-2103.
- [21] Pinheiro HM, Touraud E, Thomas O (2004) Aromatic amines from azo dye reduction: status review with emphasis on direct UV spectrophotometric detection in textile industry wastewaters. *Dyes Pigments* 61:121-139.
- [22] Zhao X, Hardin I (2007) HPLC and spectrophotometric analysis of biodegradation of azo dyes by *Pleurotus ostreatus*. *Dyes Pigments* 73:322-325.
- [23] Ali H (2010) Biodegradation of synthetic dyes-a review. *Water Air Soil Pollut* doi:10.1007/s 11270-010-0382-4.
- [24] Puvaneswari N, Muthukrishnan J, Gunasekaran P (2006) Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes. *Indian J Exp Biol*44:618-626.
- [25] Ames B, McCann J, Yamasaki E (1975) Methods for detecting carcinogens and mutagens with the Salmonella/mammalian-microsome mutagenicity test. *Mut Res* 31 :347-364.
- [26] Alegre, J., Lapiedra, R. and Chiva, R. 2004. Linking operations strategy and product innovation: An empirical study of Spanish ceramic tile producers. *Research Policy*, 33(5): 829-839.
- [27] Hao OJ, Phull KK, Chen JM (1994) Wet oxidation of TNT red water and bacterial toxicity of treated water. *Water Res* 28:283- 290.
- [28] Damiyine B., Guenbour A., Boussen R., J. Mater. Environ. Sci. 8 (1) (2017) 345-355.
- [29] M.H. El-Naas, S. A. Al-Muhtaseb, S. J. Makhout, *Hazard. Mater.* 164 (2009) 720–725.
- [30] C. Tocchi, E. Federici, L. Fidati, R. Manzi, V. Vinciguerra, M. Petruccioli, *Water Res.* 46 (2012) 3334– 3344.
- [31] Y. Zhang, C. Causserand, P. Aimar, J. P. Cravedi, *Water Res.* 40 (2006) 3793–3799.
- [32] A. Dbrowski, Z. Hubicki, P. Podkocielny, E. Robens, *Chemosphere.* 56 (2) (2004) 91–106.
- [33] D.J. Ennigrou, L. Gzara, M.R. Ben Romdhane, Dhahbi, *Desalination.* 246 (1-3) (2009) 363–369.
- [34] B. Mondal, V.C. Srivastava, J.P. Kushawaha, R. Bhatnagar, S. Singh, I.D. Mall, *Sep. Purif. Technol.* 109 (2013) 135–143.
- [35] A.K. Verma, R.R. Dash, P. Brunia, *J. Environ. Manage.* 93 (2012) 154–168.
- [36] I. Hachoumi, I. El Ouahabi, R. Slimani, B. Cagnon, M. El Haddad, El Antri, S. Lazar, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (4) (2017) 1448–1459.
- [37] S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen and R. S. Ruoff, *Carbon*, 2007, 45,pp: 1558.
- [38] Chena. S-S., Lib, C-W., Hsua. H-D, Leeb. P-C, Changa. Y-M, Chia-Hao Yanga, *J. Hazard. Mater.*, 161(2–3) (2009) 1075–1080.
- [39] Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C., *J. Chemosphere*, 48, 1081–1088, (2002)
- [40] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Orflio JJM (1999) Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon* 37:1379- 1389
- [41] Rodriguez-Reinoso F, Martin-Martinez JM, Prado-Burguete C, McEnaney B (1987) A standard adsorption isotherm for the characterization of activated carbons. *J Phys Chem* 91 :515-516

- [42] Rodriguez-Reinoso F (1998) The role of carbon materials in the heterogeneous catalysis. *Carbon* 36 (3): 159- 175
- [43] Tabatabaei, S.H. and A. Liaghat, 2005. Using of natural zeolites as a heavy metals absorber for wastewater reuse in irrigation, Ninth International Water Technology Conference. IWTC9, pp: 1165-1174.
- [44] Li Zhaohui Li, Ioana Anghel, Robert S. Bowman 22. 1998. Sorption of Oxyanions by Surfactant-Modified Zeolite, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19(6): 843-857.
- [45] Gooch J. W., *Polyimide Fiber*. Springer, (2011).
- [46] Polatli M., Erdiñç M., Erdiñç E., Okyay E., *Environmental Research*, 86 (2001), 238–43.
- [47] Doğan M., Alkan M., Çakir Ü., *Journal of Colloid and Interface Science*, 192 (1997), 114–18.
- [48] Alkan M., Doğan M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 243 (2001), 280–91.
- [49] Doğan M., Alkan M., Çakir Ü., *Journal of Colloid and Interface Science*, 192 (1997), 114–18.
- [50] Sadik C., Albizane A., El Amrani I.E., *J. Mater. Environ. Sci*, 4 (2013), 981–986.
- [51] Klein, C; Hurlbut, C. Systematic Mineralogy Part IV: Silicates. *Manual of Mineralogy*, 20th Ed.; John Wiley & Sons: New York, 1985; 366-467.
- [52] Schultz, D. An Introduction to Soil Mineralogy. In *Minerals in Soil Environments*; Dixon, J., Weed, S., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, 1989; 1-34.
- [53] Douglas, L. Vermiculites. In *Minerals in Soil Environments*; Dixon, J., Weed, S., Eds.; Soil Science Society of America: Madison, WI, 1989; 635-676.
- [54] Mahammedi F., Benguella B., *J. Mater. Environ. Sci*, 7 (2016), 285–292.
- [55] Tahiri, A., P. Montero, H. El Hadi, D. Martínez Poyatos, A. Azor, F. Bea, and others, *Journal of African Earth Sciences*, 57 (2010), 1–13.
- [56] Pornaroonthama, Phuwadej, Nutthavich Thouchprasitchai, and Sangobtip Pongstabodee, *Journal of Environmental Management*, 157 (2015), 194–204.
- [57] Edahbi M., M. Khaddor, F. Salmoun, *J. Mater. Environ. Sci*. 5 (S1) (2014) 2135.
- [58] Meunier A., Cont. Pub. Inter. GB. Paris. ISBN: 978-2847030143. Vol 1 (2002) 1.
- [59] Balze D., Guide des analyses en pédologie: choix, expression, présentation, interprétation, INRA. Paris. Vol. 1. (2006) 1.
- [60] Vasquez, Erick S., Janice L. Cunningham, Justin B. McMahan, C. LaShan Simpson, and Keisha B. Walters, *J. Mater. Chem. B*, 3 (2015), 6411–19.
- [61] Li, Qian, Rajini P. Antony, Lydia Helena Wong, and Dickon H. L. Ng, *RSC Adv.*, 5 (2015), 100142–46.
- [62] Sing, K.S.W.; Everett, D.H.; Haul, R.A.W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 603–619.
- [63] Shields, J.E.; Lowell, S.; Thomas, M.A.; Thommes, M. *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*; Kluwer Academic Publisher: Boston, MA, USA, 2004; pp. 43–45.
- [64] De Boer J.H. (1958) *The Structure and Properties of Porous Materials*, Butterworths, London.
- [65] Damiyine B., Guenbour A., Boussen R., *J. Mater. Environ. Sci*. 8 (1) (2017) 345-355.

- [66] Damiyine B., Guenbour A., Boussen R., *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (3) (2017) 960-971.
- [67] Sumanjit, Seema Rani, Mahajan R.K., *Arabian J. Chem.* (2012).
- [68] Freundlich H.M.F., *Physik. Chemie (Leipzig)*, 57A (1906) 385–470.
- [69] Aharoni C., Ungarish M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73 (1977), 456–464.
- [70] Doğan M., Alkan M., Onganer Y., *Water, Air, and Soil Pollution*, 120 (2000) 229–248.
- [71] Mahammedi F., Benguella B., *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016) 285–292.
- [72] Ad C., Benalia M., Laidani Y., Elmsellem H., Henini G., Nouacer I., Djedid M., *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016) 319–330.
- [73] Langmuir I., *J. Chem. Soc.*, 38 (1916) 2221–2295.
- [74] Abd El-Latif M. M., Elkady M. F., *Desalination*, 255 (2010) 21–43.
- [75] Freundlich H.M.F., *Physik. Chemie (Leipzig)*, 57A (1906) 385–470.
- [76] Aharoni C., Ungarish M., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 73 (1977) 456–464.
- [77] Lagergren S., *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, 24 (1898) 1–39.
- [78] Ho Y. S., McKay G., *Chemical Engineering Journal*, 70 (1998) 115–24.
- [79] MORRIS J. C., WEBER W. J., *Advances in Water Pollution Research*, (1964) 231–66.
- [80] Ali R. M., Hamad H. A., Hussein M. M., Malash G. F., *Ecological Engineering*, 91 (2016) 317–32.
- [81] Sarı A., Şahinoğlu G., Tüzen M., *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51 (2012) 6877–86.
- [82] Doğan M., Alkan M., Onganer Y., *Water, Air, and Soil Pollution*, 120 (2000), 229–248.
- [83] Mahammedi F., Benguella B., *J. Mater. Environ. Sci.*, 7 (2016), 285–292.
- [84] Ali R. M., Hamad H. A., Hussein M. M., Malash G. F., *Ecological Engineering*, 91 (2016), 317–32.
- [85] Mohamed LAABD, Abdelhadi EL JAOUHARI, Hafsa CHAFAI, Nouh AARAB, Mohammed BAZZAOU, Abdallah ALBOURINE, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (4) (2015) 1049-1059
- [86] SAS Institute, *JMP Statistic and graphics Guide and user's Guide (version 3.3) USA*, 1997.
- [86] BOX G.E.P.; HUNTER W.G.; HUNTER J.S., *Statistics for experimenters*, WileyInterscience, New-York, 1978.

Annexes

Annexe I

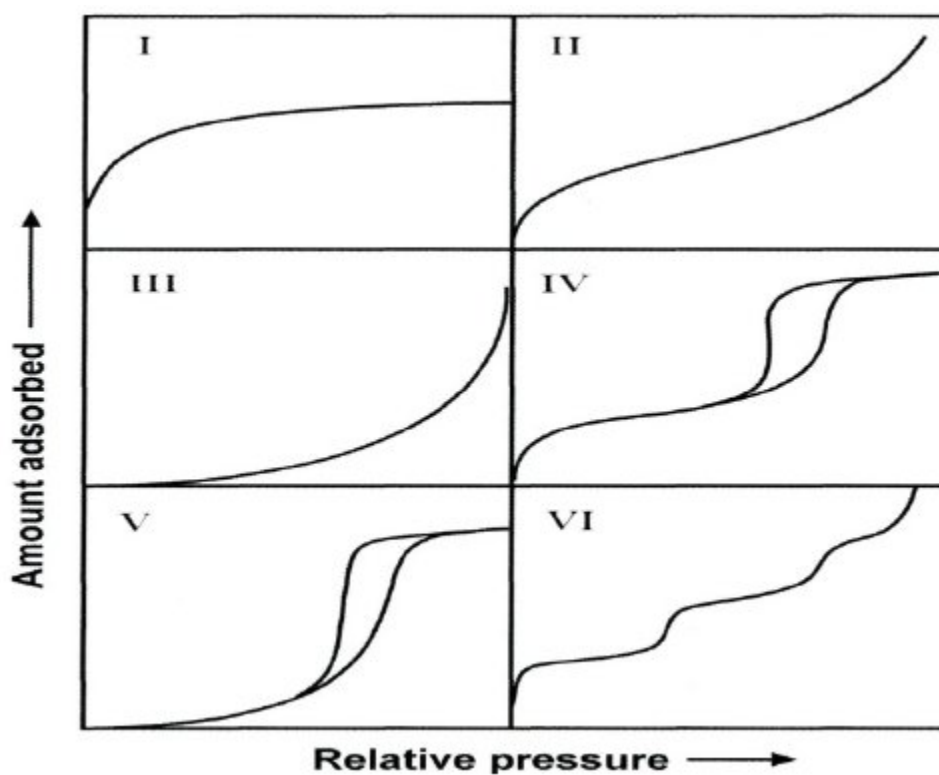


Figure 1 : Classification IUPAC des isothermes d'adsorption

Annexe II

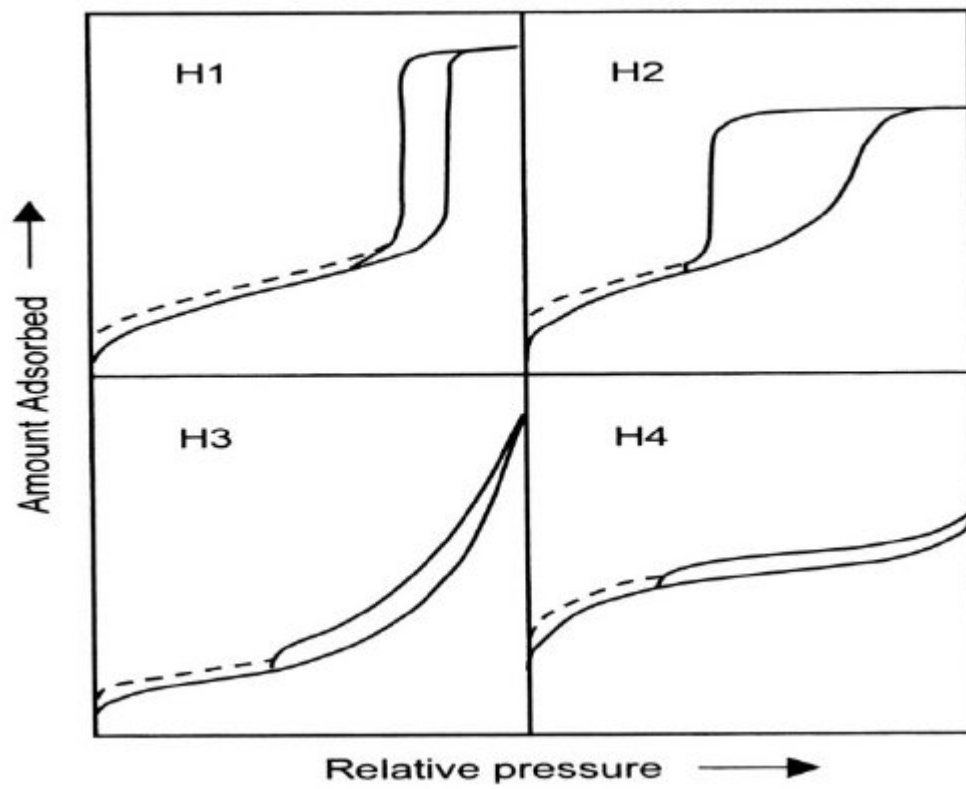


Figure 2 : The relationship between the pore shape and the adsorption-desorption isotherm.

Résumé

Ce travail a pour objet d'étudier et de modéliser l'adsorption du colorant rhodamine B (RB), à partir de solutions aqueuses par les matériaux naturels : la perlite expansée, l'argile naturelle et l'argile modifiée.

Les adsorbants utilisés pour notre étude ont été caractérisés par DRX, EDX, FTIR, l'analyse thermogravimétrique et l'analyse hydrique.

La cinétique de sorption de la RB par les trois adsorbants a été étudiée en termes de modèles de diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et intra-particule. Les résultats ont montré que le processus de sorption était mieux décrit par le modèle de pseudo-second ordre.

Les études thermodynamiques et les isothermes d'adsorption Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour décrire ce phénomène d'adsorption. La quantité éliminée dépend de la concentration initiale, du temps de contact, de la température et du pH de la solution.

L'étude de la cinétique d'adsorption du RB par les adsorbants étudiés permettent de dégager plusieurs résultats. La variation d'enthalpie ΔH° est positive, ce qui montre que le processus d'adsorption du RB est endothermique.

Des études de modélisation et d'optimisation de la quantité d'adsorption à l'aide de la méthodologie de surface de réponse basée sur la matrice de Plan Composite Centré pour optimiser les effets des quatre facteurs influents.

Mots-clefs (5) : Etudes cinétiques, isotherme d'adsorption, perlite expansée, rhodamine B, argile naturelle,

Abstract

The aim of this work is to study and modeling the adsorption of rhodamine B (RB) dye from aqueous solutions by biomaterials: expanded perlite, natural clay and modified clay.

The adsorbents used for our study were characterized by XRD, EDX, FTIR, thermogravimetric analysis and water analysis.

The sorption kinetics of RB by the three adsorbents was studied in terms of pseudo-first-order, pseudo-second-order and intra-particle diffusion models. The results showed that the sorption process was better described by the pseudo-second-order model.

The thermodynamic studies and adsorption isotherms Langmuir, Freundlich and Temkin were used to describe this adsorption phenomenon. The amount removed depends on the initial concentration, contact time, temperature and pH of the solution.

The study of the adsorption kinetics of RB by the adsorbents studied makes it possible to identify several results. The enthalpy change ΔH° is positive, which shows that the adsorption process of RB is endothermic.

Modeling and adsorption quantity optimization studies using the Central composite design based response surface methodology to optimize the effects of the four influencing factors.

Key Words : kinetic studies, adsorption isotherm, expanded perlite, rhodamine B, natural clay