



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN**

# THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT**

Spécialité : *Chimie Analytique & Environnement*

Par :

***M<sup>me</sup> LACENE NECER Imane***

Sur le thème

---

## **Extraction à base de particules magnétiques de polluants organiques et inorganiques**

---

Soutenue publiquement le 08 juillet 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

|                        |            |                       |                    |
|------------------------|------------|-----------------------|--------------------|
| Mr SELLES Chaouki      | Professeur | Université de Tlemcen | Président          |
| Mr OUKEBDANE Khalil    | MCA        | Université de Tlemcen | Directeur de thèse |
| Mr MORSLI Amine        | Professeur | Université USTOMB     | Examineur          |
| Mr HADJ YUCEF Mohammed | Professeur | Université USTOMB     | Examineur          |
| Mr BOURAS Brahim       | Professeur | Université de Tlemcen | Examineur          |
| Mr MAKHOUKHI Benamar   | Professeur | Université de Tlemcen | Examineur          |

*Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP)  
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

## Dédicaces

**T**out d'abord et avant tout, je tiens à remercier **DIEU** qui m'a aidé et m'a donné la force afin d'effectuer ce modeste travail.

### ♥ *A mes chers parents*

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Je n'en serais jamais être ce que je suis sans vous !*

### ♥ *A mon époux*

*Qui m'a poussé à donner plus, pour son amour et son formidable soutien. Aucune dédicace ne saura t'exprimer la profondeur de mes sentiments !*

♥ *A ma petite « Alae ».*

♥ *A toute ma belle famille*

♥ *A mes aimables frères et ma chère sœur que la vie m'a offerts, ceux sur qui j'ai toujours compté et qui m'ont toujours soutenu. Vous êtes les meilleurs !*

♥ *A mes ami(e)s et compagnons des mauvais jours. Merci pour vos aides et vos précieux conseils !*

Lacene-Necer Imane

*A la mémoire du notre directeur de laboratoire et  
regretté*

***Mr. Didi Mohamed Amine***

*Que dieu tout puissant accorde a sa sainte miséricorde  
et l'accueille en son vaste paradis.*

## **Remerciements**

**C**ette présente thèse a été réalisée au sein du Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification (LTSP) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen. Au terme de ces années de recherche, je souhaite exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements :

**A Mr OUKEBDANE Khalil** maître de conférences A à l'Université de Tlemcen, qui m'a fait l'honneur d'être mon directeur de thèse. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour avoir accepté de m'encadrer et pour sa présence, son aide et sa patience. Ses qualités scientifiques et surtout humaines m'auront largement encouragée pendant la réalisation de mon travail. Son inlassable activité, son enthousiasme m'ont fortement encouragée. Je ne saurais trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

**A Mr SELLES Chaouki**, professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, d'avoir été si généreux et si aimable d'accepter de présider ce jury.

**A Mr MORSLI Amine** professeurs à l'Université USTO d'Oran, **Mr HADJ YUCEF Mohammed** professeurs à l'Université USTO d'Oran, **Mr BOURAS Brahim** professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen ainsi que **Mr MAKHOUKHI Benamar** professeur à l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen pour l'intérêt qu'ils ont octroyé à ce travail en acceptant de le juger et pour avoir honoré de leur présence le jury de cette thèse.

**C'**est aussi pour moi une occasion de remercier toutes les personnes avec qui j'ai eu l'opportunité de travailler, pour leur bonne humeur et leur sympathie, les membres de LTSP surtout M<sup>lle</sup> Wafaa Benaouda et M<sup>lle</sup> Samira Bendjilali.

**M**a reconnaissance va également à mes collègues du laboratoire surtout **Wissam** et **Souad** pour les témoignages de sympathie et l'aide que j'ai pu trouver auprès d'eux.

## Sommaire :

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des tableaux

## **INTRODUCTION GENERALE**

### **Partie I : Etude bibliographique**

#### **Chapitre I : Pollution des eaux**

|  |    |
|--|----|
| I.1. La pollution des eaux usées .....                 | 5  |
| I.2. Les polluants .....                               | 6  |
| I.3. Pollution par les colorants .....                 | 6  |
| I.3.1. Généralité sur les colorants .....              | 6  |
| I.3.2. Origine des colorants .....                     | 7  |
| I.3.3. Les colorants synthétiques .....                | 7  |
| I.3.4. Classification des colorants .....              | 8  |
| I.3.4.1. Classification technologique .....            | 8  |
| I.3.4.2. Classification technique .....                | 8  |
| I.3.4.2.1. Colorants naturels .....                    | 8  |
| I.3.4.2.2. Colorants synthétiques .....                | 8  |
| I.3.4.3. Classification chimique .....                 | 8  |
| I.3.4.3.1. Colorants azoïques .....                    | 8  |
| I.3.4.3.2. Colorants anthraquinoniques .....           | 9  |
| I.3.4.3.3. Les colorants xanthènes .....               | 9  |
| I.3.4.3.4. Les colorants triphénylméthanes .....       | 9  |
| I.3.4.3.5. Les colorants indigoïdes .....              | 10 |
| I.3.4.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés .....      | 10 |
| I.3.4.3.7. Les phtalocyanines .....                    | 11 |
| I.3.4.4. Classification tinctoriale .....              | 11 |
| I.3.4.4.1. Les colorants acides ou anioniques .....    | 11 |
| I.3.4.4.2. Les colorants basiques ou cationiques ..... | 12 |
| I.3.4.4.3. Les colorants de cuves .....                | 12 |
| I.3.4.4.4. Les colorants directs .....                 | 13 |
| I.3.4.4.5. Les colorants dispersés .....               | 13 |
| I.3.4.4.6. Colorants à mordant .....                   | 13 |
| I.4. Toxicité et impact des colorants .....            | 14 |
| I.5. Normes et réglementations .....                   | 14 |
| I.6. Procédés de traitement des colorants .....        | 14 |
| I.6.1. Procédés biologiques .....                      | 14 |
| I.6.2. Procédés chimiques .....                        | 15 |
| I.6.2.1. Les procédés classiques d'oxydation .....     | 15 |
| I.6.2.2. Les procédés d'oxydation avancés (POA) .....  | 15 |
| I.6.3. Procédés physiques .....                        | 15 |
| I.7. Pollution par les métaux lourds .....             | 16 |
| I.7.1. Généralité .....                                | 16 |
| I.7.2. Définition des métaux lourds .....              | 16 |
| I.8. Pollution par le cuivre .....                     | 17 |
| I.8.1. Définition de cuivre .....                      | 17 |

|  |    |
|--|----|
| I.8.2. Propriétés physico-chimiques du cuivre .....  | 17 |
| I.8.3. Toxicité du cuivre .....  | 17 |
| <b><u>Chapitre II : Les Argiles : Minéralogie, structure et propriété physico-chimique</u></b> |    |
| II .1. Les argiles.....  | 19 |
| II.1.1. Généralités .....  | 19 |
| II.1.2. Définition.....  | 19 |
| II.1.3. Structure des minéraux argileux .....  | 19 |
| II.1.4. Classification des argiles .....   | 21 |
| II.1.5. Propriétés des minéraux argileux.....  | 21 |
| II.1.5.1. Capacité d'échange cationique (CEC).....   | 21 |
| II.1.5.2. Surface spécifique.....  | 22 |
| II.1.5.3. Propriété de gonflement.....   | 22 |
| II.1.5.4. La Colloïdalité .....  | 23 |
| II.1.5.5. La charge des surfaces argileuses .....  | 23 |
| II.2. La Bentonite.....  | 23 |
| II.2.1. Généralité.....  | 23 |
| II.2.2. Origine de la Bentonite .....  | 24 |
| II.2.3. Structure de la Bentonite.....   | 24 |
| II.2.4. Types des bentonites.....  | 25 |
| II.2.4.1. Bentonite sodique naturelle .....  | 25 |
| II.2.4.2. Bentonite calcique naturelle.....  | 25 |
| II.2.4.3. Bentonite activée.....   | 25 |
| II.2.5. Propriété de la Bentonite : .....  | 25 |
| II.2.5.1. Aptitude au Gonflement.....  | 25 |
| II.2.5.2. Cations échangeables et adsorption .....   | 26 |
| II.2.6. Utilisation de la bentonite.....   | 26 |
| <b><u>Chapitre III : Extraction en phase solide magnétique</u></b>                             |    |
| III.1. Généralités.....  | 28 |
| III.2. Les nanoparticules .....  | 28 |
| III.3. Les nanoparticules magnétiques .....  | 28 |
| III.3.1. Ferrofluides .....  | 29 |
| III.3.1.1. Définition.....   | 29 |
| III.3.1.2. Historique .....  | 29 |
| III.3.1.3. Composition chimique.....   | 30 |
| III.3.1.4. Propriétés magnétiques d'un ferrofluide .....                                       | 30 |
| III .3.1.4.1. Généralité .....   | 30 |
| III.3.1.4.2. Propriété magnétique des nanoparticules .....                                     | 31 |
| III.3.1.4.3. Comportement d'un ferrofluide.....  | 33 |
| III.3.1.5. Stabilité d'un ferrofluide .....  | 33 |
| III.3.1.5.1. Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides .....                               | 34 |
| III.3.1.5.2. Effet de la nature des contre-ions .....  | 34 |
| III.3.2. Utilisation des ferrofluides .....  | 35 |
| III.4. Les oxydes de Fer.....  | 35 |
| III.4.1. Définition.....   | 35 |
| III.4.2. Principaux types des oxydes de fer .....  | 36 |
| III .4.2.1. L'hématite .....   | 36 |
| III .4.2.2. La magnétite .....   | 37 |
| III.4.2.3. La maghémite .....  | 38 |
| III.4.3. Applications des nanoparticules d'oxyde de fer.....                                   | 38 |
| III.4.3.1. Applications biomédicales.....  | 38 |
| III.4.3.2. Applications au traitement des eaux usées .....                                     | 39 |

|  |    |
|--|----|
| III.4.3.3. Applications catalytiques.....                                    | 39 |
| III.4.3.4. Applications décoratives et cosmétiques.....                      | 39 |
| III.4.3.5. Application énergétique.....                                      | 39 |
| III.4.4. Synthèse des nanoparticules d'oxydes de Fer.....                    | 39 |
| III.5. Application des matériaux magnétique dans le traitement des eaux..... | 40 |

#### Chapitre IV : Théorie d'adsorption

|   |    |
|---|----|
| IV.1. Définition.....                                       | 44 |
| IV.2. Types d'adsorption.....                               | 44 |
| IV.3. Mécanisme de l'adsorption.....                        | 45 |
| IV.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....   | 46 |
| IV.4.1. Caractéristiques de l'adsorbat.....                 | 46 |
| IV.4.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant.....             | 46 |
| IV.4.3. Influence de pH.....                                | 47 |
| IV.4.4. Influence de température.....                       | 47 |
| IV.5. Cinétique d'adsorption.....                           | 47 |
| IV.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre..... | 47 |
| IV.5.2. Modèle du pseudo second ordre.....                  | 47 |
| IV.5.3. Modèle de Morris-Weber.....                         | 48 |
| IV.6. Isotherme d'adsorption.....                           | 48 |
| IV.6.1. Classification des isothermes d'adsorption.....     | 48 |
| IV.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....       | 50 |
| IV.6.2.1. Le modèle de Langmuir.....                        | 50 |
| IV.6.2.2. Le modèle de Freundlich.....                      | 51 |
| IV.6.2.3. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D-R).....    | 52 |
| IV.6.2.4. L'isotherme de Temkin.....                        | 52 |
| IV.6.2.5. L'isotherme de Sips.....                          | 53 |
| IV.7. Approche thermodynamique.....                         | 53 |
| IV.8. La désorption.....                                    | 54 |
| IV.9. Choix d'adsorbants.....                               | 54 |

#### Chapitre V : Méthodologie des plans d'expériences

|   |    |
|---|----|
| V.1. Généralités.....                             | 57 |
| V.2. Vocabulaire des plans d'expériences.....     | 57 |
| V.2.1. La réponse.....                            | 57 |
| V.2.2. Les facteurs.....                          | 57 |
| V.2.3. Domaine d'un facteur.....                  | 58 |
| V.2.4. Domaine d'étude.....                       | 58 |
| V.2.5. Surface de réponse.....                    | 59 |
| V.2.6. Notion de modélisation mathématique.....   | 59 |
| V.3. Criblage de facteurs.....                    | 60 |
| V.3.1. Les plans de criblage des facteurs.....    | 61 |
| V.3.2. Les plans d'optimisation des facteurs..... | 61 |
| V.4. Analyse graphique des résultats.....         | 63 |

#### Partie II : Protocole Expérimental

|   |    |
|---|----|
| I. Introduction.....  | 64 |
| II. Produits chimiques utilisés.....  | 65 |
| III. Appareils et instruments de mesure.....  | 66 |
| IV. Préparation d'adsorbant.....  | 67 |
| IV.1. Purification de la bentonite.....   | 67 |
| IV.2. Préparation de la Bentonite sodique (Na-Bt).....                              | 68 |
| IV.3. Synthèse de la bentonite magnétique (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt)..... | 68 |
| V. Techniques de Caractérisation.....   | 69 |

|   |    |
|---|----|
| V.1. Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....        | 69 |
| V.2. Diffractomètre de Rayons X (DRX).....                                | 69 |
| V.3. Microscope électronique à balayage (MEB) .....                       | 70 |
| V.4. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET.....              | 70 |
| V.5. Analyse thermogravimétrique (ATG) .....                              | 70 |
| V.7. pH point de charge zéro $pH_{PCZ}$ (point de charge nulle).....      | 71 |
| VI. Méthodes d'analyses par UV-Visible .....                              | 71 |
| VII. Préparation des solutions .....                                      | 72 |
| VII.1. Préparation des solutions des colorants textiles RB, BB et JG..... | 72 |
| VII.2. Préparation de la solution mère du cuivre(II) à 100 ppm .....      | 73 |
| VII.3. Préparation de la solution du PAN ( $10^{-3}M$ ).....              | 73 |
| VIII. Étude paramétrique d'extraction .....                               | 73 |
| VIII.1. Influence du pH .....   | 73 |
| VIII.2. Effet de la masse des particules.....                             | 73 |
| VIII.3. Cinétique d'adsorption .....                                      | 74 |
| VIII.4. Effet de la concentration initiale.....                           | 74 |
| VIII.5. Effet de température .....  | 74 |
| VIII.6. Effet de la force ionique .....                                   | 74 |
| IX. Etude de l'éluant .....   | 74 |
| IX.1. Effet de la nature de l'éluant .....                                | 74 |
| IX.2. Cinétique d'éluant.....   | 75 |
| IX.3. Effet de la concentration de l'éluant .....                         | 75 |
| X. Modélisation par plans d'expériences .....                             | 75 |

### **Partie III : Résultats et discussions**

#### **Chapitre I : Caractérisation des adsorbants**

|   |    |
|---|----|
| I.1. Spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX) .....        | 78 |
| I.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) ..... | 78 |
| I.3. Diffractomètre de Rayons X (DRX) .....                         | 79 |
| I.4. Microscope électronique à balayage (MEB).....                  | 80 |
| I.5. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET .....       | 81 |
| I.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....                         | 82 |
| I.7. pH de point de charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) .....                | 82 |
| Conclusion.....   | 83 |

#### **Chapitre II : Etude comparative l'adsorption des colorants azoïques anioniques et cationiques**

|  |     |
|--|-----|
| II.1. Introduction.....  | 86  |
| II.2. Analyse par UV-visible .....                                 | 86  |
| II.3. Procédé d'extraction .....                                   | 87  |
| II.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption.....          | 88  |
| II.4.1. Effet du pH .....  | 88  |
| II.4.2. Effet de la masse d'adsorbant .....                        | 89  |
| II.4.3. Effet du temps de contact.....                             | 90  |
| II.4.4. Effet de la concentration initiale de colorant .....       | 91  |
| II.4.5. Effet de la température.....                               | 91  |
| II.4.6. Effet de la force ionique.....                             | 92  |
| II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....               | 94  |
| II.5.1. Modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre ..... | 94  |
| II.5.2. Modèle de Morris-Weber.....                                | 96  |
| II.6. Etude des modèles de diffusion : .....                       | 97  |
| II.7. Isothermes d'adsorption .....                                | 99  |
| II.7.1. Isotherme de Langmuir .....                                | 99  |
| II.7.2. Isotherme de Freundlich .....                              | 100 |
| II.7.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich.....                     | 101 |



|  |     |
|--|-----|
| II.7.4. Isotherme de Temkin .....  | 102 |
| II.7.5. Isotherme de Sips.....   | 103 |
| II.8. Etude thermodynamique .....  | 104 |
| II.9. Mécanisme d'extraction proposée.....   | 106 |
| II.10. Régénération de la bentonite magnétique Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....  | 107 |
| Conclusion.....  | 109 |
| <b><u>Chapitre III : Etude de l'adsorption de colorant bleu de Bemacide(BB) et cuivre(II) par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt</u></b>                                   |     |
| III.1. Introduction .....  | 111 |
| III.2. Analyse par UV-visible .....  | 111 |
| III.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption .....  | 112 |
| III.3.1. Effet du pH initial.....  | 112 |
| III.3.2. Effet de la masse d'adsorbant.....  | 114 |
| III.3.3. Effet du temps de contact .....   | 115 |
| III.3.4. Effet de la concentration initiale.....   | 116 |
| III.3.5. Effet de la température .....   | 116 |
| III.3.6. Effet de la force ionique .....   | 117 |
| III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....  | 119 |
| III.4.1. Modèle du pseudo-premier et second ordre .....  | 119 |
| III.4.2. Modèle de Morris-Weber .....  | 121 |
| III.5. Etude des modèles de diffusion :.....   | 122 |
| III.6. Isothermes d'adsorption .....   | 123 |
| III.7. Etude thermodynamique.....  | 127 |
| III.8. Régénération de la bentonite magnétique Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....  | 128 |
| III.9. Interaction proposée entre le colorant BB et Cu(II) et la Bentonite Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....  | 130 |
| Conclusion.....  | 131 |
| <b><u>Chapitre IV : Adsorption par la Bentonite sodique Na-Bt</u></b>  |     |
| IV.1. Extraction par la Bentonite sodique .....  | 133 |
| IV.1.1. Effet de pH initial de la solution .....   | 133 |
| IV.1.2. Effet du temps de contact.....   | 134 |
| IV.1.3. Effet de la concentration initiale .....   | 135 |
| IV.1.4. Effet de la température .....  | 135 |
| Conclusion.....  | 136 |
| <b><u>Chapitre V : Modélisation de la sorption de colorant BB d'un mélange binaire (BB/Cu(II)) par un plan composite centre</u></b>                                    |     |
| V.1. Introduction .....  | 138 |
| V.2. Facteurs et domaine d'étude.....  | 139 |
| La méthode des surfaces de réponse comporte trois étapes : la construction du plan d'expérience, la modélisation de la réponse et les représentations graphiques. .... |     |
| V.3. Analyse statistique.....  | 140 |
| V.3.1. Matrice d'expériences/plan d'expérimentation .....  | 140 |
| V.3.2. Analyse de la variance (ANOVA).....   | 141 |
| V.3.2.1. Facteurs et significations .....  | 141 |
| V.3.2.2. Modèle mathématique .....   | 143 |
| V.4. Influence des différents paramètres sur l'adsorption du BB .....  | 144 |
| V.5. Régression de la surface de réponse .....   | 145 |
| V.6. Fiabilité, confiance et adéquation du modèle .....  | 146 |
| V.7. Modélisation de la conception expérimentale .....   | 146 |
| Conclusion.....  | 154 |
| Conclusion Générale .....  | 156 |
| Références bibliographiques .....  | 159 |

**Annexe**

**Résumé**

## *Abréviations & Symboles*

|   |  |
|---|--|
| <b><math>\epsilon</math></b> :          | Coefficient d'extinction molaire.  |
| <b><math>\Phi</math></b> :              | Vitesse d'agitation.   |
| <b><math>\mu</math></b> :               | Moment magnétique.   |
| <b><math>\lambda</math></b> :           | Bande d'adsorption.  |
| <b><math>\beta</math></b> :             | Constante liée à la surface externe et à l'énergie d'adsorption.           |
| <b>%Cu</b> :                            | Teneur en cuivre   |
| <b>Abs</b> :                            | Absorbance.  |
| <b>ATG</b> :                            | Analyse gravimétrique.   |
| <b>BB</b> :                             | Bleu de Bemacide.  |
| <b>BET</b> :                            | Brunauer, Emmett et Teller (mesure de la surface spécifique).              |
| <b>B<sub>T</sub></b> :                  | Variation en énergie d'adsorption  |
| <b>CCD</b> :                            | Plan composite centrée (en anglais : Central Composite Design).            |
| <b>C</b> :                              | Concentration de la solution étudiée.                                      |
| <b>C<sub>0</sub></b> :                  | Concentration initiale de colorant ou de métal dans la phase aqueuse.      |
| <b>C<sub>e</sub></b> :                  | Concentration de colorant ou de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre. |
| <b>CEC</b> :                            | Capacité d'échange cationique.   |
| <b>DRX</b> :                            | Analyse par diffraction des rayons X sur poudre.                           |
| <b>EPA</b> :                            | Agence de protection de l'environnement.                                   |
| <b>ETM</b> :                            | Eléments de traces métalliques.  |
| <b>ENOF</b> :                           | Entreprise Nationale des Substances Utiles et Matériaux non Ferreux.       |
| <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt</b> : | Bentonite magnétique.  |
| <b>IRTF</b> :                           | Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier.                         |
| <b>IRM</b> :                            | Imagerie par Résonance Magnétique  |
| <b>JG</b>                               | Janus Green.   |
| <b>K</b> :                              | Constante de vitesse.  |
| <b>K<sub>1</sub></b> :                  | Constante de vitesse à l'équation du pseudo premier ordre.                 |
| <b>K<sub>2</sub></b> :                  | Constante de vitesse à l'équation pseudo seconde ordre.                    |
| <b>K<sub>d</sub></b> :                  | Constante de distribution de sorption.                                     |
| <b>K<sub>F</sub> et n</b> :             | Constantes de Freundlich.  |
| <b>K<sub>L</sub></b> :                  | Constante d'équilibre de Langmuir.   |
| <b>K<sub>s</sub> et n</b> :             | Constantes de Sips.  |
| <b>K<sub>T</sub></b> :                  | Constante de Temkin  |
| <b>l</b> :                              | Epaisseur de la cellule optique.   |
| <b>M</b> :                              | Masse molaire.   |
| <b>m</b> :                              | Masse de chaque extractant.  |
| <b>MACS</b> :                           | Procédé de séparation chimique assistée magnétiquement.                    |
| <b>MEB</b> :                            | Microscopie électronique à balayage.                                       |
| <b>MSR</b> :                            | Méthode des surfaces de réponses.  |
| <b>ms</b> :                             | Aimantation spécifique.  |
| <b>M-SPE</b>                            | Extraction en phase solide magnétique.                                     |
| <b>Na-Bt</b> :                          | Bentonite sodique.   |

|                           |   |
|---------------------------|---|
| <b>NPs :</b>              | Nanoparticules.   |
| <b>N<sub>Cu</sub> :</b>   | Nature des contres-ions   |
| <b>pH :</b>               | Potentiel d'Hydrogène.  |
| <b>pH<sub>PCZ</sub> :</b> | Point de charge zéro.   |
| <b>q :</b>                | Capacité de sorption.   |
| <b>q<sub>e</sub> :</b>    | Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant. |
| <b>q<sub>m</sub> :</b>    | Quantité maximum de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant.       |
| <b>q<sub>t</sub> :</b>    | Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t. |
| <b>R% :</b>               | Rendement d'extraction.   |
| <b>RSM :</b>              | Response surface methodology  |
| <b>R :</b>                | Constante des gaz parfaits.   |
| <b>RB :</b>               | Rouge de Bemacide.  |
| <b>R<sub>L</sub> :</b>    | Facteur adimensionnel de Langmuir.  |
| <b>S :</b>                | Constante liée à l'épaisseur de la couche limite.                               |
| <b>SFX :</b>              | Spectrométrie par fluorescence des rayons X.                                    |
| <b>SIR :</b>              | Solvent impregnated resin.  |
| <b>t :</b>                | Temps.  |
| <b>T :</b>                | Température en kelvin.  |
| <b>tpm :</b>              | Tours par minute.   |
| <b>UV :</b>               | Ultraviolet.  |
| <b>V :</b>                | Volume de la solution aqueuse.  |
| <b>Vis :</b>              | Visible.  |

## Liste des figures

### Partie I : Etude bibliographique

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure I.1</b> : Structure chimique des colorants azoïques.....  | 8  |
| <b>Figure I.2</b> : Structure chimique des colorants anthraquinoniques. ....                                | 9  |
| <b>Figure I.3</b> : Structure chimique des colorants xanthènes.....   | 9  |
| <b>Figure I.4</b> : Structure d'un colorant triphénylméthane (vert de malachite). ....                      | 10 |
| <b>Figure I.5</b> : Structure chimique des colorants indigoïdes. ....                                       | 10 |
| <b>Figure I.6</b> : Structure chimique des colorants nitrés.....  | 10 |
| <b>Figure I.7</b> : Structure chimique des colorants phtalocyanines de cuivre. ....                         | 11 |
| <b>Figure I.8</b> : Structure chimique des colorants acides ou anioniques. ....                             | 11 |
| <b>Figure I.9</b> : Structure chimique des colorants basiques ou cationiques.....                           | 12 |
| <b>Figure I.10</b> : Structure chimique des colorants de cuves.....   | 12 |
| <b>Figure I.11</b> : Structure de colorants directs. ....   | 13 |
| <b>Figure I.12</b> : Structure d'un colorant dispersé. ....   | 13 |
| <b>Figure I.13</b> : Structure chimique des colorants mordants.....   | 13 |
| <b>Figure I.14</b> : Schématique de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim 1968). ....            | 20 |
| <b>Figure I.15</b> : Eléments structuraux tétraèdre et octaèdre. ....                                       | 20 |
| <b>Figure I.16</b> : Dispositions des moments magnétiques pour les matériaux d'ordre magnétique.....        | 31 |
| <b>Figure I.17</b> : Particules sous champ magnétique. ....   | 32 |
| <b>Figure I.18</b> : Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique.....                     | 32 |
| <b>Figure I.19</b> : Effet du pH sur le potentiel zêta et la stabilité d'un ferrofluide ionique. ....       | 34 |
| <b>Figure I.20</b> : Structure cristalline de l'hématite. ....  | 36 |
| <b>Figure I.21</b> : Structure cristalline de magnétite. ....   | 37 |
| <b>Figure I.22</b> : Représentation de type Ball and stick de la maille spinelle.....                       | 37 |
| <b>Figure I.23</b> : Structure cristalline de maghémite. ....   | 38 |
| <b>Figure I.24</b> : Schéma de l'adsorption physique. ....  | 44 |
| <b>Figure I.25</b> : Schéma de l'adsorption chimique.....   | 45 |
| <b>Figure I.26</b> : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux. .... | 45 |
| <b>Figure I.27</b> : Classification des isothermes selon Brunauer et Coll. ....                             | 49 |
| <b>Figure I.28</b> : Modèle d'adsorption de Langmuir. ....  | 51 |
| <b>Figure I.29</b> : Modèle d'adsorption de Freundlich.....   | 52 |
| <b>Figure I.30</b> : Phénomène d'adsorption et désorption.....  | 54 |
| <b>Figure I.31</b> : Schéma de la démarche associée à un plan d'expériences. ....                           | 57 |
| <b>Figure I.32</b> : Domaine de la variation d'un facteur. ....   | 58 |
| <b>Figure I.33</b> : Domaine d'étude « les points expérimentaux ».....                                      | 58 |
| <b>Figure I.34</b> : Surface de réponse.....  | 59 |
| <b>Figure I.35</b> : Plan composite pour deux facteurs.....   | 62 |
| <b>Figure I.36</b> : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs. ....  | 63 |
| <b>Figure I.37</b> : (a) Courbe d'iso-réponse et (b) surfaces de réponses. ....                             | 63 |

### Partie II : Protocol expérimentale

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II.1</b> : Bentonite sodique Na-Bt.....   | 68 |
| <b>Figure II.2</b> : Bentonite magnétique Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....         | 69 |
| <b>Figure II.3</b> : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible « SPECORD 210 plus ». .... | 72 |
| <b>Figure II.4</b> : Structure chimique de 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (PAN).....        | 73 |

### Partie III : Résultats et discussions

|  |     |
|--|-----|
| <b>Figure III.1</b> : Spectres IRTF de Na-Bt et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....  | 79  |
| <b>Figure III.2</b> : Diffractogramme DRX de la Bentonite (a) : Na-Bt et (b) : Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                                    | 80  |
| <b>Figure III.3</b> : Micrographies MEB de la surface de Bentonite : (a) Na-Bt, (b) Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                               | 81  |
| <b>Figure III.4</b> : Spectre ATG de la Bentonite : Na-Bt et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....  | 82  |
| <b>Figure III.5</b> : Point charge zéro (pHPCZ) de la bentonite : Na-Bt et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....  | 83  |
| <b>Figure III.6</b> : Spectre d'absorption du colorant RB et JG. ....  | 86  |
| <b>Figure III.7</b> : Courbe d'étalonnage des colorants : RB et JG.....  | 87  |
| <b>Figure III.8</b> : Influence du pH de l'adsorption de RB et JG. ....  | 89  |
| <b>Figure III.9</b> : Effet de la masse d'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption du RB et JG. ....  | 89  |
| <b>Figure III.10</b> : Cinétique d'adsorption de RB et JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....  | 90  |
| <b>Figure III.11</b> : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale. ....  | 91  |
| <b>Figure III.12</b> : Effet de la température sur le rendement d'extraction de RB et JG. ....   | 92  |
| <b>Figure III.13</b> : Effet de l'ajout de sels sur le rendement d'extraction des colorants RB et JG.....  | 93  |
| <b>Figure III.14</b> : Effet de l'ajout des sels KNO <sub>3</sub> et KSCN sur le rendement d'extraction des deux colorants le RB et le JG.....             | 94  |
| <b>Figure III.15</b> : Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre de RB et de JG. ....  | 95  |
| <b>Figure III.16</b> : Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre de RB et de JG.....  | 95  |
| <b>Figure III.17</b> : Application du modèle cinétique de Morris-Weber pour l'adsorption de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....       | 96  |
| <b>Figure III.18</b> : Application de modèle de diffusion à travers le film d'adsorption de RB et JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....          | 98  |
| <b>Figure III.19</b> : Application de modèle de la diffusion intraparticulaire d'adsorption de RB et JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....       | 98  |
| <b>Figure III.20</b> : Application de modèle de diffusion par réaction chimique d'adsorption de RB et JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....      | 99  |
| <b>Figure III.21</b> : Application du modèle de Langmuir pour l'extraction de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                     | 100 |
| <b>Figure III.22</b> : Application du modèle de Freundlich pour l'extraction de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....                   | 101 |
| <b>Figure III.23</b> : Application du modèle D-R pour l'extraction de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....                             | 102 |
| <b>Figure III.24</b> : Application du modèle Temkin pour l'extraction de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....                           | 102 |
| <b>Figure III.25</b> : Application du modèle Sips pour l'extraction de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....                            | 103 |
| <b>Figure III.26</b> : L'évolution de l'équation thermodynamique de l'adsorption de RB et JG.....  | 105 |
| <b>Figure III.27</b> : Illustration des interactions possibles entre la surface de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt et les deux colorants RB et JG. .... | 106 |
| <b>Figure III.28</b> : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....                                 | 107 |
| <b>Figure III.29</b> : Etude de la cinétique d'éluion pour la régénération de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....                                      | 108 |
| <b>Figure III.30</b> : Effet de la concentration de l'éluant pour la récupération quantitative du colorant RB et JG .....                                  | 108 |
| <b>Figure III.31</b> : Courbe d'étalonnage : colorant BB et le cuivre(II). ....  | 111 |
| <b>Figure III.32</b> : Courbe d'étalonnage de colorant BB et Cu(II).....   | 112 |
| <b>Figure III.33</b> : Influence du pH sur l'adsorption de BB et Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                                       | 113 |
| <b>Figure III.34</b> : Effet de la masse de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt sur l'adsorption de colorant BB et de Cu(II). ....                          | 114 |
| <b>Figure III.35</b> : Effet du temps de contact pour l'adsorption de BB et de Cu (II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....                         | 115 |
| <b>Figure III.36</b> : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale.....   | 116 |
| <b>Figure III.37</b> : Effet de la température sur le rendement d'extraction de BB et Cu(II). ....   | 117 |
| <b>Figure III.38</b> : Effet de la force ionique sur l'efficacité d'extraction de BB et Cu(II). ....   | 118 |

|   |     |
|---|-----|
| <b>Figure III.39</b> : Effet de la concentration NaCl et Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sur le rendement d'extraction. ....  | 118 |
| <b>Figure III.40</b> : Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption de BB et de Cu(II).....  | 119 |
| <b>Figure III.41</b> : Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption de BB et de Cu(II) .....  | 120 |
| <b>Figure III.42</b> : Modèle cinétique de Morris-Weber pour l'adsorption de BB et de Cu(II) .....  | 121 |
| <b>Figure III.43</b> : Application de modèle de diffusion à travers le film d'adsorption de BB et de Cu(II)<br>par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....   | 122 |
| <b>Figure III.44</b> : Application de modèle de diffusion intraparticulaire d'adsorption de BB et de Cu(II)<br>par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....   | 122 |
| <b>Figure III.45</b> : Application de modèle de diffusion par réaction chimique d'adsorption de BB et de<br>Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....   | 123 |
| <b>Figure III.46</b> : Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extraction de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt<br>.....  | 124 |
| <b>Figure III.47</b> : Isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extraction de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -<br>Bt. ....   | 124 |
| <b>Figure III.48</b> : Isotherme d'adsorption de D-R pour l'extraction de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ...   | 125 |
| <b>Figure III.49</b> : Isotherme d'adsorption de Temkin pour l'extraction de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.<br>.....   | 125 |
| <b>Figure III.50</b> : Isotherme d'adsorption de Sips pour l'extraction de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ...  | 126 |
| <b>Figure III.51</b> : Evolution de l'équation thermodynamique de l'adsorption de BB et de Cu(II).....  | 127 |
| <b>Figure III.52</b> : Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt .....   | 129 |
| <b>Figure III.53</b> : Effet de la cinétique d'éluion pour la récupération du BB et Cu (II). ....   | 129 |
| <b>Figure III.54</b> : Effet de la concentration de l'éluant sur la récupération du BB et Cu(II). ....  | 130 |
| <b>Figure III.55</b> : Mécanisme proposée d'interaction entre le BB et Cu(II) et Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . ....  | 131 |
| <b>Figure III.56</b> : Influence du pH sur l'adsorption de RB, BB, JG et de Cu(II) par Na-Bt. ....  | 133 |
| <b>Figure III.57</b> : Cinétique d'adsorption de BB, RB, JG et Cu(II) par Na-Bt. ....   | 134 |
| <b>Figure III.58</b> : L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale. ....   | 135 |
| <b>Figure III.59</b> : Effet de la température sur le rendement d'extraction (BB, RB, JG et Cu(II)). ....   | 136 |
| <b>Figure III.60</b> : Schéma de plan d'expérience composite centré. ....   | 138 |
| <b>Figure III.61</b> : Présentation graphique des principaux effets des paramètres sur l'efficacité<br>d'élimination du colorant BB. ....   | 144 |
| <b>Figure III.62</b> : Diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances<br>réelles. ....   | 146 |
| <b>Figure III.63</b> : Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique<br>tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : pH initial en fonction du temps<br>de contact.....              | 149 |
| <b>Figure III.64</b> : Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique<br>tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : pourcentage de cuivre en<br>fonction du temps de contact. ....  | 150 |
| <b>Figure III.65</b> : Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique<br>tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : pourcentage de cuivre par<br>rapport au pH initial. ....        | 151 |
| <b>Figure III.66</b> : Interactions des anions Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> avec des surfaces chargées. ....   | 151 |
| <b>Figure III.67</b> : Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique<br>tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : nature des contre-ions en<br>fonction du temps de contact. .... | 153 |

## Liste des tableaux

### Partie I : Etude bibliographique

|   |    |
|---|----|
| <b>Tableau I.1</b> : Les principaux groupes chromophores et auxochromes.....    | 7  |
| <b>Tableau I.2</b> : Les propriétés physico-chimiques du cuivre.....            | 17 |
| <b>Tableau I.3</b> : Valeurs de la CEC des principales familles d'argile .....  | 22 |
| <b>Tableau I.4</b> : Surface spécifiques de quelques particules argileuses..... | 22 |
| <b>Tableau I.5</b> : Les premières lignes des matrices de Hadamard. ....        | 60 |

### Partie II : Protocole expérimentale

|  |    |
|--|----|
| <b>Tableau II.1</b> : Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des produits utilisés. .... | 65 |
| <b>Tableau II.2</b> : Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés.....               | 66 |
| <b>Tableau II.3</b> : Domaine expérimental et niveaux de variables.....                            | 76 |

### Partie III : Résultats et discussions

|  |     |
|--|-----|
| <b>Tableau III.1</b> : Composition chimique de la bentonite naturelle (ENOF-Tlemcen). ....   | 78  |
| <b>Tableau III.2</b> : Paramètres texturaux et structuraux de la bentonite sodique et magnétique. ....   | 81  |
| <b>Tableau III.4</b> : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier et second ordre d'adsorption de RB et JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                                      | 95  |
| <b>Tableau III.5</b> : Paramètres cinétiques du modèle Morris-Weber appliqué à la cinétique d'adsorption de RB et de JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                             | 97  |
| <b>Tableau III.6</b> : Paramètres cinétiques de la diffusion des deux colorants RB et JG. ....   | 99  |
| <b>Tableau III.7</b> : Coefficients de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et de D-R pour l'adsorption du RB et du JG par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....                                 | 104 |
| <b>Tableau III.8</b> : les paramètres thermodynamiques d'adsorption de RB et JG sur le Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....   | 105 |
| <b>Tableau III.9</b> : Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage de BB et de Cu(II). ....  | 112 |
| <b>Tableau III.10</b> : Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre et de modèle de pseudo-second ordre d'adsorption de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. .... | 120 |
| <b>Tableau III.11</b> : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique d'adsorption de BB et de Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                     | 121 |
| <b>Tableau III.12</b> : Paramètres de la diffusion d'adsorption de BB et Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....  | 123 |
| <b>Tableau III.13</b> : Coefficients de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et de R-D pour l'adsorption du colorant BB et Cu(II) par Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt. ....                     | 126 |
| <b>Tableau III.14</b> : Paramètres d'adsorption thermodynamique de BB et Cu(II) sur le Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -Bt.....   | 128 |
| <b>Tableau III.15</b> : Comparaison de la capacité de sorption des ions de Cu (II) par certains matériaux sorbants .....   | 131 |
| <b>Tableau III.16</b> : Domaine expérimental et niveaux de variables .....   | 139 |
| <b>Tableau III.17</b> : Matrice de conception de plan et résultats d'expériences. ....   | 141 |
| <b>Tableau III.18</b> : Rapport d'analyse ANOVA du modèle quadratique de réponse de surface pour l'élimination de BB.....  | 142 |
| <b>Tableau III.19</b> : Valeurs des coefficients calculés (unités codées). ....  | 144 |

---

## ***INTRODUCTION GENERALE***

---



*« Une goutte d'eau suffit pour créer un monde »*

*Gaston Bachelard*

L'eau est un élément précieux indispensable à la vie. Cette ressource naturelle recouvre les trois quarts de notre planète, avec seulement 0,014% d'eau douce, il s'agit des eaux superficielles (rivières, lacs et étangs). Le secteur de l'eau reste caractérisé par l'acuité de certains problèmes, notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent de ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des sources de pollution. La forte croissance de la population mondiale et l'industrialisation accélérée ont provoqué plusieurs problèmes environnementaux graves.

Ces dernières décennies, la pollution de l'environnement est devenue une préoccupation majeure de tous les pays du monde. Les eaux usées contiennent divers polluants organiques et inorganiques et leurs déversements sans traitement dans la nature sont très nocifs pour l'environnement et les êtres humains, d'où l'importance de les traiter. Les métaux lourds et les colorants textiles sont parmi les polluants qui posent effectivement des problèmes particulièrement préoccupants sur l'environnement et la santé humaine vue leur résistance à la biodégradabilité, leur accumulation et leur utilisation dans plusieurs secteurs [1]. Ce sont des polluants courants dans les effluents de plusieurs industries tels que la fabrication de textiles, le tannage du cuir, l'industrie de transformation et les des industries métallurgiques [2].

Cette situation alarmante doit pousser les spécialistes (chercheurs, ingénieurs, techniciens...), de près ou de loin, à trouver des méthodes de dépollution ou de proposer des procédés industriels moins polluants afin de préserver nos ressources en eau et assurer une continuité de la vie à toutes les espèces existantes sur terre et aussi préserver la faune et la flore. Pour cela plusieurs techniques ont été développées pour le traitement des eaux usées, telles que l'oxydation/ozonation, la coagulation/floculation, la séparation membranaire, la photo-dégradation et le processus biologique, mais la plupart de ces méthodes conventionnelles sont insuffisants, et très chers [3,4].

Le procédé d'adsorption potentiel d'élimination des colorants et des métaux lourds est plus économique en raison de son efficacité, sa faible consommation d'énergie et sa simplicité d'utilisation [5, 6]. En effet, certains chercheurs ont montré qu'une grande variété de matériaux d'origine naturelle ou biologique peuvent fixer des quantités importantes de polluants présents dans l'eau. A cet égard, plusieurs minéraux argileux tels que la bentonite [7] la montmorillonite

[8], la zéolite [9] et le kaolin [10] ont été utilisées dans l'élimination des métaux et colorants des eaux usées. Cependant, ces argiles naturelles présentent parfois une affinité d'adsorption très faible pour les colorants et les ions métalliques en raison des faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant.

En revanche, l'utilisation alternative de matériaux magnétiques pour la séparation des polluants dans les effluents est une technologie innovante qui suscite un intérêt croissant. La séparation magnétique est une technique respectueuse de l'environnement (chimie verte) qui vise à offrir une efficacité optimale, un faible coût et une grande simplicité. Pour ces raisons, cette technique devient une application très prometteuse des sciences séparatives pour éliminer efficacement les polluants des solutions aqueuses. Au cours de la dernière décennie, des études ont été menées pour modifier les argiles naturelles avec des surfactants, des acides, des oxydes métalliques et de la magnétite afin d'améliorer la capacité d'adsorption et la stabilité mécanique et thermique des adsorbants argileux [11]. Les argiles supportées par des nanoparticules d'oxyde magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ont été largement utilisées comme adsorbant approprié pour l'élimination des polluants de l'eau en raison de plusieurs avantages, notamment : une excellente stabilité chimique et mécanique, une synthèse écologique, une économie, un bon potentiel d'adsorption et une séparation et une régénération efficaces de la solution aqueuse après adsorption par simple opération magnétique [12,13].

Dans ce travail, nous avons procédé à la fonctionnalisation de la bentonite par les nanoparticules de magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) dans le but de les utiliser comme adsorbant pour l'élimination des colorants textiles anioniques ou cationiques (bleu de Bemacide BB, rouge de bemacide RB, Janus Green JG) et des ions métalliques comme le cuivre(II).

Notre approche s'est d'abord portée sur la synthèse de la Bentonite magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  par la méthode de co-précipitation, puis sur sa caractérisation par différentes techniques : Spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX), analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction des Rayons X (DRX), analyse de la topographie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB), détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET), analyse thermogravimétrique (ATG) et pH point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ).

Ensuite, la détermination et l'optimisation des principaux paramètres d'extraction se feront par la variation du pH, la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale et la force ionique. Nous nous sommes par ailleurs intéressés à l'étude de l'effet de la température sur l'extraction liquide-solide de ces polluants, et ceci afin de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie, l'entropie et l'énergie libre d'extraction. Cette étude est

Suivie par une modélisation par plans d'expériences de la sorption d'un mélange binaire (colorant/métal) (BB/Cu(II)) en utilisant un plan composite centré (CCD).

En conséquence, cette thèse s'articule autour de (03) parties.

- *La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique en vue d'identifier le contexte dans lequel ces recherches ont été réalisées. Nous l'avons divisée en cinq chapitres afin de mieux structurer l'abondante littérature. Ainsi, le premier chapitre a pour but de traiter brièvement l'état des connaissances sur la pollution des eaux et son impact sur l'environnement et la santé. Quant au deuxième chapitre, il a été dédié à une brève présentation des argiles : minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques, suivi du troisième chapitre qui traite des nanoparticules et des matériaux magnétiques. Le quatrième chapitre est dédié aux théories de l'adsorption. Enfin, une revue sur la méthodologie des plans d'expériences fait l'objet du dernier chapitre.*
- *La deuxième partie, qui est la partie expérimentale, rapporte les travaux que nous avons réalisés dans le cadre de l'évaluation d'un procédé de décontamination de l'eau par la bentonite modifiée par des oxydes de fer magnétiques, notamment : les différents produits et équipements utilisés, les techniques adoptées et la description de l'ensemble des expériences réalisées pour mener à bien ce travail.*
- *L'ensemble des résultats établis sont discutés dans la troisième partie, à la lumière de la méthode de synthèse, de caractérisation, d'extraction magnétique et d'optimisation des plans expérimentaux et de leurs interprétations.*
- *Enfin, la thèse se terminera par une conclusion générale qui clôturera ce travail, en résumant les principaux résultats établis et quelques perspectives nécessaires à réaliser dans un futur proche.*

---

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

---

# *C* *h*apitre *I* *P*ollution des eaux

*L'eau est l'une des ressources les plus importantes, c'est le milieu de vie de la plupart des êtres vivants sur la terre. L'eau constitue 60 % en moyenne de la masse de tous les animaux et 75 % de la masse des végétaux. Elle couvre les trois quarts de la surface de la terre (la planète bleue) dont la majeure partie de l'eau sur terre est contenue dans les océans, les mers (~97 % du volume total d'eau disponible) et 3 % seulement est de l'eau douce consommable (rivières, ruisseaux, eau souterraine...). Les 2/3 de cette eau sont immobilisés dans les glaces et les neiges. Une eau usée, également appelée eau résiduaire ou effluent est une eau qui issue des activités anthropiques (domestiques, industrielles, agricoles) et qui subit une détérioration après usage.*

### **I.1. La pollution des eaux usées**

La pollution de l'eau est devenue l'un des problèmes environnementaux les plus importants de ces dernières décennies. La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, l'agriculture, les décharges de déchets domestiques et principalement des nombreuses activités industrielles qui continuent de générer divers polluants, notamment certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, métaux lourds, les colorants textiles...) [14,15].

#### **❖ Les types de pollution**

Il existe de nombreuses sortes de pollution, on cite les trois principaux types : la pollution physique, chimique, et biologique.

##### **• La pollution physique**

La pollution physique se produit lorsque la structure physique de l'environnement pollué est modifiée par divers facteurs. Elle regroupe la pollution solide qui provient des particules solides apportées par les eaux industrielles ainsi que les eaux de ruissellement issues des décharges de déchets à ciel ouvert. La pollution thermique qui se reproduit généralement par les eaux des circuits de refroidissement des centrales thermiques des usines, et la pollution radioactive qui provient des rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement des déchets radioactifs et les résidus des usines atomiques [16].

##### **• La pollution chimique**

L'industrie est l'origine principale de la pollution chimique de l'eau. On parle à ce titre de toutes les activités industrielles par exemple l'industrie alimentaire qui utilise des stabilisants, des colorants, des conservateurs, des graisses et des dérivés d'hydrocarbures. Les autres industries particulièrement polluantes sont celles des vêtements et des textiles (acides et bases, colorants), les industries pharmaceutiques et d'autre type des polluants dans ce groupe tel que les solvants, les métaux (Cu, Pb, Cd...), les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides, les sels...etc [17].

##### **• La pollution biologique**

La pollution peut être aussi d'origine biologique par des microorganismes (virus, protozoaires, bactéries, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc...), qu'elle provient de différentes sources comme les rejets des hôpitaux, l'agriculture ainsi que les rejets d'eaux usées [18]. Ce type de pollution se produit en association avec un changement de la qualité de l'eau et un changement de la flore et de la faune propre du milieu.

## **I.2. Les polluants**

Un polluant est toute substance d'origine naturelle ou anthropique qui s'accumule dans l'eau ou le sol et modifie l'équilibre naturel de ces écosystèmes. Si la concentration du polluant dépasse un certain seuil, cela représente nécessairement un risque sur l'environnement.

Les composés polluants peuvent être classés en différentes classes selon leurs compositions et leurs domaines de toxicité ou d'utilisation. Nous avons choisi dans ce volet de ne parler que des principales classes de polluants chimiques, les plus fréquents et ceux qui posent des problèmes reconnus dans l'environnement.

### ➤ **Les polluants organiques**

L'eau peut être contaminée par un certain nombre de composés organiques tels que : les pesticides et biocides, les médicaments, les hydrocarbures, les composés phénoliques les détergents, les colorants... etc.

### ➤ **Les polluants minéraux**

Ils sont représentés essentiellement par les éléments-traces métalliques (ETM). Les principaux ETM rencontrés dans les eaux sont le cuivre (Cu), le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le zinc (Zn) et le nickel (Ni). Ces éléments sont présents naturellement dans les roches et les sols [19].

*Remarque : Nous nous intéressons plus particulièrement, par la suite dans cette étude, à la pollution des colorants textiles (Bleu et Rouge de Bemacide et Janus Green) et des métaux lourds tels que le cuivre (Cu).*

## **I.3. Pollution par les colorants**

### **I.3.1. Généralité sur les colorants**

Un colorant est défini comme étant une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support [20]. La fixation du colorant se fait par adsorption ou par création de liaisons chimiques. Les colorants sont utilisés pratiquement dans tous les domaines que cela soit en textile et tannerie, ou bien en agroalimentaire pour colorer les bonbons et les boissons, ou encore en imprimerie pour fabriquer l'encre et du papier, et en industrie du bâtiment comme pigments des peintures, matériaux de construction et de céramiques, au point où leur industrie constitue aujourd'hui un domaine primordial de la chimie [21]. Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, cette propriété est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. Ces caractéristiques propres aux colorants synthétiques accroissent leur persistance dans l'environnement, causant des dégâts considérables car ils sont toxiques même à des faibles concentrations et qui les rendent peu disposés à la biodégradation [22].

### I.3.2. Origine des colorants

A l'époque, les matières colorantes utilisées étaient d'origine naturelle extraites soit des végétaux comme l'indigo ou d'animaux comme le carmin qui est extrait de la cochenille. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle [23]. Au début du XX<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [24]. La première matière colorante synthétique appelé « mauve » (aniline, colorant basique) a été découverte en 1856 par le chimiste anglais *William Henry Perkin*. Après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par *Kekulé* cela crée une révolution dans le domaine de colorants synthétique [25].

### I.3.3. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (400 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène, plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense. Les chromophores sont des groupes aromatiques, conjugués, comportant des liaisons non-liantes ou des complexes de métaux de transition. D'autres groupes d'atomes du chromogène intensifient ou changent la couleur due au chromophore dit auxochromes [26]. Les principaux groupes chromophores et auxochromes sont classés par intensité croissante dans le tableau suivant.

**Tableau I.1:** Les principaux groupes chromophores et auxochromes.

| Groupes chromophores      | Groupe auxochromes                  |
|---------------------------|-------------------------------------|
| Azo (-N=N-)               | Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )  |
| Nitroso (-N=O)            | Amine secondaire (-NHR)             |
| Carbonyl (>C=O)           | Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> ) |
| Vinyl (-CH=CH-)           | Hydroxyl (-OH)                      |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> ) | Alkoxy (-OR)                        |
| Sulphure (>C=S)           | Donneurs d'électrons (-Cl)          |



### I.3.4. Classification des colorants

#### I.3.4.1. Classification technologique

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité). Cette classification comprend trois éléments :

- *Le nom générique de la classe d'application.*
- *La couleur.*
- *Le numéro d'ordre chronologique d'inscription ou " colour index ".*

#### I.3.4.2. Classification technique

##### I.3.4.2.1. Colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et les corps des animaux. Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage.

##### I.3.4.2.2. Colorants synthétiques

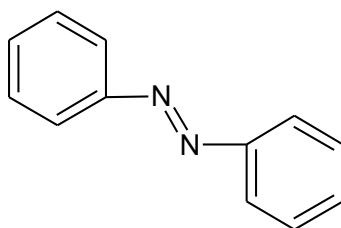
Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels.

#### I.3.4.3. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

##### I.3.4.3.1. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 60 % de la production mondiale de matières colorantes [27].



**Figure I.1:** Structure chimique des colorants azoïques.

### I.3.4.3.2. Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques ou colorants d'anthraquinone sont un groupe important de colorants, le plus abondant après les colorants azoïques. Ils représentent 20 à 25% du marché des colorants textiles. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino [28]. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

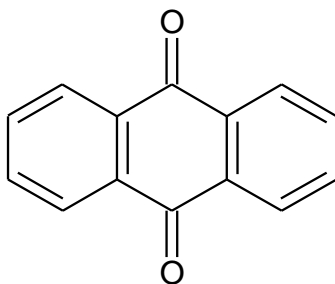


Figure I.2: Structure chimique des colorants anthraquinoniques.

### I.3.4.3.3. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui contiennent des dérivés de la fluorescéine. Ils possèdent une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [29]. Les colorants de cette famille sont constitués d'un cycle de pyrène encadré par deux cycles de benzène.

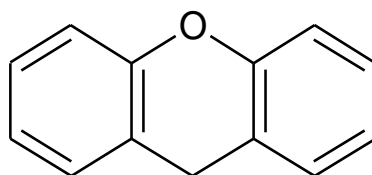
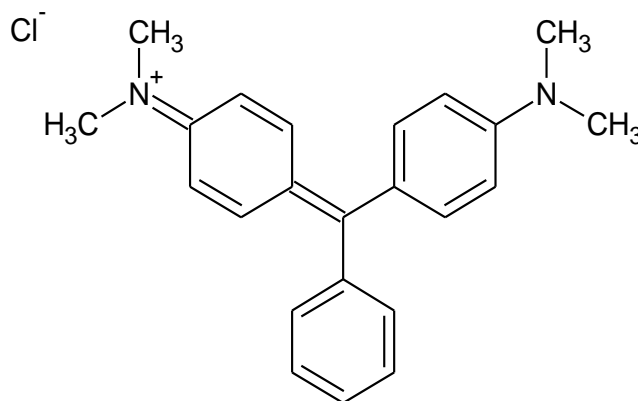


Figure I.3: Structure chimique des colorants xanthènes.

### I.3.4.3.4. Les colorants triphénylméthanés

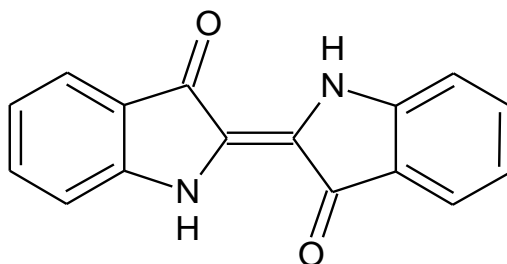
Les colorants triphénylméthanés dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés [30]. Le triphénylméthane et ses dérivés possèdent une valeur commerciale importante car ils sont utilisés intensivement dans l'industrie du papier et du textile, ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.



**Figure I.4 :** Structure d'un colorant triphénylméthane (vert de malachite).

#### I.3.4.3.5. Les colorants indigoïdes

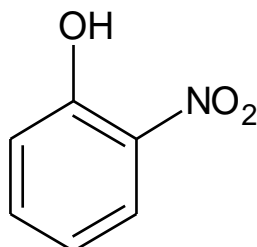
La famille des colorants indigoïdes tire leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Les colorants indigoïdes sont insolubles dans l'eau. Les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicaux [31].



**Figure I.5 :** Structure chimique des colorants indigoïdes.

#### I.4.4.3.6. Les colorants nitrés et nitrosés

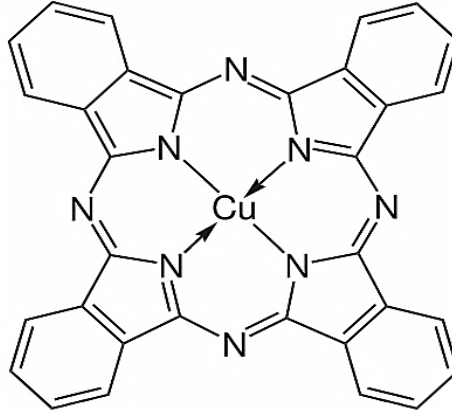
C'est une classe de colorant très ancienne et relativement limitée en nombre. Ces colorants possèdent une structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro(-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [32].



**Figure I.6:** Structure chimique des colorants nitrés.

### I.3.4.3.7. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines sont des composés possédant une structure complexe formée d'un atome central de cuivre. Ces colorants sont obtenus après réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Co, Pt, Ni...) [33].



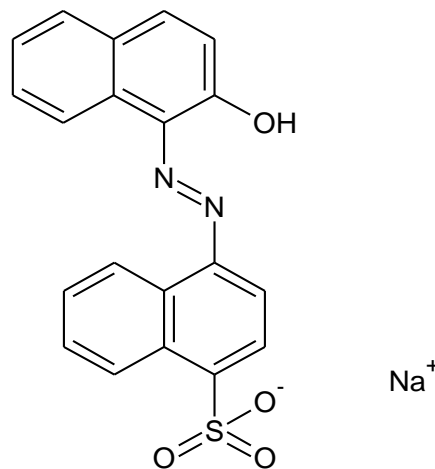
**Figure I.7 :** Structure chimique des colorants phtalocyanines de cuivre.

### I.3.4.4. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome, qui détermine le type de la liaison colorant-substrat.

#### I.3.4.4.1. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides ou anioniques sont des composés solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates. Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamides) en bain acide. Le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles nous donne une affinité importante colorant-fibre [34].



**Figure I.8:** Structure chimique des colorants acides ou anioniques.

### I.3.4.4.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des colorants qui ont une très bonne solubilité dans l'eau car ils sont des sels d'amines organiques, les liaisons se réalisent entre les sites anioniques des fibres et les sites cationiques des colorants. Ces colorants peuvent teindre directement la laine, la soie et les fibres acryliques...etc [35].

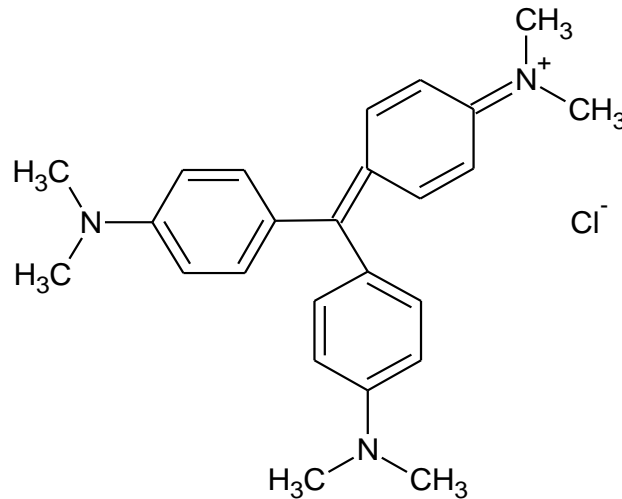


Figure I.9: Structure chimique des colorants basiques ou cationiques.

### I.3.4.4.3. Les colorants de cuves

Les colorants de cuves sont insolubles dans l'eau. Ces colorants sont largement utilisés, comme l'indigo pour la teinture des articles jean. La première étape est une réduction alcaline du colorant qui permet la formation de leuco-dérivé (forme soluble) et la deuxième étape est une ré-oxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui permet sa fixation sur les fibres [36].

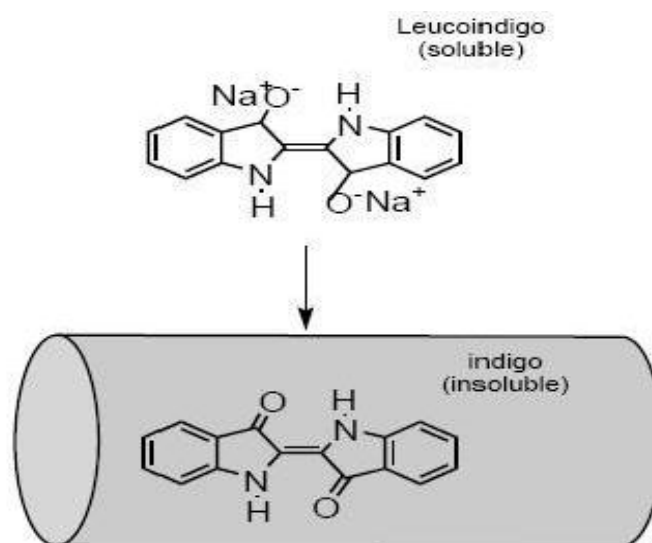


Figure I.10 : Structure chimique des colorants de cuves.

#### I.3.4.4.4. Les colorants directs

Cette classe de colorants anioniques tire son nom de sa propriété d'avoir une affinité directe pour les fibres cellulosiques. Ils se fixent sur les fibres par des liaisons faibles ce qui explique leurs résistances limitées aux épreuves humides (eau, lavage...) [37].

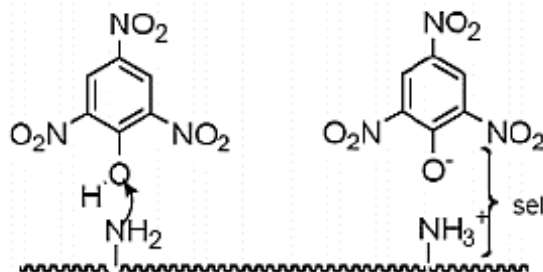


Figure I.11: Structure de colorants directs.

#### I.3.4.4.5. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau. Ils sont appliqués sous forme d'une poudre fine dispersée dans le bain de teinture. Et ils sont appliqués dans la teinture des fibres artificielles et synthétiques [38].

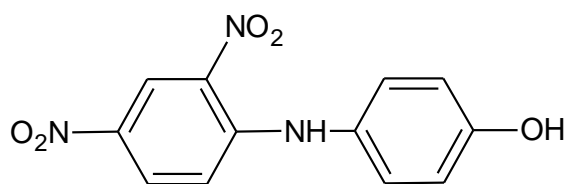


Figure I.12: Structure d'un colorant dispersé.

#### I.3.4.4.6. Colorants à mordant

Ce sont des colorants solubles et nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et Cr). Le chrome est en fait le métal le plus utilisé si bien que les colorants à mordant sont souvent appelés colorants au chrome ou colorants chromatables [39].

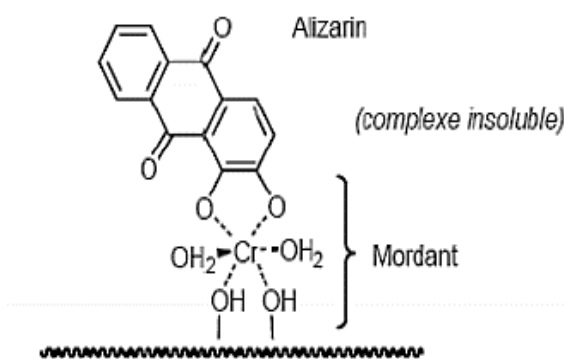


Figure I.13: Structure chimique des colorants mordants.

#### **I.4. Toxicité et impact des colorants**

De grandes quantités d'eaux usées contiennent des colorants résiduels qui sont visible dans l'eau même à des très faibles concentrations. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire. Les colorants synthétiques font partie des substances qui présentent de grands risques pour la santé humaine. Ils provoquent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et notamment des tumeurs bénignes et malignes de la vessie. De nombreuses études ont considérés les colorants azoïques, les colorants les plus toxiques. Ils possèdent des effets cancérogènes pour l'homme [40]. Cet effet cancérogène est dû principalement à la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl) [41]. En effet les colorants aminés provoquent des irritations de la peau, des dermites et d'eczéma d'ulcération ...etc. L'Agence de protection de l'environnement (EPA) a estimé que l'évaluation du risque de cancer nécessite une limite de concentration de 3,1 µg.L<sup>-1</sup> de colorants azoïques dans l'eau potable [42]. Le traitement des effluents chargés de colorants est donc essentiel pour la protection de l'environnement.

#### **I.5. Normes et réglementations**

La législation sur les rejets d'eaux devient de plus en plus stricte. L'Algérie est dotée d'une réglementation 06-141 sur les rejets d'effluents textiles dans le milieu hydrique (*Annexe I*).

#### **I.6. Procédés de traitement des colorants**

Après chaque étape de la teinture des textiles, du cuir, du papier et de la peinture, de très grandes quantités de colorants toxiques sont libérées dans la nature. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. Les techniques de dépollution les plus courantes dans le domaine des textiles qui existent actuellement sont les procédés physico-chimiques (adsorption, filtration membranaire, de séparations solide-liquide : précipitation, coagulation, floculation et décantation, ... etc.) et biologiques (traitement aérobie, anaérobie, ... etc.) [43].

##### **I.6.1. Procédés biologiques**

Les procédés biologiques sont adaptés à un grand nombre de polluants organiques, mais pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants et de leur toxicité. Le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> sert de qualifier la biodégradabilité d'un effluent, il sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Généralement la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO<sub>5</sub> < 2, cependant elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse la valeur 3 [44].

### **I.6.2. Procédés chimiques**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de fortes concentrations. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

#### **I.6.2.1. Les procédés classiques d'oxydation**

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les techniques d'oxydation classiques utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium (NaOCl), l'ozone (O<sub>3</sub>), ou encore le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [45]. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile.

#### **I.6.2.2. Les procédés d'oxydation avancés (POA)**

Les procédés d'oxydation avancés sont variés et considérés comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau. Certaines méthodes sont basées sur l'utilisation de l'ozone (ozonation assistée par la présence de peroxyde d'hydrogène, ozonation couplée au rayonnement ultraviolet), ou sur l'utilisation des rayonnements ultraviolets (photolyse seule, photolyse assistée par la présence de peroxyde d'hydrogène ou par l'ozone). D'autres techniques sont basées sur l'utilisation du réactif de Fenton «Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>» (simple Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton), photocatalyse hétérogène (utilisation de matériaux semi-conducteurs tels que le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>), la radiolyse, et des procédés électriques et sonochimiques (utilisation de décharges plasma ou sur le bombardement électronique) [46].

### **I.6.3. Procédés physiques**

Les méthodes d'élimination des colorants physiques classiques sont l'adsorption, la coagulation ou la floculation, l'échange d'ions, la filtration membranaire, la nanofiltration ou l'ultra filtration et l'osmose inverse. Les méthodes physiques basées sur la coagulation-floculation des colorants sont efficaces pour l'élimination des colorants principalement soufrés et dispersés, mais ils ne sont pas adaptés pour les colorants acides, directs, réactifs et de cuve [47]. Les procédés membranaires tels que l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse sont d'une efficacité quasi absolue, mais leur principale limite est le coût élevé des membranes qui doivent être



renouvelées périodiquement en raison de problèmes de colmatage. D'autre part on parle de la technique d'adsorption qui est la technique la plus largement utilisée dans le traitement des eaux usées industrielles vu à sa mise en œuvre facile et peu coûteuse par rapport aux autres techniques. Le principe de cette technique est de piéger les polluants (organiques et minéraux) par un matériau solide appelé adsorbant, mettant en jeu différentes interactions «adsorbant-adsorbat». Il existe dans la littérature plusieurs exemples d'adsorbants (argiles, zéolites, alumines activées, biomasses, charbon actif, ...etc.) utilisés dans des procédés de décoloration des eaux [48]. Pour cette étude, notre choix est porté à un adsorbant, efficace et peu coûteuse, appelée *la Bentonite magnétique*.

## **I.7. Pollution par les métaux lourds**

### **I.7.1. Généralités**

Les organismes vivants ont besoin de certains métaux lourds tels que Co, Cu, Fe et Mn à l'état de traces tandis que d'autres (As, Pb...) sont hautement toxiques même à très faible concentration. Les métaux lourds jouent un rôle important dans les progrès industriels et technologiques à cause de la demande croissante des technologies modernes. En raison de leur toxicité et de leur persistance dans la nature, le plomb, le mercure, le cuivre, le cadmium, le nickel et le chrome sont parmi les contaminants les plus courants trouvés dans les rejets d'effluents industriels [21]. Ce type de pollution est une préoccupation majeure car ils ne sont pas biodégradables et peuvent ne pas être métabolisés ou décomposés, de sorte qu'ils peuvent s'accumuler dans l'environnement entraînant une intoxication. Certains métaux lourds se bioaccumulent dans la chaîne alimentaire et peuvent donc se concentrer dans les organismes vivants, atteignant des taux très élevés chez certaines espèces consommées par l'homme [49].

### **I.7.2. Définition des métaux lourds**

Les métaux lourds sont des éléments métalliques naturels dont le poids atomique se situe entre 63,5 et 200,6 g.mol<sup>-1</sup>, et dont la densité spécifique est supérieure à 5,0 g.cm<sup>-3</sup>. Les métaux lourds doivent être regroupés dans ce que l'on appelle les éléments de traces métalliques (ETM), car on les retrouve dans des milieux naturels à des concentration faible.

Les métaux lourds ont diverses origines tels que les roches du sol (arsenic, plomb), les engrais (cadmium, plomb ...), la pollution atmosphérique, les effluents industriels, les boues urbaines, les activités pétrochimiques, ...etc. Cependant, l'industrie reste responsable de la quasi-totalité des rejets de métaux, sous leurs différentes formes dans l'eau, les métaux qui se retrouvent dans les eaux usées sont en général le Cu, As, Pb, Cd, Al, Co, Mn, Ni, Ag, ...etc. Dans ce manuscrit, nous nous concentrerons sur le cation métallique : *l'ion cuivre Cu(II)*.

## I.8. Pollution par le cuivre

### I.8.1. Définition de cuivre

Le cuivre est un élément chimique de numéro atomique ( $Z = 29$ ). C'est un métal rougeâtre, principalement utilisé dans les pièces de monnaie, le câblage électrique et les tuyaux. Il existe naturellement dans les roches et dans les minéraux de la croûte terrestre est libéré pendant les processus naturels d'altération. Il peut pénétrer dans les systèmes naturels en raison de l'altération des minéraux, de sa libération dans l'air ou par exposition directe, par exemple dans le cas des dispositifs de traitement des sols ou des eaux. Cela peut entraîner plusieurs effets néfastes sur la santé. Il a également été associé à des lésions hépatiques et à des maladies rénales.

### I.8.2. Propriétés physico-chimiques du cuivre

Le cuivre est un métal rougeâtre, malléable et ductile, qui conduit bien la chaleur et l'électricité. D'où ces caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau I.2 [50].

**Tableau I.2:** Les propriétés physico-chimiques du cuivre.

|   |                      |
|---|----------------------|
| <i>Métal</i>  | <i>Cu</i>            |
| <i>Etat ordinaire</i>   | <i>Solide</i>        |
| <i>Nombre atomique</i>  | 29                   |
| <i>Configuration électronique</i>   | $[Ar] 3d^9 4s^2$     |
| <i>Masse atomique (<math>g \cdot mol^{-1}</math>)</i>                             | 63,546               |
| <i>Point de fusion (<math>^{\circ}C</math>)</i>                                   | 1083                 |
| <i>Point d'ébullition à 1 atm (<math>^{\circ}C</math>)</i>                        | 2595                 |
| <i>Electronégativité (<math>v</math>)</i>   | 1,9                  |
| <i>Rayon atomique (<math>A</math>)</i>  | 1,57                 |
| <i>Rayon ionique (<math>A</math>)</i>   | 0,96                 |
| <i>Masse volumique à 20 <math>^{\circ}C</math> (<math>g \cdot cm^{-3}</math>)</i> | 8,96                 |
| <i>Energie de fusion et de vaporisation (<math>KJ \cdot mol^{-1}</math>)</i>      | 13,05 / 300,3        |
| <i>Volume molaire (<math>m^3 \cdot mol^{-1}</math>)</i>                           | $7,11 \cdot 10^{-6}$ |

### I.8.3. Toxicité du cuivre

Le cuivre est considéré comme un micronutriment essentiel, l'exposition à des concentrations élevées peut causer des dommages aux reins et au foie ainsi que des troubles gastriques. L'exposition cutanée à une concentration élevée de Cu(II) peut également provoquer une réaction allergique ou une éruption cutanée chez les personnes sensibles. Aussi on peut voir des symptômes de toxicité aiguë se manifestent par des diarrhées, des nausées, des vomissements, et des irritations intestinales. Le cuivre représente un danger lorsqu'il est présent en concentration élevée dans l'environnement. Une contamination en Cu du sol entraîne une diminution de la biomasse aérienne des plantes.

# C

## hapitre II

### *Les Argiles : Minéralogie, structure et propriétés physico-chimiques*

*Les argiles sont naturellement abondantes et aisément disponibles, ce qui explique la diversité de leurs utilisations à travers le temps. Ce sont des phyllosilicates qui se distinguent par trois propriétés principales : leur forme et leurs surfaces spécifiques, leur capacité d'adsorption et leurs multiples possibilités d'échange d'ions. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles riches en  $SiO_2$  et  $Al_2O_3$ , grâce à leurs propriétés, sont exploitables dans différentes applications telles que la pharmacie, la cosmétique, la chimie, le génie civil, l'agroalimentaire, et surtout le domaine du traitement des eaux. Dans ce chapitre, nous donnerons une description de l'adsorbant de type argileux, et plus précisément de la bentonite sur laquelle se base notre travail.*

## II .1. Les argiles

### II.1.1. Généralités

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet l'argile est un matériau adsorbant utiliser à grande échelle. Les matériaux argileux (ou plus simplement "argile") sont les minéraux les plus connus à la surface de la terre et sont par ailleurs indispensable à notre existence. Du fait de leur mode de formation, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Le domaine d'application de ces matériaux s'avère très vaste et varié. Ils ont connu jusqu'à présent un intérêt important dans plusieurs domaines comme catalyseurs et/ou précurseurs catalytiques, échangeurs d'ions, adsorbants, et dans diverses applications médicales et cosmétiques...etc [51].

### II.1.2. Définition

Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila". C'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom. L'argile est une roche sédimentaire, composée en grande partie de minéraux spécifiques, généralement des silicates, d'aluminium de maniéré plus ou moins hydratés, avec la présence de quelques minéraux associés comme les oxydes et les hydroxydes de fer, les carbonates, le quartz, ...etc. Il a une structure feuilletée (phyllosilicates) ou structure fibreuse (sépiolite et palygorskite) qui contient un ensemble de minéraux argileux et d'impuretés cristallines, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ) [52].

### II.1.3. Structure des minéraux argileux

La structure des argiles a été étudiée et déterminée depuis de nombreuses années. Elles sont formées à partir d'éléments structuraux élémentaires, les tétraèdres de silice et les octaèdres d'aluminium, illustrés sur la figure I.14.

- **Les tétraèdres** sont à base de  $\text{SiO}_4^-$  dans lesquels un atome de Si est entouré de 4 atomes d'oxygènes (figure I.15.a), les tétraèdres s'engagent pour former des mailles hexagonales en partageant les oxygènes en maille hexagonale. Les tétraèdres forment des feuillets composés de 6 tétraèdres (figure I.15.b).

- **Les octaèdres** sont formés de deux plans d'ions oxygène ou d'hydroxyles dans lesquels un atome central de (magnésium, aluminium...etc.) est entouré de 6  $\text{OH}^-$  ou 6 oxygènes, qui sont en position hexacoordonnée (figure I.15.c).

L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres, constitue une couche correspondante. La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace interfoliaire. Ces couches peuvent être neutres ou chargées négativement, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches.

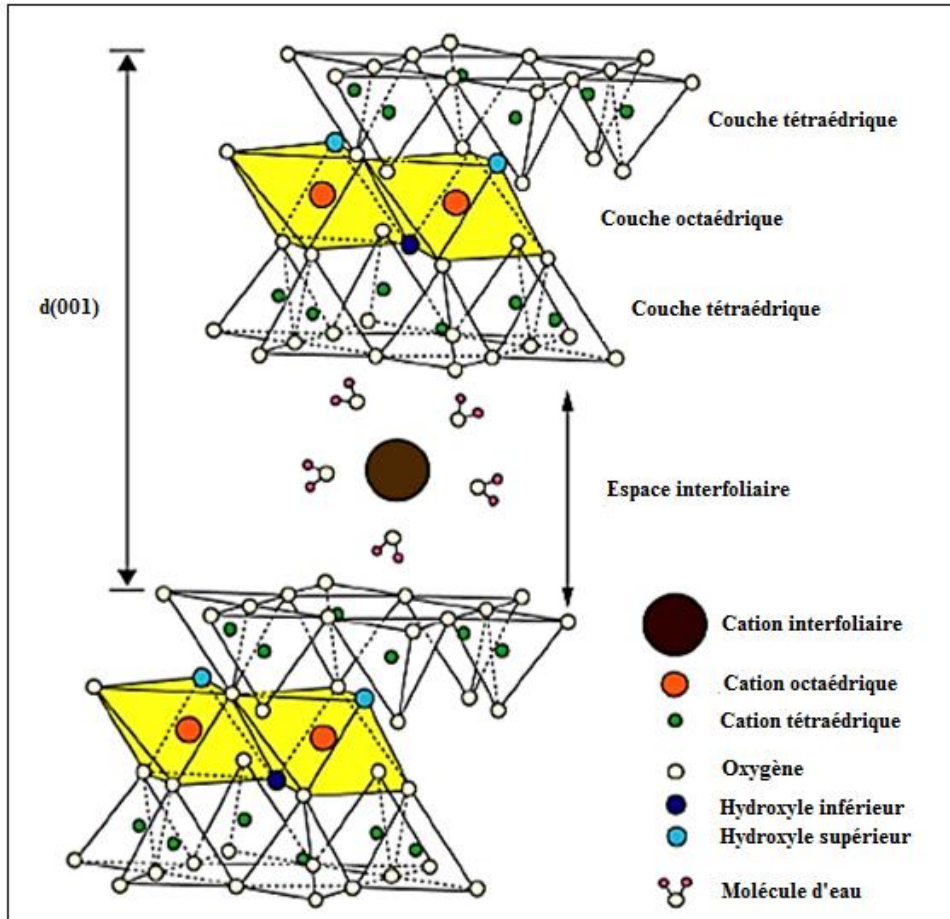


Figure I.14 : Schématisation de la structure d'une montmorillonite (d'après Grim 1968).

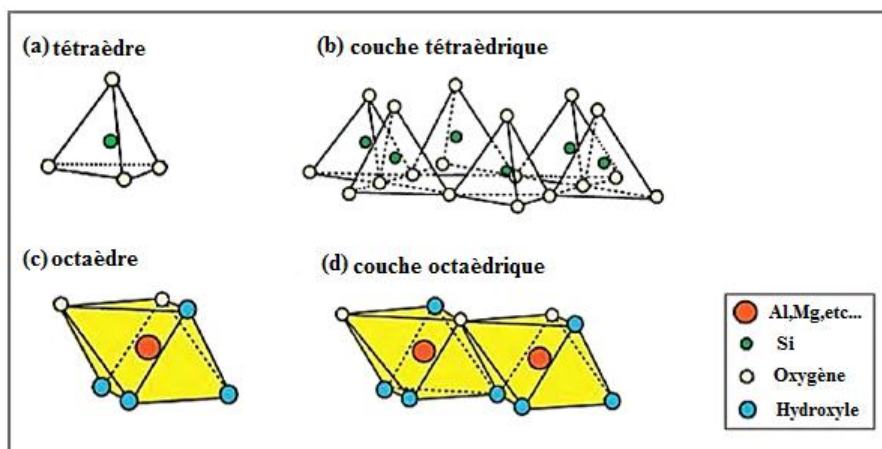


Figure I.15 : Eléments structuraux tétraèdre et octaèdre.

### II.1.4. Classification des argiles

Les argiles sont classées en différents groupes des minéraux, cette classification repose sur l'utilisation des critères suivants :

- ✚ Type de feuillets 2:1 ou 1:1.
- ✚ Charge globale du feuillet.
- ✚ Nature des cations interfoliaires.
- ✚ L'épaisseur et la structure du feuillet.

On distingue ainsi 4 groupes [53] :

- **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) :** Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. L'équidistance caractéristique est d'environ 7 Å, appartient à la famille de kaolinite et les familles voisines : dickite, nacrite et halloysite.
- **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) :** Les feuillets comportent d'une couche octaédrique entourée de deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 9 à 15 Å selon le contenu de l'inter feuillet. Les argiles anhydres (présence principalement de cations  $K^+$  dont la distance interlamellaire est de  $10^{\circ}A$ ).
- **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) :** Le feuillet est constitué d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres. La distance isométrique caractéristique est alors d'environ 14 Å, donc ce type correspond au groupe du chlorite.
- **Minéraux interstratifié :** L'épaisseur du feuillet est variable. Les minéraux interstratifiés sont formés d'empilements réguliers ou irréguliers de feuillets de deux types différents.

### II.1.5. Propriétés des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent par plusieurs propriétés physico-chimiques dont les principales sont les suivantes :

#### II.1.5.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire. Ce sont généralement des cations  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Li^+$ , ... ect. Le nombre et la nature du cation échangeable caractérisent l'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents d'échange cationique pour 100 grammes d'argile ( $m_{eq}/100g$ ). Le tableau I.3 donne les valeurs de CEC pour les principales familles argileuses.

**Tableau I.3 : Valeurs de la CEC des principales familles d'argile [54].**

| Echantillons           | CEC (m <sub>eq</sub> /100 g) |
|------------------------|------------------------------|
| <b>Kaolinite</b>       | 1-3                          |
| <b>Illite</b>          | 10-40                        |
| <b>Chlorite</b>        | 10-40                        |
| <b>Montmorillonite</b> | 80-150                       |
| <b>Vermiculite</b>     | 100-150                      |

### II.1.5.2. Surface spécifique

Les particules d'argiles présentent une surface spécifique très importante et peuvent attirer un grand nombre de molécules et d'ions, et exercer entre eux une importante force d'interaction. La surface spécifique totale est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. Cette surface est variée selon le type d'argile. Le tableau I.4 indique quelques valeurs caractéristiques des surfaces spécifiques des grandes familles argileuses.

**Tableau I.4 : Surface spécifiques de quelques particules argileuses.**

| Argile      | Surface spécifiques (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) |         |        |
|-------------|--|---------|--------|
|             | Interne  | Externe | Totale |
| Smectite    | 750  | 50      | 800    |
| Vermiculite | 750  | <1      | 750    |
| Illite      | 5  | 25      | 30     |
| Kaolinite   | 0  | 15      | 15     |
| Chlorite    | 0  | 15      | 15     |

### II.1.5.3. Propriété de gonflement

Le gonflement des argiles est dû à l'hydratation des surfaces externes et à la pénétration plus ou moins importante des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Le gonflement est exprimé en cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille d'argile à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont normalement aucune charge présente à la surface. S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [55]. Cette propriété particulière rend les argiles T-O et leurs structures stables, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau.

D'autre part dans le cas des minéraux argileux T-O-T, il existe deux groupes présentant les propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par la nature des cations compensateurs (plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important) et la localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets [53].

#### II.1.5.4. La Colloïdalité

La nature colloïdale de l'argile vient du fait que la charge négative à la surface des particules provoque des forces répulsives entre les grains argileux, et les particules n'auront plus tendance à s'agréger pour assurer la stabilité de la suspension. Dans le cas de la montmorillonite, la charge négative est formée par un noyau argileux entouré d'ion  $O^{2-}$  et  $OH^-$  fortement liés, autour duquel gravite un nuage d'ions positifs assurant la neutralisation du système ( $H^+$  et cations échangeable). Les grains à charges négatives sur la périphérie se repoussent, une défloculation se produit et une suspension stable se forme. Sinon, les particules s'agglomèrent et flocculent, formant une suspension instable.

#### II.1.5.5. La charge des surfaces argileuses

Les charges de surface argileuse sont connues par les travaux de Brindley et Bailey [56]. Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- La charge permanente : Une charge permanente ou structurelle liée aux substitutions ioniques ( $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans les tétraèdres,  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$  pour  $Al^{3+}$  dans les octaèdres) dans les feuillets des argiles et il est de signe négatif.
- La charge variable : Une charge de surface variable est liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface et elle est variable en fonction du pH du milieu. En milieu acide, l'espèce à une charge positive est prédominante et l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique, tandis qu'en milieu basique, c'est l'espèce à une charge négative qui est majoritaire et l'argile développe une capacité d'échange cationique.

## II.2. La Bentonite

### II.2.1. Généralité

La bentonite est désignée généralement une substance minérale constituée essentiellement de montmorillonite. C'est une roche tendre, friable, très onctueuse au touché, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintée de bleu. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, ainsi que par des propriétés rhéologiques particulières. Elle a de ce fait de large application dans différents domaines (forage, peinture, pharmacie, décolorantes, ... etc.)



Le terme bentonite a été proposé en 1898 pour désigner une argile au toucher savonneux appartenant à la formation "Benton shale" et affleurant dans la région de Rock River (Wyoming, Etats Unies) où la première exploitation de bentonite a été découverte en 1890. Cette formation tire son nom de Fort-Benton situé à 650 km environ au Nord de Rock River [57].

### II.2.2. Origine de la Bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite, cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France). Selon la nature de leur genèse, les bentonites contiennent une variété de minerais en plus de la montmorillonite. Ces minerais peuvent inclure le quartz, le feldspath, la calcite et le gypse [58]. La présence de ces minerais peut affecter la valeur industrielle d'un dépôt, réduisant ou augmentant sa valeur selon l'application. En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [59].

### II.2.3. Structure de la Bentonite

La structure de la montmorillonite est constituée de la succession d'une feuille de tétraèdre de silicium, d'une feuille d'hydroxyle et octaèdre d'aluminium. Il est souvent appelé « TOT » ou «2:1» couche unitaire. Les substitutions de cations affectent cette structure idéale, principalement  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans les feuilles de tétraèdre et un cation divalent pour le cation trivalent dans la feuille d'octaèdre. Le déficit de charge positif est équilibré par la présence de cations supplémentaires dans l'espace interlamellaire. L'épaisseur de l'unité "TOT"/"2:1" couche est de 1 nm, l'épaisseur de l'espace interlamellaire dépend de l'état d'hydratation. La formule chimique générale correspondant à une maille cristalline est [60] :



Où :

- ✓ Les crochets désignent des éléments en coordination tétraédrique.
- ✓ Les parenthèses indiquent des éléments métalliques en coordination octaédrique.
- ✓ M symbolise un autre métal tel que : Al, Fe, Mg.
- ✓ x est la charge négative de structure, compensée par des cations C de charge z, x étant compris entre 0,5 et 1,4.

### II.2.4. Types des bentonites

Les bentonites sont divisées en 3 types principaux grâce à leur pouvoir de rétention de molécules organiques, qui sont :

- ✚ *Bentonite sodique naturelle.*
- ✚ *Bentonite calcique naturelle.*
- ✚ *Bentonite activée.*

#### II.2.4.1. Bentonite sodique naturelle

La bentonite sodique se dilate lorsqu'elle est mouillée, absorbant jusqu'à plusieurs fois sa masse sèche en eau. En raison de ses excellentes propriétés colloïdales. Elle est souvent utilisée dans la boue de forage pour les puits de pétrole et de gaz et les forages pour les enquêtes géotechniques et environnementales. Elle a un pouvoir de gonflement très élevée (12 à 18 fois).

#### II.2.4.2. Bentonite calcique naturelle

La bentonite calcique est un adsorbant qui contient essentiellement des ions ( $\text{Ca}^{2+}$ ) en position interfoliaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial. Ces deux types de bentonites sont simplement broyées avant leur commercialisation, après un éventuel séchage à 80-90 °C.

#### II.2.4.3. Bentonite activée

La bentonite peut être convertie en bentonite activée pour présenter et améliorer de nombreuses propriétés de la bentonite par un processus d'échange d'ions. Les propriétés de ces bentonites ainsi activées ou déplacées sont moins stables dans le temps (3 à 18 mois). Ces différents types de bentonites se présentent sous forme de poudre ou de granulés sphériques ou cylindriques. Elles ont des couleurs très différentes allant du blanc pour les produits les plus purs au gris, beige ou vert pour les autres.

### II.2.5. Propriété de la Bentonite :

La bentonite se disperse facilement dans l'eau. Les propriétés de la suspension obtenue dépendent des caractéristiques suivantes :

#### II.2.5.1. Aptitude au Gonflement

Des études ont montré que l'intensité du gonflement dépend de la taille du cation compensateur et de la quantité d'eau totale. On distingue deux types de gonflements :

- Gonflement cristallin de la montmorillonite : C'est le cas de la bentonite calcique. Il permet d'augmenter la distance interfoliaire de 9 à 20 Å.
- Gonflement osmotique : C'est le cas de la bentonite sodique. Il est dû à la différence de concentration entre la solution interne ( $\text{Na}^+$  dans l'espace interfeuille) et externe, avec une concentration inférieure en  $\text{Na}^+$ .

### **II.2.5.2. Cations échangeables et adsorption**

Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cations et de les maintenir dans un état échangeable avec d'autres ions en solution (les cations échangeables les plus courants sont par ordre croissant :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$ ). Dans le cas de la montmorillonite, les motifs cristallins sont chargés négativement au sein du feuillet du fait de la substitution des ions  $\text{Al}^{3+}$  par des ions  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique et de la substitution des ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique. Cette charge négative est apparemment compensée par une quantité égale de cations. Pour des raisons de neutralisation électrique, ces cations se logent dans les espaces interfoliaires ainsi qu'à la surface des feuillets. Le cation majoritairement représenté conditionne largement les propriétés physico-chimiques des bentonites.

### **II.2.6. Utilisation de la bentonite**

Les diverses propriétés de la bentonite (hydratation, gonflement, absorption d'eau, viscosité, thixotropie) font d'elle un matériel valable pour une large utilisation et applications. La bentonite dans des applications de pétrochimie, est employée traditionnellement comme catalyseur dans le raffinage du pétrole et les lubrifiants, et de dessiccation des gaz et des vapeurs. Elle est utilisée aussi dans l'industrie de forage comme liant et enrobage du forage et comme ingrédient minéral du forage. En pharmacutique et cosmétique, la bentonite est employée comme liant des pommades et adsorbant des matières pharmaceutiques.

Les propriétés de l'adsorption/absorption de la bentonite sont très utiles pour la purification d'eau usagée. Les directives environnementales communes recommandent les bas sols de perméabilité, qui devraient contenir de la bentonite, en tant qu'un matériel de cachetage dans la construction et de réadaptation des remblais pour assurer la protection des eaux souterraines contre les polluants. Des autres utilisations conventionnelles de la bentonite dans l'industrie alimentaire d'où elle est utilisée dans la clarification et la purification des vins, la décoloration des huiles, dans l'industrie textile pour le traitement antistatique, la décoloration des effluents de l'industrie textile, ...etc [61].

# C

## hapitre III

### *Extraction en phase solide magnétique*

*Les matériaux magnétiques comme sorbants présentent plusieurs avantages par rapport aux sorbants traditionnels. L'extraction en phase solide magnétique (M-SPE) est une nouvelle procédure pour la préconcentration d'analytes cibles à partir de grands volumes, basée sur l'utilisation de sorbants magnétiques ou magnétisables. Le processus de séparation peut être effectué directement dans une solution d'échantillon contenant un sorbant solide, et les matériaux magnétiques peuvent être collectés et séparés de la phase liquide à l'aide d'un champ magnétique, évitant ainsi une procédure fastidieuse de filtration ou de centrifugation. Les bentonites magnétiques modifiées avec  $Fe_3O_4$ , en tant que matériaux magnétiques, peuvent être facilement isolées des solutions d'échantillon en appliquant un champ magnétique externe. En outre, les caractéristiques spécifiques de ces nanomatériaux comprennent une excellente réactivité magnétique, une grande dispersion et une facilité de modification de surface, ce qui les rend largement applicables dans le domaine du traitement de l'eau.*

### III.1. Généralités

Les nanotechnologies représentent aujourd'hui un domaine scientifique et technique en plein essor. A l'échelle mondiale, les nanotechnologies suscitent de plus en plus d'intérêt et sont en voie de constituer le cœur de la prochaine révolution industrielle. La nanotechnologie, c'est une technologie innovante qui attire l'attention, l'utilisation de matériaux de taille nanométrique peut résoudre les problèmes environnementaux, tels que l'accélération de la coagulation des eaux usées, l'élimination des radionucléides du lait, l'adsorption de colorants organiques, l'assainissement du déversement de pétrole et l'élimination des polluants (les métaux lourds) dans l'écosystème.

### III.2. Les nanoparticules

Une nanoparticule est une particule dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm. Le préfixe nano provient du grec « *νάνος* » qui signifie « *nain* ». La taille nanométrique confère aux matériaux des propriétés physiques et chimiques uniques non rencontrées à l'échelle micro ou macroscopique. Les propriétés magnétiques, électriques et optiques des nanoparticules sont aussi influencées par leur taille, leur morphologie, leur degré de cristallinité et leur composition chimique. Récemment, la taille nanométrique des matériaux a été utilisée pour l'extraction en phase solide des différents analytes dans des échantillons aqueux. Par rapport aux matériaux traditionnels de tailles micrométriques, les nanoparticules (NPs) offrent une surface beaucoup plus importante et un temps de diffusion plus court, qui se traduit par une extraction dynamique, rapide, et une capacité d'extraction élevée [62].

Par ailleurs, les nanoparticules présentent actuellement un grand débat en raison de leurs risques toxicologiques. En effet, elles peuvent avoir des effets néfastes sur l'environnement et la santé. Cette inquiétude est issue de l'utilisation croissante des nanoparticules dans différentes applications comme les appareils électroniques, le textile, l'alimentation, les produits cosmétiques ou encore les protections solaires [63].

### III.3. Les nanoparticules magnétiques

En général les tendances actuelles dans le domaine de l'environnement, visent à la conception d'outils permettant de réaliser des applications spécifiques, rapides et automatisés. Les colloïdes magnétiques, en particulier, sont largement employés comme adsorbants magnétisables car ils permettent de remplacer les techniques lourdes de centrifugations, de sédimentation, et de filtrations, par une simple séparation de phase soit par application de champ magnétique via l'utilisation d'un électroaimant, soit d'un aimant permanent [21]. Le matériau magnétique est une solution colloïdale de nanoparticules magnétiques dispersées dans un

liquide porteur, appelée « *Ferrofluide* ». Les nanoparticules magnétiques les plus connues sont les nanoparticules d'oxydes de fer magnétiques, comme la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , qui sont des composés très intéressants en raison de leurs abondances dans l'environnement, leurs faibles toxicités et pour certains d'entre eux, leurs propriétés magnétiques. Ils présentent en outre une réactivité élevée vis-à-vis de nombreux polluants et aussi ils peuvent être facilement préparés par coprécipitation alcaline.

### III.3.1. Ferrofluides

#### III.3.1.1. Définition

Un ferrofluide ou liquide magnétique est une suspension de particules ferromagnétiques de taille nanométrique (10 à 100 nanomètres) dans un liquide porteur, en général un solvant organique ou de l'eau. La réponse magnétique d'un ferrofluide est due à l'interaction des particules magnétiques avec les molécules de solvant qui les entourent. Ces interactions sont suffisamment fortes pour que le comportement magnétique des particules se transmette à l'ensemble du liquide : celui-ci acquiert ainsi un comportement magnétique global et peut se déplacer et se déformer sous l'action d'un champ magnétique tout en conservant une phase unique. L'utilisation des ferrofluides est conditionnée par leur stabilité. Elle est assurée par des répulsions interparticulaires qui contrebalancent les attractions entre les particules telles que les forces de van der Waals ou les interactions dipolaires magnétiques. Selon la nature du solvant, les ferrofluides sont classés en deux catégories :

- *Ferrofluide surfacté* : le solvant est non polaire (solvants organiques ou huiles). La stabilité du ferrofluide provient des répulsions stériques.
- *Ferrofluide ionique* : le solvant est polaire (eau). La surface des nanoparticules est chargée et la stabilité de ce ferrofluide est assurée par des répulsions électrostatiques.

#### III.3.1.2. Historique

Les ferrofluides sont apparus dans la deuxième moitié du XX<sup>ème</sup> siècle. Ils n'existent pas à l'état naturel, il fallait donc les synthétiser. Les travaux de recherche sur les fluides magnétiques datent de 1779 avec Wilson qui a établi une première approche en préparant un fluide constitué de fines particules de fer dans l'eau. Cependant, on ne peut parler d'une réelle synthèse de ferrofluide qu'à partir de 1963 où Stephen Papell, chimiste de la NASA, réalisa un mélange de poudre de magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  avec du kérosène (liquide porteur) en présence d'acide oléique qui jouait le rôle de tensioactif. L'objectif était de fabriquer un propulseur de fusée en absence de gravité. Quelques années plus tard, R. Rosensweig améliora le ferrofluide de Papell et créa la société ferrofluide avec R. Moskowitz [64].

### III.3.1.3. Composition chimique

La synthèse d'un ferrofluide magnétique se compose de deux ingrédients essentiels : un solide magnétique, un fluide porteur dans lequel les particules sont en suspension.

#### ❖ Les particules solides

- Fer (Fe), cobalt (Co), nickel (Ni) et leurs alliages. L'avantage de ces particules est leurs fortes aimantations. Cependant, ces particules sont rapidement oxydables, ce qui conduit à une diminution de leurs propriétés magnétiques dans la solution.
- Les oxydes magnétiques, en particulier les particules de ferrite, sont également de bons candidats pour la préparation de ferrofluides. Par exemple, on peut citer la maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  et la ferrite de cobalt  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

#### ❖ Le liquide porteur : est un solvant qui existe sous deux formes organiques et polaire.

- Les solvants organiques, principalement utilisés dans des applications commerciales, ils doivent avoir une grande stabilité à la température. Par exemple, l'hydrocarbure aliphatique, le diester carboxylique, l'huile de silicone et le polyphényléther sont les plus courantes.
- Les solvants polaires sont principalement employés dans des applications médicales, les principaux exemples sont l'eau et les alcools (éthanol et méthanol).

### III.3.1.4. Propriétés magnétiques d'un ferrofluide

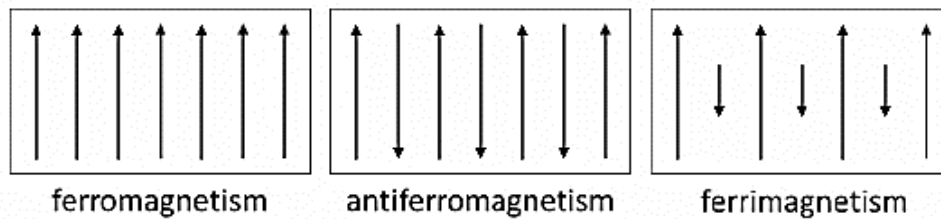
#### III .3.1.4.1. Généralité

L'orientation des moments magnétiques individuels des atomes dans un matériau, lors de l'application d'un champ magnétique extérieur, permet de connaître le type de comportement magnétique. Les interactions entre les atomes à l'intérieur du réseau cristallin sont faibles. Il n'y a pas d'interaction à longue distance, ce qui se traduit par des matériaux sans ordre magnétique. Aucune aimantation spontanée n'est affichée au niveau macroscopique, sa valeur est égale à zéro sans application d'un champ magnétique et aussi même avec variation de température.

Deux groupes de matériaux correspondent à cette catégorie [65] :

- Matériaux diamagnétiques avec une susceptibilité faible et négative  $\approx 10^{-5}$ . L'aimantation s'oppose au champ magnétique appliqué. C'est par exemple le cas du cuivre, de l'or.
- Matériaux paramagnétiques avec une susceptibilité faible et positive dans la gamme de  $10^{-3}$  à  $10^{-5}$ . La faible aimantation générée est alignée avec le champ magnétique appliqué. Par exemple : aluminium, manganèse.

D'autre part, la deuxième catégorie de matériaux présente un ordre à longue portée des dipôles magnétiques qui est dû aux forces d'échanges de la mécanique quantique. Les moments magnétiques sont ordonnés de différentes manières (figure I.16).



**Figure I.16:** Dispositions des moments magnétiques pour les matériaux d'ordre magnétique.

Les matériaux ferromagnétiques possèdent un réseau unique avec des moments magnétiques parallèles orientés dans la direction du champ appliqué. Les matériaux ferrimagnétiques et antiferromagnétiques présentent une configuration antiparallèle de leurs moments magnétiques dans deux sous-réseaux différents. Dans le cas de l'antiferromagnétisme, la compensation entre les moments magnétiques dans les sous-réseaux génèrent une aimantation totale égale à zéro. Au contraire, les moments magnétiques des matériaux ferrimagnétiques sont inégaux d'un réseau à l'autre, conduisant ainsi à une aimantation non nulle.

#### III.3.1.4.2. Propriété magnétique des nanoparticules

Les nanoparticules utilisées pour préparer des ferrofluides présentent un comportement de type ferromagnétique ou ferrimagnétique. En raison de leur petite taille, les nanoparticules ont des propriétés magnétiques spécifiques. En effet, chaque particule est traitée comme un seul domaine magnétique avec un moment magnétique permanent  $\mu$ . Son intensité est exprimée par l'équation suivante :

$$\mu = m_s V \dots \dots \dots (I. 1)$$

Avec (V) le volume de la particule et (m.s) l'aimantation spécifique du matériau.

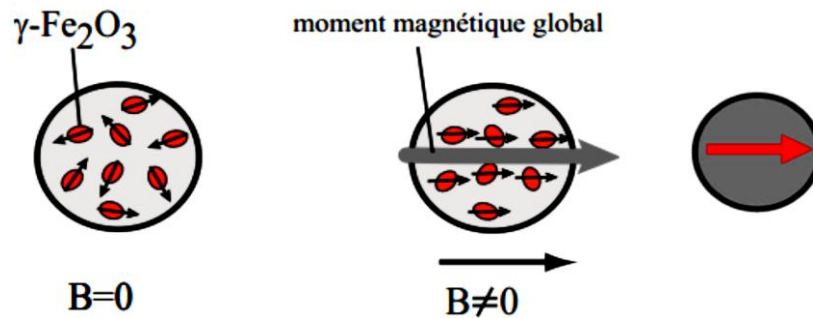
Ces nanoparticules sont magnétiquement uniaxiales en absence de champ magnétique, le moment magnétique des particules est orienté dans la direction d'aimantation facile coïncidant en général avec l'axe optique de la nanoparticule. L'énergie à fournir pour passer d'une direction d'aimantation facile à l'autre est définie par l'énergie d'anisotropie ( $E_a$ ) qui dépend de la nature du matériau, de la forme et de la taille des particules ainsi que de leur état de surface. Cette barrière d'énergie peut être surmontée en appliquant un champ magnétique (H) ou par agitation thermique ( $k_B T$ ),  $k_B$  étant la constante de Boltzmann et T la température

$$E_a = K V \dots \dots \dots (I. 2)$$

Avec V le volume de la particule et K la constante d'anisotropie [66].

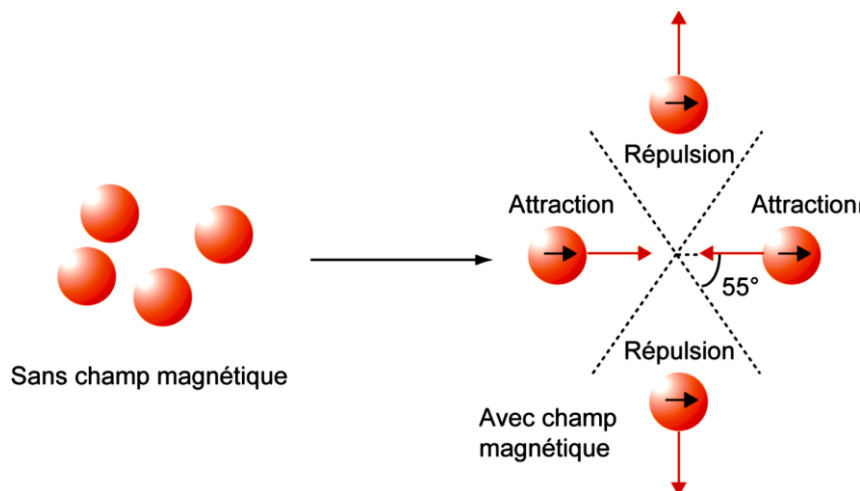


Généralement les particules magnétiques sont constituées d'une matrice complexe contenant des grains d'oxyde de fer ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  : *Maghemite*), qui portent un moment magnétique permanent orienter suivant un axe principal d'aimantation. En absence de champ magnétique, le moment magnétique de ces grains est orienté de manière aléatoire au sein de la particule et aucun moment global n'apparaît au niveau de la particule. Sous l'action d'un champ magnétique extérieur, tous les moments magnétiques des grains s'alignent dans la direction du champ, conférant à la particule un moment dipolaire magnétique global (figure I.17) [67].



**Figure I.17:** Particules sous champ magnétique.

Les interactions dipolaires magnétiques sont anisotropes : dans la direction du champ, les interactions sont attractives et perpendiculairement au champ, elles sont répulsives. Ainsi, pour minimiser l'énergie magnétique totale du système, les particules s'auto-organisent sous forme de chaînes dans la direction du champ magnétique extérieur. Les billes interagissent de façon attractive ou répulsive, suivant l'angle entre la direction du dipôle et la direction définie par les deux particules (figure I.18) [66].



**Figure I.18:** Comportement des particules magnétiques sous champ magnétique.

En l'absence de champ, leur mouvement est brownien. Elles acquièrent une aimantation sous champ et interagissent alors soit de manière attractive, soit de manière répulsive.

### III.3.1.4.3. Comportement d'un ferrofluide

❖ **En champ faible** : le comportement magnétique est exprimé par le rapport  $\frac{E_a}{K_B T}$  :

- $\frac{E_a}{K_B T} \gg 1$  : le moment magnétique est bloqué dans sa direction de facile aimantation et ne peut se réorienter que par rotation mécanique de l'ensemble de la particule. Dans une matrice solide, cette rotation n'est pas possible. Cependant dans une matrice liquide, cette rotation peut avoir lieu, on dit alors que le liquide est *superparamagnétique*.
- $\frac{E_a}{K_B T} \ll 1$  : le moment magnétique est libre de tourner au sein de la particule sous l'action d'agitation thermique que soit la matrice solide ou liquide, le comportement est donc toujours *superparamagnétique*.

❖ **En présence de champ magnétique quelconque** :

Les propriétés magnétiques des nanoparticules confèrent à la solution un comportement paramagnétique géant. Lorsqu'un champ magnétique constant est appliqué, les particules initialement orientées de façon aléatoire tendent à s'orienter dans la même direction que le champ. L'aimantation initialement nulle, augmente jusqu'à la saturation. Le comportement de l'aimantation est réversible : il n'y a pas d'hystérésis ni d'aimantation rémanente [68].

### III.3.1.5. Stabilité d'un ferrofluide

La stabilité d'un ferrofluide est un critère important pour évaluer si une solution est appropriée pour être utilisée dans des applications fluides et des études de recherche. Cette dernière est liée à l'équilibre délicat entre les forces attractives et répulsives agissant sur les particules. Premièrement, le diamètre moyen des particules doit être suffisamment petit ( $d < 15$  nm) pour éviter toute sédimentation naturelle des grains par gravité. Pour obtenir des ferrofluides stables, il est nécessaire d'éviter l'agglomération des particules entre elles, ce qui conduit à des agrégats susceptibles de sédimenter. A cet effet, une répulsion est appliquée entre les particules, qui peuvent être de type stérique ou électrostatique. La nature de la répulsion dépend du choix du solvant dans lequel les particules seront dispersées.

- Lorsque le solvant est un solvant organique apolaire, l'agent tensioactif peut être adsorbé à la surface des particules, créant un encombrement stérique, qui maintient les particules séparées et les empêche de s'agglomérer. On dit alors que le *ferrofluide est surfacté*.

- Quand le solvant est polaire (eau, alcool ...), des espèces chargées adsorbées sur les particules vont provoquer des répulsions électrostatiques entre les particules. On dit alors que le *ferrofluide est ionique*.

### III.3.1.5.1. Effet du pH sur la stabilité des ferrofluides

Dans l'eau, la surface des nanoparticules est fortement hydratée et possède des groupes hydroxyle ionisables dont les propriétés acido-basiques peuvent être simplement représentées par les équilibres suivants :



Les particules changent de signe par addition de base ou d'acide. La densité superficielle de charge est donc contrôlée par le pH de la solution comme l'illustre la figure I.19. Cette figure représentant l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH pour un ferrofluide à base de nanoparticules de maghémite non fonctionnalisées. Le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) qui correspond au pH pour lequel on observe une inversion de charge est une caractéristique de l'oxyde considéré : il est de l'ordre de (7-8) dans le cas de la maghémite. A proximité du  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ , les répulsions électrostatiques sont trop faibles pour assurer la stabilité du ferrofluide, les particules s'agrègent, et on observe un précipité magnétique appelé « FLOC ». En milieu acide ou basique, les particules sont chargées et en présence de contre-ions non flocculants, le ferrofluide est stable, c'est un « SOL ». La figure I.19 résume l'effet du pH sur la stabilité des ferrofluides constitués de nanoparticules non fonctionnalisées [68].

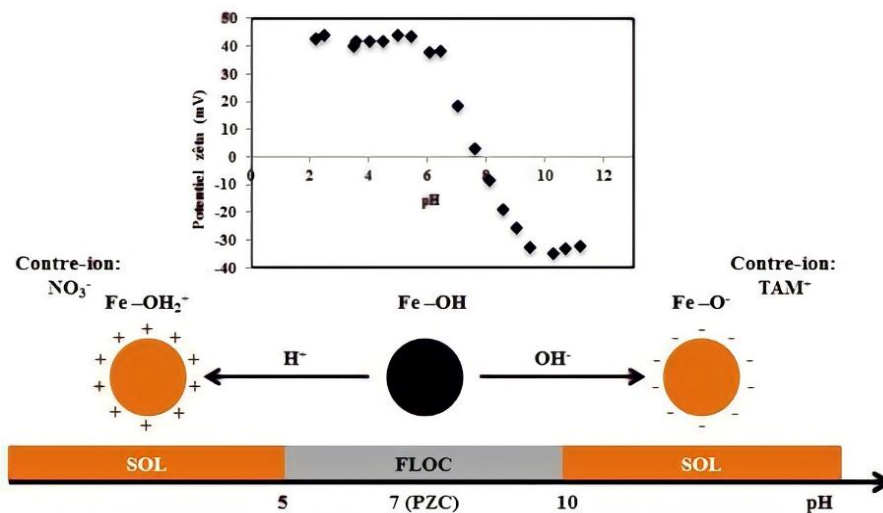


Figure I.19 : Effet du pH sur le potentiel zêta et la stabilité d'un ferrofluide ionique.

### III.3.1.5.2. Effet de la nature des contre-ions

La nature du contre-ion compensant la charge structurale est essentielle. Les ions hautement polarisés flocculent le ferrofluide en se condensant sur la surface des particules et en

neutralisant la charge de surface. Comme les ions sont petits et chargés, les propriétés de polarisation sont plus prononcées. Inversement, les ions moins polarisés se condensent moins et permettent une stabilité du ferrofluide. Des exemples sont les ions nitrate  $\text{NO}_3^-$ , perchlorate  $\text{ClO}_4^-$  et tétraméthylammonium  $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$  [69].

### **III.3.2. Utilisation des ferrofluides**

Les ferrofluides sont impliqués dans diverses applications, y compris l'ingénierie mécanique et thermique et à des fins biomédicales. Les ferrofluides sont couramment utilisés dans les applications de transfert de chaleur, généralement dans le refroidissement des haut-parleurs et aussi ils sont largement utilisés dans les applications biomédicales. Ils peuvent être utilisés comme contraste agent pour l'imagerie par résonance magnétique (IRM), dans la séparation magnétique pour la détection d'un agent biologique objet (ADN, protéines, bactéries, virus, etc.), et dans les traitements anticancéreux par hyperthermie magnétique [70].

Ces dernières années, la nécessité d'éliminer les polluants a reçu une attention considérable en raison de la simplicité et la facilité de séparation des matériaux absorbants magnétiques après utilisation [71]. Ces composites magnétiques ont les caractéristiques suivantes :

- Ils combinent les propriétés d'adsorption des adsorbants comme le charbon actif ou l'argile avec les propriétés magnétiques de l'oxyde de fer.
- Ils peuvent être utilisés pour éliminer différents types de contaminants tels que les métaux ou les composés organiques dans l'eau.
- Ils peuvent être retirés du milieu par un simple processus de séparation magnétique (si l'aimant est en contact avec la paroi externe du flacon, la suspension magnétique sera attirée par l'aimant et la solution sera facile à séparer).

D'autres parts les particules magnétiques peuvent être utilisées pour accélérer la coagulation de purins, aussi les polymères fonctionnalisés par un revêtement magnétique sont utilisés dans l'élimination des radionucléides dans le lait, l'extraction des colorants, des métaux lourds et l'assainissement de déversement du pétrole. Depuis l'Antiquité, l'utilisation du magnétisme en médecine suscite les plus grands espoirs par l'invention de l'IRM (Imagerie par Résonance Magnétique) qui exploite le magnétisme nucléaire des tissus.

## **III.4. Les oxydes de Fer**

### **III.4.1. Définition**

Les oxydes de fer sont des composés particulièrement intéressants à étudier pour leur abondance dans l'environnement et leur faible toxicité, ils sont faciles à synthétiser et pour certains d'entre eux, leurs propriétés magnétiques. Ils présentent en outre une réactivité élevée

vis-à-vis de nombreux polluants. À ce jour, il existe 16 types différents d'oxydes/hydroxydes de fer. Les trois polymorphes les plus étudiés, sont :

- ✓ la magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) de structure spinelle inverse,
- ✓ la maghémite ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de structure spinelle dérivé, et
- ✓ l'hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) de structure rhomboédrique.

Un autre oxyde important est  $\text{FeO}$  de structure wurtzite. D'autres variétés plus ou moins hydratées existent dans la nature comme : la géothite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ), l'akaganeite ( $\beta\text{-FeOOH}$ ), la lepidocrocite ( $\gamma\text{-FeOOH}$ ), la feroxyhyte ( $\delta'\text{-FeOOH}$ ), et la ferrihydrite ( $\text{Fe}_5\text{HO}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

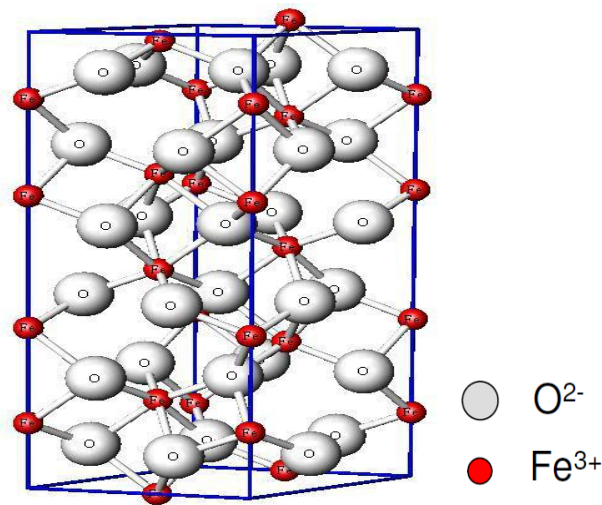
### III.4.2. Principaux types des oxydes de fer

#### III .4.2.1. L'hématite

C'est le premier oxyde de fer découvert dans le sol correspondant à la formule  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  qui est très stable thermodynamiquement sous les conditions atmosphériques et c'est la forme finale de nombreuses transformations d'autres types d'oxydes de fer. L'hématite, est composé de fer (III), il a un structure cristallin rhomboédrique de type ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), ces paramètres de maille sont,  $a=b= 0,5038 \text{ nm}$  et  $c=1,3772 \text{ nm}$ . La structure est composée d'un empilement compact d'atome d'oxygène. Les cations  $\text{Fe}^{3+}$ , occupent  $2/3$  des sites octaédriques, alors chaque cation est entouré de 6 anions d' $\text{O}^{2-}$ . La figure I.20 représente la structure cristalline de l'hématite.

L'hématite peut également être synthétisée et les méthodes de synthèses les plus utilisées sont :

- La décomposition thermique d'un hydroxyde de fer ( $\text{FeOOH}$ ) ou d'un sel de fer à une température entre  $500$  et  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- L'hydrolyse forcée d'une solution d'un sel de fer III tel que  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ , ou  $\text{FeCl}_3$  en milieu acide ( $\text{pH} : 1\text{-}2$ ) ou à une température supérieure à  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  [72].



**Figure I.20 :** Structure cristalline de l'hématite.

### III .4.2.2. La magnétite

La magnétite est également présente dans le sol. Elle n'est pas stable thermodynamiquement sous une atmosphère d'oxygène et elle possède le magnétisme le plus important parmi les oxydes de fer. Elle a une structure cristallographique est donc basée sur un réseau cubique faces centrées (cfc) d'anions  $O_2$  (figure I.21). La magnétite,  $Fe_3O_4$ , est un oxyde de structure spinelle inverse  $AB_2O_4$ , la figure (I.22.a) présente les atomes en sites tétraédriques entourés de quatre ions  $O^{2-}$  et la figure (I.22.b) présente les atomes en sites octaédriques entourés de six ions  $O^{2-}$ . Les ions ferriques sont distribués dans les sites tétraédriques et octaédriques quand les ions ferreux sont seulement dans les sites octaédriques : on parle alors de structure spinelle inverse. Son paramètre de maille est  $a = 8,396 \text{ \AA}$  [73].

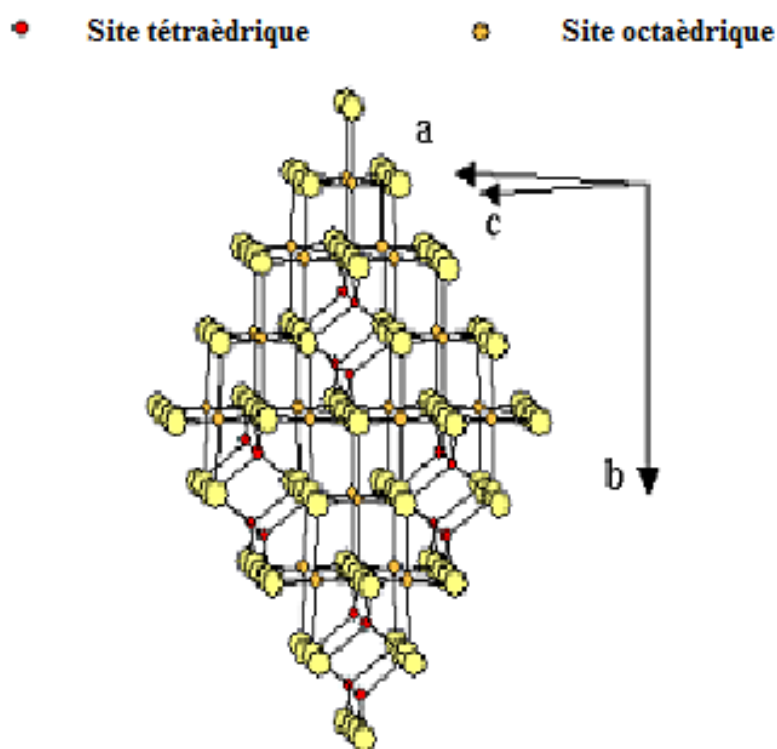


Figure I.21: Structure cristalline de magnétite.

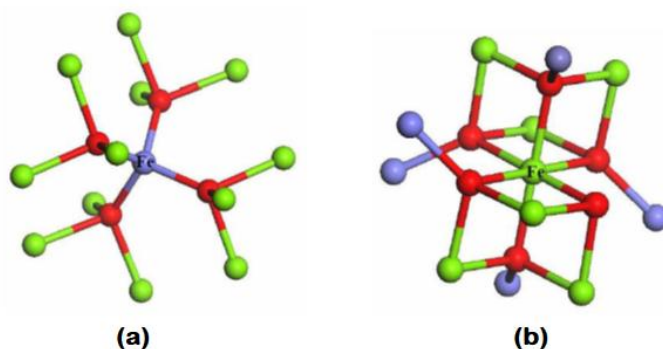


Figure I.22: Représentation de type Ball and stick de la maille spinelle.

Les billes bleues correspondent à des cations  $\text{Fe}^{2+}$  entourées de quatre anions  $\text{O}^{2-}$  en rouge (sites tétraédriques) les billes vertes correspondent à des cations  $\text{Fe}^{3+}$  qui sont entourées de six anions  $\text{O}^{2-}$ . (a) un site tétraédrique au centre, (b) un site octaédrique au centre.

### III.4.2.3. La maghémite

La maghémite est un composé ferrimagnétique lacunaire de structure spinelle inverse. Elle possède une structure similaire à celle de la magnétite mais la différence en présence de lacunes distribuées dans le sous-réseau cationique des sites octaédriques (figure I.23). La maghémite  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  est une structure apparentée obtenue en supprimant les cations chargés  $2+$ . Les sites tétraédriques sont vacants ou partiellement occupés seulement. La transformation de la magnétite en maghémite est obtenue par calcination. La différence entre les deux variétés est l'absence des cations  $\text{Fe}^{2+}$  dans le cas de maghémite, car la fixation de l'oxygène en surface de magnétite entraîne la migration des cations  $\text{Fe}^{2+}$  vers la surface où ils s'oxydent en cations  $\text{Fe}^{3+}$ , c'est à l'origine de la création de lacunes cationiques au sein du matériau sans changer sa structure. Le paramètre de maille de la maghémite est  $a = 8,347 \text{ \AA}$  [74].

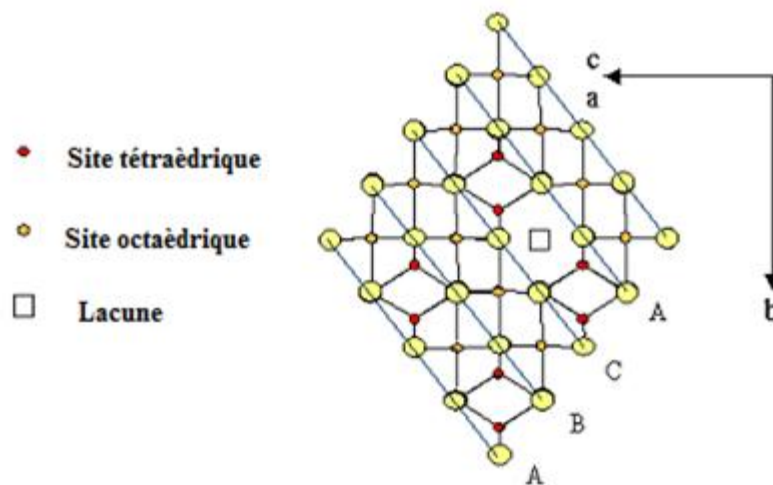


Figure I.23 : Structure cristalline de maghémite.

### III.4.3. Applications des nanoparticules d'oxyde de fer

Les domaines d'applications des nanoparticules d'oxydes de fer sont extrêmement variés comme la médecine, l'industrie chimique, la chimie environnementale, l'énergie, ..., etc.

#### III.4.3.1. Applications biomédicales

Les oxydes de fer de type magnétite et maghémite sont utilisés dans le domaine biomédical en raison de leur biocompatibilité et de leur faible toxicité pour le corps humain, ils sont utilisés comme : vecteurs biomédicaux, hyperthermie, imagerie par résonance magnétique (IRM) et aussi pour le transport et le relargage des médicaments [75].

### **III.4.3.2. Applications au traitement des eaux usées**

Les nanoparticules d'oxyde de fer magnétiques sont utilisées dans le domaine du traitement des eaux usées d'où elles présentent un important potentiel d'adsorption et d'élimination des colorants, des métaux lourds et des différents polluants organiques et inorganiques [76,77].

### **III.4.3.3. Applications catalytiques**

Dans le domaine de la catalyse les nanoparticules d'oxyde de fer (magnétite, maghémite et hématite) jouent un rôle important en tant que nano-catalyseurs pour la dégradation des polluants organiques par des réactions chimiques de type Fenton en raison de leur grande réactivité de surface, ou en tant que supports de catalyseur, avec l'avantage d'être facilement collectées par séparation magnétique et ensuite de pouvoir être réutilisées [78]. Ces nanoparticules sont aussi utilisées dans le procédé Fischer Tropsch et les procédés d'oxydation des alcools, du formaldéhyde, du CO et des particules de suie produites par les véhicules à moteur diesel [79].

### **III.4.3.4. Applications décoratives et cosmétiques**

Les deux types des nanoparticules d'oxyde de fer la magnétite et l'hématite offrent un pouvoir de coloration élevé. Elles sont donc souvent utilisées dans la synthèse de pigments pour la peinture de céramique. Les nanoparticules de type hématite ont également montré une efficacité dans les produits cosmétiques comme dans les crèmes solaires [80].

### **III.4.3.5. Application énergétique**

Les capteurs à base de semi-conducteur d'oxyde de fer (hématite et maghémite) sont largement utilisés dans la conductivité électrique ou l'absorption spectroscopique. En effet, la variation de la concentration d'un gaz présent dans le milieu ambiant induit une variation de sa conductivité électrique [81]. Dans le domaine de l'énergie, les nanoparticules d'oxydes de fer sont considérées comme d'excellents matériaux pour la fabrication d'électrodes dans les technologies de stockage d'énergie. L'enregistrement magnétique est aussi l'une des applications où elles ont un grand potentiel, notamment dans les disques durs présentant une taille moyenne de 10 nm par domaine magnétique [82].

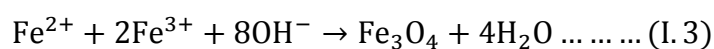
### **III.4.4. Synthèse des nanoparticules d'oxydes de Fer**

Il existe plusieurs méthodes de synthèses de nanoparticules d'oxyde de Fer par voie chimique tels que : la décomposition thermique, l'oxydation-précipitation, la coprécipitation, la voie hydrothermale, le sol-gel ou la microémulsion [83]. Nous nous intéressons à la méthode de coprécipitation qui a été utilisé pour synthétiser nos ferrofluides (la magnétite), c'est la méthode la plus simple et la plus efficace. Elle permet de contrôler la composition, la taille et la morphologie des nanoparticules.



Cette méthode connue sous le nom de procédé *Massart (1981)* [84], est actuellement la plus simple en voie chimique, la plus efficace pour obtenir des particules magnétiques qui permettent de préparer des grandes quantités d'oxyde de fer avec des tailles variées de 5-100 nm de façon reproductible.

L'oxyde de fer la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  est généralement préparé par un mélange stœchiométrique de vieillissement de sels ferreux et ferriques (rapport molaire 1 : 2) en milieu aqueux. La solution de Fe (II) est généralement obtenue par dissolution de sulfate ferreux ( $\text{FeSO}_4$ ) et celle de Fe (III) par la dissolution de  $\text{FeCl}_3$ . La réaction est réalisée à 70 °C. En outre, on utilise une base forte comme la soude ( $\text{NaOH}$  ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) pour précipiter les oxydes de Fer. L'équation bilan de la réaction est donnée par :



D'autre part, la température et la vitesse d'ajout de la base influent sur la taille des nanoparticules, l'élévation de la température et l'augmentation de la vitesse d'ajout de la base conduisant généralement à la diminution de la taille des nanoparticules [85]. Les nanoparticules de magnétite sont très sensibles à l'oxydation et elles se transforment en maghémite au contact de l'air.

### III.5. Application des matériaux magnétique dans le traitement des eaux

L'utilisation des matériaux magnétiques pour séparer les polluants des effluents est une technologie innovante qui a attiré beaucoup d'attention. Les principaux objectifs de la technologie de séparation magnétique sont de fournir une efficacité optimale, un faible coût et une simplicité, pour ces raisons, la séparation magnétique est une méthode prometteuse pour l'élimination rapide des polluants. Dans les applications environnementales, la séparation magnétique est une méthode avantageuse de technologie de purification car elle ne génère pas de contaminants tels que des flocculants et peut traiter de grands volumes d'eaux usées en peu de temps [86]. De plus, cette approche est particulièrement adaptée lorsque le problème de séparation est complexe, lorsque l'eau contaminée contient des résidus solides, ils empêchent le traitement dans la colonne en termes de risque de remplissage [87]. Dans le procédé de séparation chimique assistée magnétiquement (MACS), les particules utilisées sont généralement de taille micromètre. Elles sont constituées de nanoparticules de magnétite intégrées dans des microsphères de polymère de diamètres compris entre 0,1 et 25  $\mu\text{m}$ . Ces microsphères sont du même type que les SIR (résine imprégnée de solvant), sauf qu'ils contiennent un matériau magnétique. Ces nanoparticules peuvent également être utilisées directement dans le procédé MACS, ou dispersées dans des solvants d'extraction, ou/et notamment enrobées d'espèces de complexation [88].

Les systèmes MACS efficaces se caractérisent par une capacité d'extraction élevée et des gradients de champ magnétique minimaux. Les particules doivent avoir un comportement super paramagnétique. Un procédé peu coûteux est certes un avantage, mais plus difficile à réaliser lorsque la spécificité est requise. Si des composés particuliers doivent être extraits, les nanoparticules sont fonctionnalisées de manière très spécifique et deviennent ainsi plus chères, d'autant plus si les ligands doivent être commercialisés.

Les scientifiques ont fait une percée remarquable en découvrant « les matériaux magnétiques » comme des extractants et les utiliser pour la séparation de différents polluants. L'adsorption du rouge réactif 198 (RR-198) par (Charbon actif/bentonite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) a été examinée par Mirzapour et coll. [89], ils ont trouvé une adsorption maximale de (94,87%) à une valeur de pH=8 et un temps de contact de 50 min. Un autre nanocomposite magnétique (Nanocomposite de polypyrrole magnétique modifié par un thiol) a été synthétisé pour éliminer les ions Ag(II), son capacité d'adsorption s'était de 833,33 mg.g<sup>-1</sup> à température ambiante, milieu légèrement acide (pH= 5,6) [90]. D'autres chercheurs ont testé le pouvoir adsorbant des déchets de citron brutes (ACL) et magnétisés par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (ACL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) pour l'élimination des ions Cd(II) et ils ont constaté que les nanoparticules Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ont significativement augmenté la capacité d'adsorption de 28,2 mg.g<sup>-1</sup> (ACL) à 39,6 mg.g<sup>-1</sup> (ACL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) [91]. Des études ont été appliquées pour éliminer un antibiotique par un nanocomposite magnétique (FeNi<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/CuS) et la capacité d'adsorption maximale était de 135 mg.g<sup>-1</sup> [92]. Aussi l'utilisation de hydroxyapatite et hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pour éliminer les ions plomb a été rapportée en détail par Vahdat et coll. [93], ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 105,26 mg.g<sup>-1</sup>. Du tryptophane fonctionnalisé par les Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> a été utilisé par Mahmoud et coll. pour éliminer le Pb(II), Cd(II) et Cr(II) avec des capacités d'adsorption maximales de 4800 µmol.g<sup>-1</sup>, 5400 µmol.g<sup>-1</sup> et 3400 µmol.g<sup>-1</sup> respectivement [94]. Tandis que Wang et coll. ont synthétisé un nouveau extractants (Magnetic hollow poly(cyclotriphosphazene-co-4,40-sulfonyldiphenol)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocapsules) pour extraire le colorant Safranine T avec une capacité d'adsorption maximale de 59 mg.g<sup>-1</sup> a une concentration initiale du colorant (30 mg.L<sup>-1</sup>) [95]. Une zeolite/hydroxyapatite magnétique (MZeo-HAP) a été synthétisé et utilisé pour extraire avec succès trois colorants anioniques ; Reactive Orange 5 (RO5), Reactive Orange 16 (RO16) et Rouge Congo (CR) [96]. Une nouvelle recherche a étudié un nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@TATS@ATA) pour l'élimination par adsorption des ions Pb(II) d'un environnement, la capacité d'adsorption était de 205,2 mg.g<sup>-1</sup> à un pH de 5,7 [97]. Aussi Sun et coll. ont étudié l'extraction du colorant Coomassie brillant bleu (CBB) par un nanocomposite d'oxyde de graphène/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ils ont trouvé une capacité d'adsorption de 294,4 mg.g<sup>-1</sup> à un pH= 2 et une concentration de 90 mg.L<sup>-1</sup> [98]. Dans les

ouvrages récents, diverses études ont révélé que des progrès ont été réalisés dans l'application de la séparation environnementale grâce à l'utilisation de la bentonite magnétique pour éliminer des polluants organiques et inorganique tels que les colorants [99], les métaux lourds [100] et les pesticides [101].

# C

## hapitre IV

### *Théorie d'adsorption*

*La conscience de l'impact des polluants sur la santé et de leurs risques écologiques a permis de développer au cours de la dernière décennie des technologies de traitement. Le procédé de séparation par adsorption est reconnu comme l'un des procédés les plus efficaces, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans de nombreux domaines, par exemple les pétrochimiques et chimiques, raffinage des huiles alimentaires, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Elle est assignée à différentes interactions telles que les liaisons van der Waals, ioniques, hydrophobes ou hydrogène entre l'adsorbat et l'adsorbant. Les matériaux actifs peuvent être des résines échangeuses d'ions anionique ou cationiques, du charbon actif, de l'argile, des gels de silice...etc.*

### IV.1. Définition

L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement. L'adsorption est un phénomène de surface désigne l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou interface gaz-solide). La substance qui s'accumule à l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelée adsorbant. Au cours de ce phénomène, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule sur la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : *adsorption physique* et *adsorption chimique*.

### IV.2. Types d'adsorption

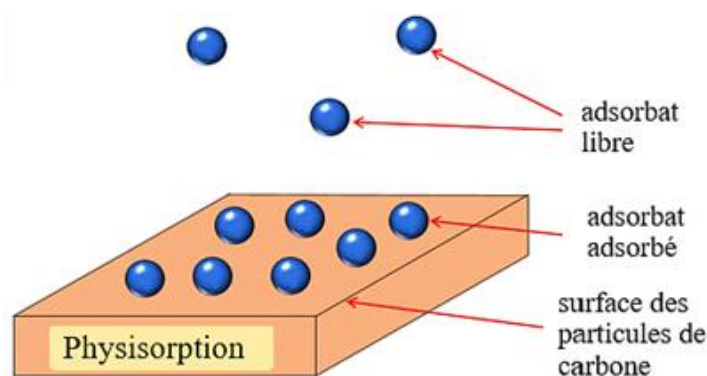
Il existe deux types d'adsorption selon la nature des liaisons entre le substrat et les particules adsorbées :

- **La physisorption (adsorption physique)**

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Cette adsorption est due aux forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide. Elle est caractérisée par une faible énergie de liaison inférieure à  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et elle correspond à l'établissement de liaisons de type van der Waals [102]. La physisorption correspond à un processus réversible, peu spécifique et les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches).

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- ✓ La diminution de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température.
- ✓ Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité.



**Figure I.24** : Schéma de l'adsorption physique.

### ▪ La chimisorption (adsorption chimique)

Le processus de la chimisorption résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. L'adsorption chimique est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. La chaleur d'adsorption mise en jeu est en général assez grande, dépassant les  $80 \text{ kJ.mole}^{-1}$  [102].

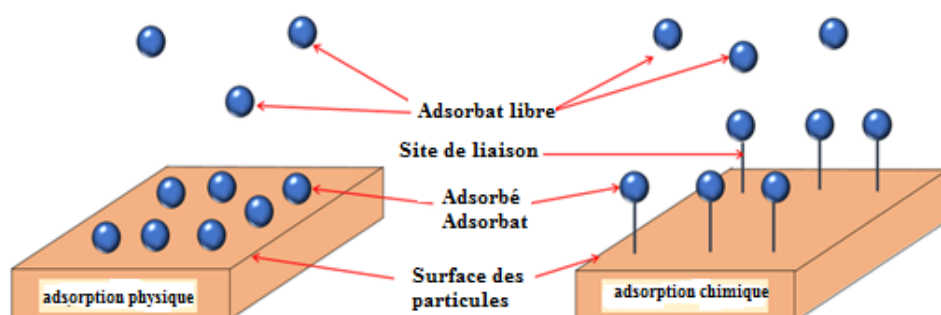


Figure I.25 : Schéma de l'adsorption chimique.

### IV.3. Mécanisme de l'adsorption

Le processus d'adsorption d'un soluté à la surface d'un adsorbant se produit principalement en quatre étapes. La figure I.26 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [103].

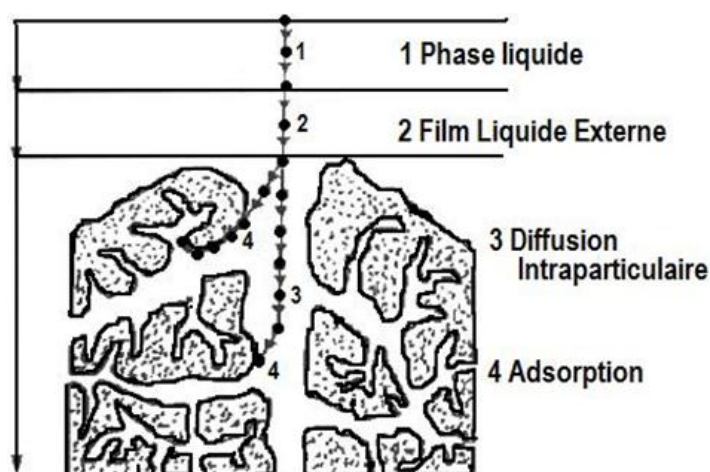


Figure I.26 : Domaine d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux.

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes

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

#### IV.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Le phénomène d'adsorption peut être influencé par un grand nombre de paramètres et de facteurs, parmi lesquels nous citons :

##### IV.4.1. Caractéristiques de l'adsorbant

- **Taille des molécules** : Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Donc pour avoir une bonne adsorption il faut que la taille de la molécule adsorbée doive être plus petite que le diamètre des pores d'adsorbant.
- **Solubilité** : La règle de LUNDELIUS indique que : « Moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».
- **Polarité de la molécule adsorbée** : Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides non polaires adsorbent les corps apolaires.
- **Orientation des molécules** : L'orientation des molécules adsorbées à la surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir cette orientation qui permet de déterminer le site d'adsorption exact.

##### IV.4.2. Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physico-chimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

- **La surface spécifique** : La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. Elle est définie comme étant une surface par unité de masse, elle est exprimée en ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité des molécules adsorbées est grande.
- **La structure de l'adsorbant** : L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact est grande. Cela augmentera sa capacité de rétention.

### IV.4.3. Influence de pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Il joue un rôle important dans la migration des éléments adsorbés, c'est pourquoi le changement de pH du milieu peut entraîner des changements importants dans le processus d'adsorption [104].

### IV.4.4. Influence de température

L'adsorption est un processus d'interface résultant de plusieurs processus qui peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption (endothermique) alors que son abaissement favorise l'adsorption physique (exothermique) [105].

### IV.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de déterminer le temps nécessaire à l'équilibre entre le soluté et l'adsorbant. Elle permet d'avoir aussi une idée sur le mécanisme d'adsorption et le mode de transfert entre les deux phases liquide et solide. La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet la littérature rapporte plusieurs modèles tels que le modèle de pseudo-premier ordre (par Lagergren) [106], le modèle de pseudo-second ordre (par Ho et McKay) [107] et le modèle de Morris-Weber [108].

#### IV.5.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique de pseudo-premier ordre de Lagergren a été utilisé pour vérifier l'adsorption d'un adsorbat à partir d'une solution aqueuse sur la base de l'hypothèse de physisorption. La forme linéaire de l'équation du pseudo-premier ordre est décrite par Lagergren et correspond à l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots \dots \dots (I.4)$$

Où :

$k_1$  : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre.

$q_t$  : La capacité d'adsorption à l'instant t.

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

#### IV.5.2. Modèle du pseudo second ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide. il s'exprime comme suit :

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

Où  $k_2$  ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse.



### IV.5.3. Modèle de Morris-Weber

Le modèle de *Morris-Weber* a été largement appliqué pour l'analyse de la cinétique d'adsorption. L'adsorption des colorants est généralement gouvernée soit par la vitesse de transport de masse en phase liquide, soit par le taux de transport de masse intraparticulaire [5]. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité d'adsorption du colorant ( $q$ ), en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) selon l'équation I.6 :

$$q_t = K_d \times t^{1/2} + S \dots \dots \dots (I. 6)$$

Où :

$K_d$  : La constante de la diffusion intra particule de Weber en ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

$q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ).

$S$  : La valeur de l'épaisseur de la couche limite.

### IV.6. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent décrire l'équilibre dynamique entre les adsorbats immobilisés par l'adsorbant et ceux restant dans la solution à une température constante, cette étude permet d'optimiser le fonctionnement d'un système d'adsorption et d'étudier le mécanisme d'adsorption [109]. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante. On peut calculer la quantité adsorbée à l'aide de l'équation suivante :

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_{eq}) \times V}{m} \dots \dots \dots (I. 7)$$

Avec :

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

$M$  : Masse d'adsorbant (g).

$C_0$  : Concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

#### IV.6.1. Classification des isothermes d'adsorption

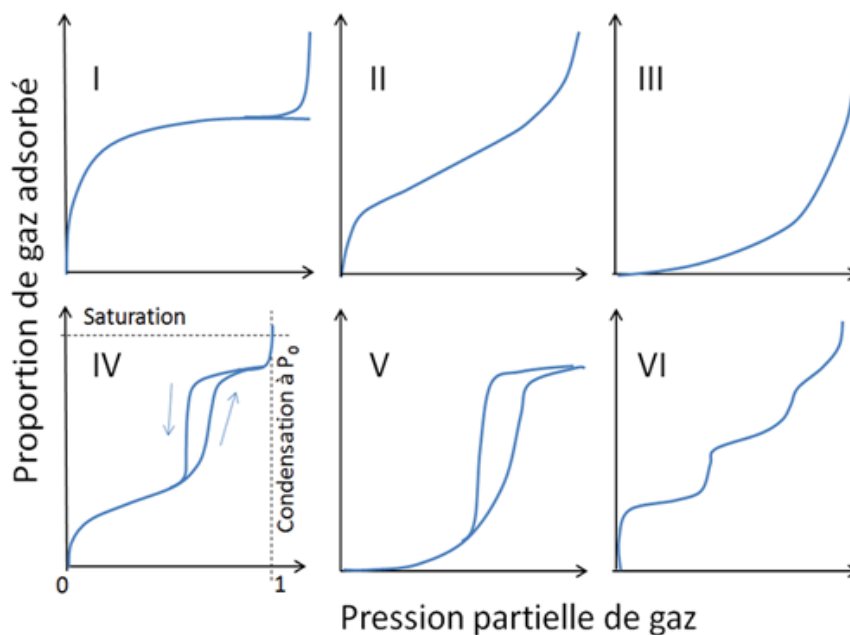
##### Classification selon Brunauer et Coll

*Brunauer et Coll*, ont divisé ces isothermes en six types en fonction de leur allure [110] :

- ✓ **Les isothermes de type I** : sont typiques d'une adsorption en monocouche et elles sont généralement obtenus dans le cas des adsorbants microporeux avec saturation lorsque le volume disponible est totalement rempli.
- ✓ **Les isothermes de type II et III** : sont observées dans le cas d'adsorbant ayant un volume macroporeux important avec une transition continue de l'adsorption en monocouche puis

en multicouche jusqu'à une condensation capillaire. L'isotherme de type III met en évidence une formation de multicouches dès des faibles concentrations. Ce qui traduit l'existence d'interactions intermoléculaires fortes comparées à l'interaction entre les molécules et le solide.

- ✓ **Isotherme d'équilibre d'adsorption de type IV** : les isothermes de type IV sont associées aux adsorbants mésoporeux. La présence de deux paliers peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbât à la surface du solide. Quand les interactions entre les molécules et la surface sont plus fortes que celles des molécules entre elles, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à être occupés que lorsque la première couche est totalement saturée.
- ✓ **Les isothermes de types V** : les isothermes de types V sont caractérisées par des échantillons microporeux avec formation de multicouches dès des faibles concentrations. Comme c'est le cas des isothermes de type III, ce comportement est représentatif d'interactions plus fortes entre les molécules qu'entre les molécules et l'adsorbant.
- ✓ **Les isothermes de type VI** : présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.



**Figure I.27** : Classification des isothermes selon Brunauer et Coll.

#### ✚ Classification selon Giles et Coll

Gilles et Coll. (1974) ont proposé quatre formes principales d'isothermes [111]. Ces classes permettent de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbât et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes :

- La forme de l'isotherme.
  - L'existence de paliers sur les isothermes.
  - Le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire).
  - L'orientation des molécules adsorbées.
- ✓ **Isotherme de type S** : dite « sigmoïdale », les isothermes de classe S présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le haut et s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement quand l'adsorption de solvant est appréciable.
- ✓ **Isotherme de type L** : dite « Langmuir », les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.
- **Isotherme de type H** : dite de « Haute affinité », cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L, car les courbes de types H s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté et lorsqu'il y a une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant. La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît est importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.
  - **Isotherme de type C** : dite de « Constante de partition », les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Cela implique que les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été préalablement ouverts par le solvant.

#### IV.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption, et un grand nombre de modèles d'isotherme d'adsorption ont été développées pour caractériser les processus impliqués. L'approche la plus fréquemment utilisée consiste à mesurer les isothermes d'adsorption représentant le partage à l'équilibre d'un soluté entre le solvant et la phase adsorbante. Nous rappellerons ci-dessous les principaux modèles utilisés.

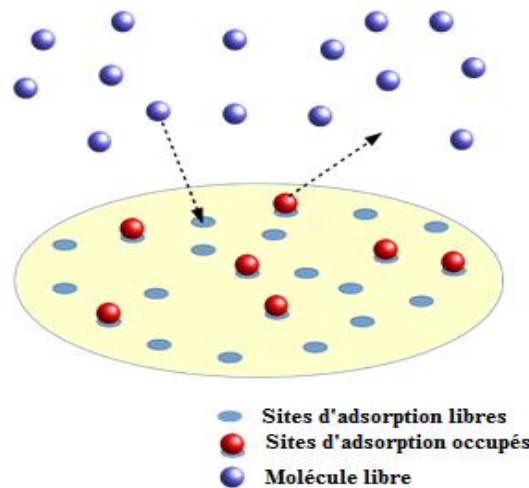
##### IV.6.2.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de *Langmuir* repose sur l'hypothèse que les forces intermoléculaires décroissent rapidement avec la distance et prédit l'existence d'une couverture monocouche de

l'adsorbat sur la surface externe de l'adsorbant [112]. La linéarisation de l'équation de Langmuir s'écrit par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m \times K_L} \dots \dots \dots (I.8)$$

Où  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) est la concentration de colorant à l'équilibre,  $q_e$  et  $q_m$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) sont la quantité adsorbée du soluté à l'équilibre et la capacité d'adsorption maximale, respectivement, et  $K_L$  est la constante isotherme de Langmuir. En traçant la droite  $C_e/q_e = f(C_e)$ , en utilisant la pente, les valeurs de la capacité monocouche  $q_m$  et de la constante de Langmuir  $K_L$  sont déterminées.



**Figure I.28 :** Modèle d'adsorption de Langmuir.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être élaborée par une constante sans dimension appelée facteur de séparation  $R_L$  [113]. Donnée par l'équation suivant :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \dots \dots \dots (I.9)$$

Où,  $C_0$  est la concentration initiale de colorant. La valeur de  $R_L$  indique le type d'isotherme soit défavorable lorsque  $R_L > 1$ , linéaire si  $R_L = 1$ , favorable si  $0 < R_L < 1$  ou irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

#### IV.6.2.2. Le modèle de Freundlich

L'isotherme de *Freundlich* est valable pour l'adsorption non idéale et suppose que la réaction d'adsorption est un processus hétérogène et que toute augmentation de la capacité d'absorption entraîne une réduction exponentielle de l'énergie de liaison de la surface multicouche des ions adsorbés [114]. L'équation d'isotherme de Freundlich a été exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln kf + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots \dots \dots (I.10)$$

$k_f$  et  $n$  sont des constantes de Freundlich et sont associés à l'adsorption maximale et sont déterminées à partir de l'intersection et la pente du graphique de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  respectivement.

La constante  $n$  (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. Il est généralement admis que des valeurs inférieures de  $n$  ( $0,1 < n < 0,5$ ) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, tandis que des valeurs plus élevées indiquent une adsorption modérée ( $0,5 < n < 1$ ) ou faible ( $n > 1$ ). La constante «  $n$  » est souvent remplacée par «  $1/n$  » ou le facteur d'hétérogénéité a noté que si  $n$  (ou  $1/n$ ) tend vers 1, l'isotherme devient linéaire et donc de type C [115].

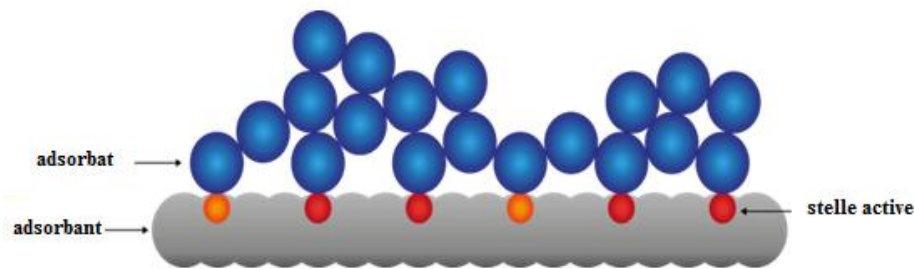


Figure I.29 : Modèle d'adsorption de Freundlich.

#### IV.6.2.3. L'isotherme de Dubinin–Radushkevich (D-R)

Le modèle isotherme *Dubinin-Radushkevich* a été développé pour tenir compte de l'effet de la structure poreuse des adsorbants. Il est basé sur la théorie du potentiel d'adsorption et suppose que le processus d'adsorption est lié au remplissage du volume microporeux, par opposition à l'adsorption couche par couche sur les parois des pores [116]. L'équation linéaire de modèle D-R a été exprimé par l'équation I.11 :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots \text{(I. 11)}$$

Où  $\beta$  est une constante,  $q_m$  ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ) est la capacité de saturation d'adsorption et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi qui peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots \text{(I. 12)}$$

De plus, le paramètre  $\beta$  pourrait être utilisé pour estimer l'énergie libre moyenne  $E = (-2\beta)^{-1/2}$  qui pourrait distinguer le type de processus d'adsorption. Lorsque l'amplitude de  $E$  est  $< 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , le processus d'adsorption est une adsorption physique, lorsque  $E$  est compris entre  $8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , l'échange d'ions est le facteur dominant, et si  $E > 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  : l'adsorption est dominée par diffusion intra particule [117].

#### IV.6.2.4. L'isotherme de Temkin

Le modèle de *Temkin* repose sur l'hypothèse que pendant l'adsorption, la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de récupération  $\theta$ . A partir de tracé  $q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , les valeurs  $B_T$  et  $K_T$  peuvent être déterminées. Le modèle de Temkin a été exprimé par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{B_T} \ln(K_T \cdot C_e) \dots \dots \dots (I. 13)$$

Avec :

R : la constante des gaz parfaits (8,314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>).

T : la température absolue (K).

B<sub>T</sub> : la variation en énergie d'adsorption (J.mol<sup>-1</sup>).

K<sub>T</sub> : la constante de Temkin (L.mg<sup>-1</sup>).

#### IV.6.2.5. L'isotherme de Sips

Le modèle de *Sips* pour de faibles concentrations est réduit au modèle de Freundlich et a des fortes concentrations il prédit la capacité d'adsorption en monocouche, qui est une spécificité de l'isotherme de Langmuir. Aussi, pour 1/n = 1, l'équation de Sips est réduite au modèle de Langmuir. Le modèle de Sips a été exprimé par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{q_t}{q_e - q_t}\right) = \ln K_s + \frac{1}{n} \ln C_e \dots \dots \dots (I. 14)$$

Avec :

1/n : C'est l'exposant du modèle Sips.

K<sub>S</sub> : La constante de Sips (L.mg<sup>-1</sup>)

#### IV.7. Approche thermodynamique

L'étude thermodynamique apporte des informations importantes sur les changements d'énergie résultant de l'adsorption de molécules de l'adsorbant sur la surface de l'adsorbant. Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°), le changement d'enthalpie (ΔH°) et le changement d'entropie (ΔS°), sont utilisés pour évaluer l'effet de la température sur l'adsorption. En général, le phénomène d'adsorption s'accompagne toujours d'un effet thermique, qui peut être soit exothermique, soit endothermique [118].

Le coefficient de distribution K<sub>d</sub> est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Il caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, et peut se traduire par l'expression suivante :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} = \frac{(C_i - C_e) \times V}{C_e \times m} \dots \dots \dots (I. 15)$$

Les grandeurs thermodynamiques ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$\text{La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots \dots \dots (I. 16)$$

Associée à la relation de Gibbs :  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \dots \dots \dots$  (I. 17)

Où, R est la constante de gaz universelle ( $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ), T est la température de la solution (K),  $K_d$  est la constante d'équilibre,  $q_e$  est la quantité adsorbée par unité de masse d'échantillon ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  est la concentration d'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés par la pente et l'ordonnée à l'origine du graphique de Van't Hoff, c'est-à-dire  $\ln K_d$  en fonction de  $(1/T)$ .

#### IV.8. La désorption

La désorption est la transformation inverse de l'adsorption, par laquelle les molécules adsorbées se détachent du substrat. L'étude de la désorption permet de renseigner sur la réversibilité de l'adsorption, de fournir des informations sur la nature des interactions adsorbat-adsorbant. La désorption peut ne pas être complètement réversible.

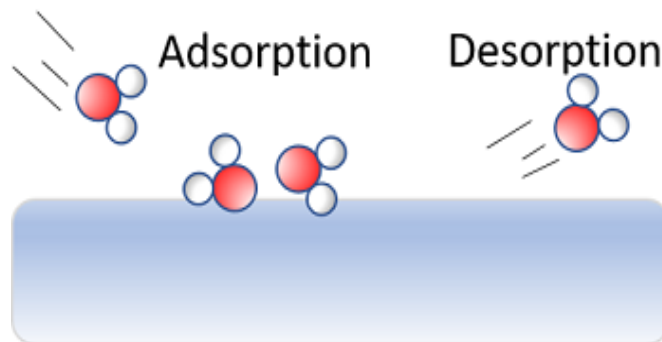


Figure I.30 : Phénomène d'adsorption et désorption.

#### IV.9. Choix d'adsorbants

« Tout solide est un adsorbant potentiel ». Cependant, Les adsorbants sont des solides poreux présentant des surfaces par unité de masse importantes (de  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et jusqu'à plus de  $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ) afin de maximiser la capacité d'adsorption. Ces adsorbants sont nécessairement microporeux avec des tailles de pores inférieures à 2 nm ou mésoporeux avec des tailles de pores comprises entre 2 nm et 50 nm (selon la classification de l'IUPAC) [119]. Dans l'industrie, les adsorbants les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées ...etc. Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques : porosité interne ; fraction de vide externe ; masse volumique de la particule ; surface spécifique des pores ; rayon moyen des pores.

# C

## hapitre V

### *Méthodologie des plans d'expériences*

*La méthode des plans d'expériences est introduite principalement pour évaluer plusieurs facteurs simultanément et pour prévoir les interactions entre les facteurs. Leur but est d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expérimentations. En outre, La méthode des surfaces de réponses (MSR) a pour but d'explorer les relations entre les variables dépendantes et indépendantes impliquées dans une expérience. C'est une technique statistique empirique utilisée pour l'analyse de régression multiple des données quantitatives obtenues à partir des expériences statistiquement conçues en résolvant les équations multivariées simultanément. La représentation graphique de ces équations s'appelle surfaces de réponse, et permet de décrire l'effet individuel et cumulatif des variables d'essai sur la réponse et de déterminer d'éventuelles interactions entre les variables et leur effet sur la réponse.*



## V.1. Généralités

La méthode des plans d'expériences est une méthodologie expérimentale qui consiste à minimiser le nombre d'expériences nécessaires pour étudier simultanément l'impact de plusieurs facteurs sur plusieurs grandeurs d'intérêt, appelées réponses (figure I.31).

Contrairement aux méthodologies classiques, à chaque expérience les valeurs de tous les facteurs correspondant aux bornes fixées au départ de l'étude, varient selon un plan raisonné. De ce fait, les plans d'expériences apportent de nombreux avantages tels que la diminution du nombre d'expériences ou essais, l'augmentation du nombre de facteurs étudiés, la détection d'interactions possibles entre facteurs, l'optimisation et la modélisation des résultats, et la détection d'optimaux dans la zone délimitée par les bornes de chaque facteur [120].

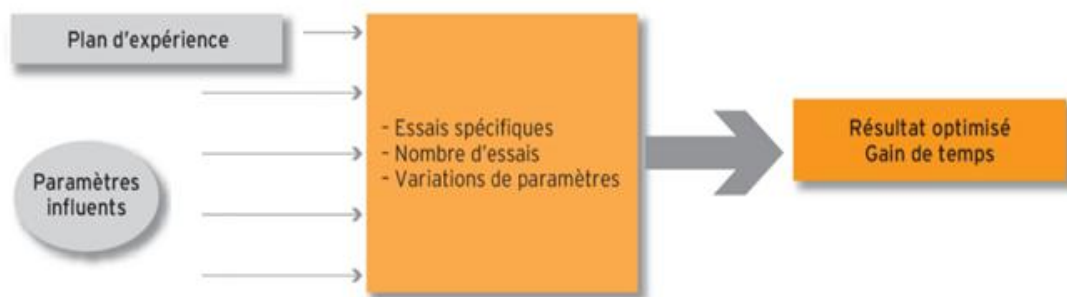


Figure I.31 : Schéma de la démarche associée à un plan d'expériences.

## V.2. Vocabulaire des plans d'expériences

### V.2.1. La réponse

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

### V.2.2. Les facteurs

Un facteur est une variable considérée comme influant sur le résultat expérimental. La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs : les facteurs continus, les facteurs discrets, les facteurs ordonnables et les facteurs booléens [121].

- **Facteurs continus** : la pression est un exemple de facteur continu. Dans un intervalle de pression donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Il en est de même pour la longueur, la concentration ou la température. Les valeurs prises par les facteurs continus sont donc représentées par des nombres continus.

- **Facteurs discrets** : au contraire, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a aucune valeur numérique mais qu'il a une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets.
- **Facteurs ordonnables** : il s'agit de facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit, ou encore premier, deuxième et troisième.
- **Facteurs booléens** : les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir, ... etc.

### V.2.3. Domaine d'un facteur

Un facteur varie généralement entre deux bornes : la borne inférieure et la borne supérieure. Dans le langage des plans d'expériences, un facteur varie entre le niveau bas (borne inférieure notée par -1) et le niveau haut (borne supérieure notée par +1) (figure I.32).

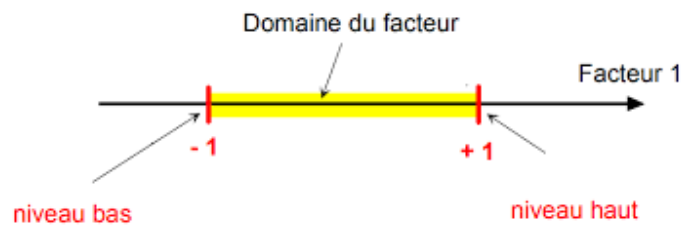


Figure I.32 : Domaine de la variation d'un facteur.

### V.2.4. Domaine d'étude

Dans la pratique, l'expérimentateur sélectionne une partie de l'espace expérimental pour réaliser son étude. Cette zone particulière de l'espace expérimental est le domaine d'étude (figure I.33).

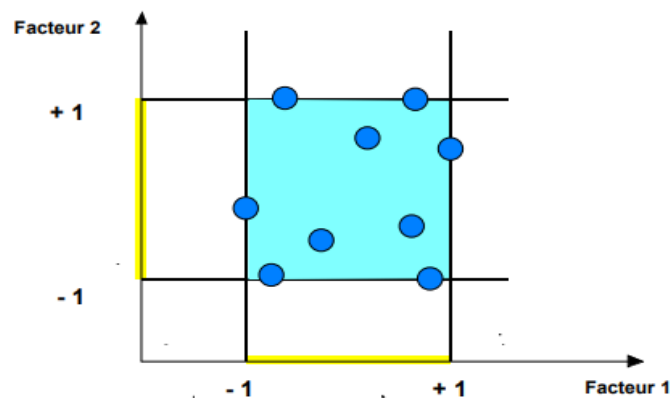


Figure I.33 : Domaine d'étude « les points expérimentaux ».

Ce domaine est défini par les niveaux hauts et les niveaux bas de tous les facteurs et éventuellement par des contraintes entre les facteurs [122].

### V.2.5. Surface de réponse

En absence de toutes les informations sur la fonction qui lie la réponse avec le facteur, on donne une loi d'évolution, c'est le modèle mathématique a priori où le modèle postulé. A chaque point du domaine d'étude correspond à une réponse et à l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond à un ensemble de réponses qui définissent une surface appelée la surface de réponse (figure I.34) [123].

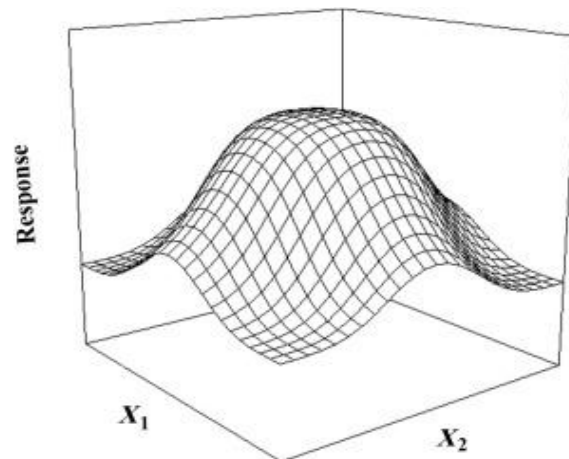


Figure I.34 : Surface de réponse.

### V.2.6. Notion de modélisation mathématique

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de *Taylor-Mac Laurin*. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé [124] :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \dots \dots \dots \quad (I.18)$$

Où :

- $y$  est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation et elle est obtenue avec une précision donnée.
- $x_i$  représente le niveau attribué au facteur  $i$  par l'expérimentateur pour réaliser un essai. Cette valeur est parfaitement connue. On suppose même que ce niveau est déterminé sans erreur (hypothèse classique de la régression).
- $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  sont les coefficients du modèle mathématique adopté a priori. Ils ne sont pas connus et ils doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt de modéliser la réponse par un polynôme est de pouvoir calculer ensuite toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences.

### V.3. Criblage de facteurs

Les matrices de Hadamard sont les matrices les plus utilisées pour le criblage des facteurs. Dans ces matrices, les niveaux des facteurs ne prennent généralement que deux niveaux distincts notés -1 et +1 en variables codées. Elles permettent d'estimer le "poids" de chaque facteur. La variance de l'estimation de chaque facteur est donnée par la relation I.19 :

$$Var(b_j) = \frac{\sigma^2}{N} \dots \dots \dots (I.19)$$

Où  $\sigma^2$  est la variance des réponses, N le nombre d'expériences à réaliser et  $b_j$  l'estimation du poids du facteur j.

Pour K facteurs à deux niveaux, le nombre d'expériences N qui est toujours un multiple de 4 doit satisfaire la condition :  $N \geq K + 1$ .

Les premières lignes des matrices de Hadamard sont données dans le tableau suivant :

**Tableau I.5 :** Les premières lignes des matrices de Hadamard.

| Nombre de facteurs  | Nombre d'expériences | Ligne de départ                         |
|---------------------|----------------------|---|
| $K \leq 3$          | 4                    | ++-                                     |
| $4 \leq K \leq 7$   | 8                    | +++--+                                  |
| $8 \leq K \leq 11$  | 12                   | ++-+++--+                               |
| $12 \leq K \leq 15$ | 16                   | ++++-+--+---                            |
| $16 \leq K \leq 19$ | 20                   | ++-++++-+--+---                         |
| $20 \leq K \leq 23$ | 24                   | +++++ - + - ++ - - ++ - - + - + - - - - |

L'algorithme de construction d'une matrice de Hadamard à K facteurs et N expériences est le suivant :

- Ecrire la première ligne ou la première colonne.
- Les autres lignes ou colonnes sont générées par permutation circulaire à droite ou à gauche ou vers le haut ou vers le bas.
- On s'arrête à la (N-1) ième ligne.
- La dernière ligne ne comporte que des -1.
- Supprimer les colonnes superflues et garder le nombre de lignes.

### V.3.1. Les plans de criblage des facteurs

L'ensemble des facteurs donnés par l'expérimentateur, n'influent pas les variations de la réponse, mais par le criblage des facteurs on distingue un ensemble de facteurs potentiellement influents, qui sont effectivement dans le domaine d'étude fixé. Parmi les plans d'expériences largement utilisés pour le criblage des facteurs, on peut citer les plans suivants :

#### V.3.1.1. Les plans factoriels

Un plan factoriel complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience (Tous les effets principaux et toutes les interactions peuvent être estimés à partir d'un plan factoriel complet).

**A. Plans factoriel complets à 2 niveaux :** les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ils ont de nombreuses applications [125]. Le nombre d'expériences à réaliser est calculé par :  $2^k$ .

Les plans factoriels à deux niveaux sont des plans factoriels dans lesquels chacun des  $k$  facteurs disponibles est étudié avec deux niveaux seulement.

**B. Les plans de Plackett - Burman :** les matrices de calcul des plans de Plackett et Burman sont des matrices d'Hadamard. C'est-à-dire des matrices ayant 4, 8, 12, 16 lignes etc. Elles permettent donc des expérimentations ayant un nombre d'essais intermédiaire de celui des plans factoriels qui eux ont seulement  $2^k$  lignes (4, 8, 16, 32, ...etc).

**C. Les plans factoriels fractionnaires :** les plans factoriels fractionnaires permettent de réduire le nombre d'essais à réaliser par rapport à un plan complet. Mais ceci implique que certains effets des facteurs seront alors confondus entre eux. On parle alors de termes « aliasés » ou tout simplement d'« alias ». Dans les plans factoriels fractionnaires, seule une fraction des combinaisons possibles des niveaux des facteurs est prise en compte, d'où l'appellation de plan « fractionnaire ». Ils sont notés pour un cas général de  $2^{k-p}$  expériences [126].

### V.3.2. Les plans d'optimisation des facteurs

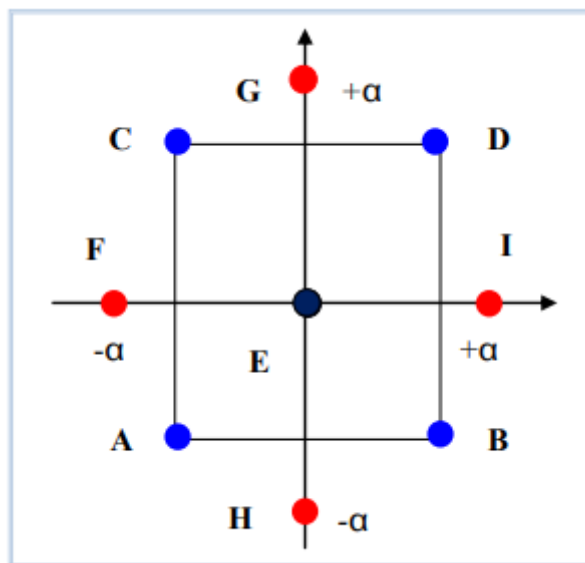
La méthodologie des surfaces de réponse (MSR) constitue le second volet de la méthode des plans d'expériences. Cette technique vise à déterminer d'une façon quantitative les variations de la fonction réponse vis-à-vis des facteurs d'influence significative.

Les plans du second degré ou plans pour surfaces de réponse permettent d'établir des modèles mathématiques du second degré. Ils sont utilisés pour les variables continues [127].

**A. Plans composites centrés :** ils sont développés, en particulier, dans la méthodologie de surface de réponse, et ils permettent l'étude d'un modèle quadratique, dans la plupart des cas des phénomènes non linéaires. Tous les facteurs pour lesquels on souhaite tester

l'influence quadratique auront 5 niveaux. Les plans composites centraux sont constitués de trois parties, ce qui permet d'une démarche séquentielle [125] :

- ✓ *Le plan factoriel* : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
- ✓ *Le plan en étoile* : les points du plan en étoile sont sur les axes et ils sont tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude (les points F, G, H, et I de figure I.35).
- ✓ *Les points au centre du domaine d'étude* : on prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude usuellement noté par 0 répété plusieurs ( $n_0$ ) fois pour estimer la variance de répétabilité (Le point E de figure I.35).



**Figure I.35** : Plan composite pour deux facteurs.

Le nombre total  $n$  d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel ( $n_f$ ), des essais du plan en étoile ( $n_\alpha$ ) et des essais au centre ( $n_0$ ). Le nombre  $n$  des essais d'un plan composite est donné par la relation :  $n_t = n_f + n_\alpha + n_0$ .

- B. Les plans de Box-Behnken** : *Box et Behnken* ont proposé en 1960 ces plans qui permettent d'établir directement des modèles du second degré. Tous les facteurs ont trois niveaux : -1, 0 et +1. Ces plans sont faciles à mettre en œuvre et possèdent la propriété de séquentialité. Le plan de Box-Behnken pour trois facteurs est construit sur un cube. Pour quatre facteurs ce plan est construit sur un hypercube à quatre dimensions. On place les points expérimentaux non pas aux sommets du cube ou de l'hypercube, mais au milieu des arêtes ou au centre des faces (carrés) ou au centre des cubes (figure I.36).

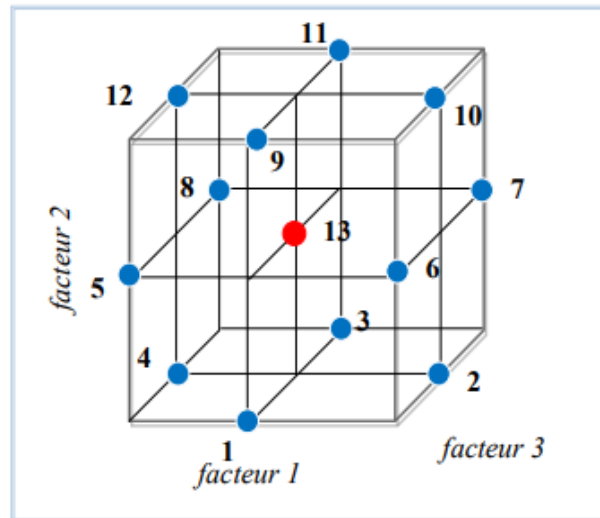


Figure I.36 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs.

#### V.4. Analyse graphique des résultats

##### V.4.1. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel pour déterminer la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance repose sur le calcul de la différence entre les différentes mesures  $y_i$  du dispositif expérimental et la moyenne de ces mesures.

##### V.4.2. Courbes d'isorréponses et surfaces de réponses

Un des principaux avantages des plans d'expériences est la présentation des résultats sous forme graphique. De nombreux graphiques sont disponibles pour interpréter l'équation du modèle empirique. Dans le cas des plans à surfaces de réponses, cette restitution s'effectue essentiellement sous deux formes : *les surfaces de réponses et les courbes iso-réponses*.

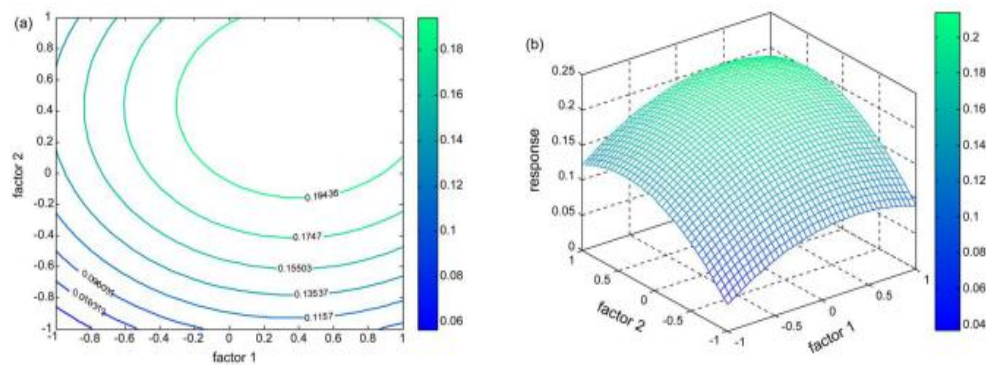


Figure I.37 : (a) Courbe d'iso-réponse et (b) surfaces de réponses.

---

***PROTOCOLE EXPERIMENTAL***

---



## **I. Introduction**

Cette partie est consacrée à la description de l'ensemble de matériels et méthodes employées dans cette étude, particulièrement les produits chimiques et les instruments employés ainsi que les expériences effectuées.

**A-** Purification et Synthèse de la bentonite sodique (Na-Bt) et la bentonite magnétique modifiée par l'oxyde de fer  $Fe_3O_4$  ( $Fe_3O_4$ -Bt).

**B-** Caractérisation de ces matériaux argileux par différentes techniques :

- ✓ *Spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX).*
- ✓ *Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).*
- ✓ *Diffraction des Rayons X (DRX).*
- ✓ *Analyse de la topographie de surface par microscopie électronique à balayage (MEB).*
- ✓ *Détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).*
- ✓ *Analyse thermogravimétrique (ATG).*
- ✓ *Détermination de pH au point de charge nulle (pHpzc).*

**C-** Extraction magnétique du cuivre(II) et de trois colorants textiles de différentes familles :

- ✓ *Rouge de Bemacide (RB) : Colorant acide azoïque.*
- ✓ *Janus Green (JG) : Colorant basique azoïque.*
- ✓ *Bleu de Bemacide (BB) : Colorant acide anthraquinonique.*

Plusieurs expériences d'extraction magnétique ont été réalisées afin de cerner les différents paramètres régissant ce processus. Il s'agit donc d'étudier les effets suivants :

- ✓ *Effet du pH initial de la phase aqueuse.*
- ✓ *Effet de la masse d'adsorbants.*
- ✓ *Effet de la concentration initiale.*
- ✓ *Effet de la force ionique de la phase aqueuse.*
- ✓ *Effet de température.*

**D-** Application de la méthodologie des plans d'expériences en choisissant un plan composite centrée (*Central Composite Design : CCD*) pour l'étude de l'extraction de colorant le bleu de Bemacide dans un mélange Colorant/Métal (*bleu de Bemacide/Cuivre*).

**E-** La désorption pour la récupération et la réutilisation de différents types de bentonite est réalisée en étudiant les effets suivants :

- ✓ *Effet de la nature de l'éluant.*
- ✓ *Effet de la concentration de l'éluant.*
- ✓ *Cinétique d'éluant.*

## II. Produits chimiques utilisés

Au cours de notre étude expérimentale, nous avons été amenés à utiliser les produits chimiques qui sont récapitulées dans le tableau suivant :

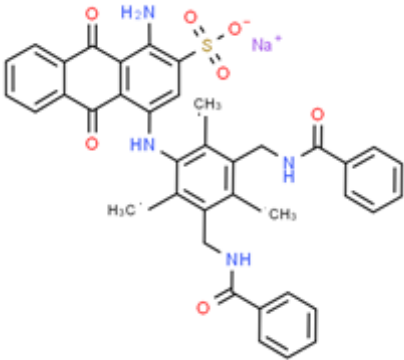
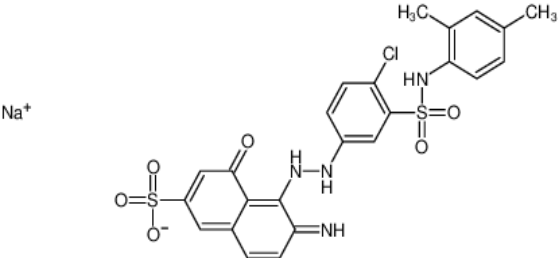
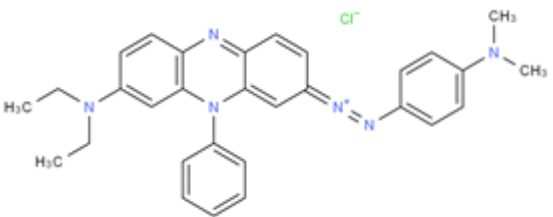
**Tableau II.1 :** Propriétés physico-chimiques et caractéristiques des produits utilisés.

| Produit                         | Formule chimique  | Masse molaire (g/mol) | Degré de pureté | Fournisseur    |            |
|---------------------------------|---|-----------------------|-----------------|----------------|------------|
| Sulfate ferreux heptahydrate    | FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O                              | 278,02                | 85,0%           | Fluka          |            |
| Nitrate de potassium            | KNO <sub>3</sub>  | 101,09                | 99,0%           |                |            |
| Solution tampon (pH= 4,0)       | Tampon commercial   | /                     | /               |                |            |
| Citrate de sodium (pH= 7,3)     | Tampon commercial   | /                     | /               |                |            |
| Hydroxyde de sodium             | NaOH  | 40,0                  | 98,0%           | Sigma-Aldrich  |            |
| Hydroxyde d'ammonium            | NH <sub>4</sub> OH  | 35,05                 | 33,0%           |                |            |
| Acide chlorhydrique             | HCl   | 36,46                 | 36,5%           |                |            |
| Iodure de potassium             | KI  | 166,0                 | 99,5%           |                |            |
| Bromure de potassium            | KBr   | 119,0                 | 99,0%           |                |            |
| Sulfate de sodium               | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                   | 142,04                | 99,0%           |                |            |
| Ethanol                         | CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH                              | 46,07                 | 96,0%           |                |            |
| PAN 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol | C <sub>15</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O                  | 249,27                | 98,0%           |                |            |
| Chlorure de sodium              | NaCl  | 58,44                 | 99,9%           |                | Carlo-Erba |
| Thiosulfate de sodium           | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 5H <sub>2</sub> O | 248,18                | 99,5%           |                |            |
| Acide acétique                  | CH <sub>3</sub> COOH  | 60,052                | 99,5%           |                |            |
| Chlorure de cuivre (II)         | CuCl <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O                             | 170,48                | 99,0%           |                |            |
| Sulfate de cuivre               | CuSO <sub>4</sub> . 5H <sub>2</sub> O                             | 249,68                | 98,0%           |                |            |
| Nitrate de cuivre               | Cu (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                                | 241,60                | 99,0%           |                |            |
| Chlorure de potassium           | KCl   | 74,55                 | 99,5%           | Riedel-De Haen |            |
| Chlorure ferrique hexahydraté   | FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O                              | 162,204               | 99,0%           |                |            |
| Thiocyanate de potassium        | KSCN  | 97,18                 | 99,0%           |                |            |
| Acide sulfurique                | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                    | 98,08                 | 95,0%           | VWR            |            |
| Acide nitrique                  | HNO <sub>3</sub>  | 63,01                 | 69,1%           |                |            |

Les colorants textiles ont été fournis par l'Entreprise Nationale des Industries Textiles Soieries (SOITEX)- Tlemcen (Algérie). Les molécules de colorants étudiées sont le bleu de Bemacide (BB), le rouge de Bemacide (RB) et le Janus Green (JG).

Les caractéristiques physicochimiques de ces colorants sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II.2 : Caractéristiques physico-chimiques des colorants utilisés.

|   |  |
|---|--|
| <p><b>Nom du colorant :</b> Bleu de Bemacide (BB)</p> <p><b>Famille de colorant :</b> Anthraquinone</p> <p><b>Formule Brute :</b> C<sub>39</sub>H<sub>41</sub>O<sub>7</sub>SN<sub>4</sub>Na</p> <p><b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>) :</b> 732,82</p> <p><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm) : 610</p> <p><b>Solubilité dans l'eau :</b> Soluble</p> <p><b>Apparence :</b> Poudre bleu</p> <p><b>Comportement chimique :</b> Acide</p>           |    |
| <p><b>Nom du colorant :</b> Rouge de Bemacide (RB)</p> <p><b>Famille de colorant :</b> Azoïque</p> <p><b>Formule Brute :</b> C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>N<sub>4</sub>NaCl</p> <p><b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>) :</b> 583,01</p> <p><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm) : 505</p> <p><b>Solubilité dans l'eau :</b> Soluble</p> <p><b>Apparence :</b> Poudre rouge</p> <p><b>Comportement chimique :</b> Acide</p> |    |
| <p><b>Nom du colorant :</b> Janus Green (JG)</p> <p><b>Famille de colorant :</b> Azoïque</p> <p><b>Formule Brute :</b> C<sub>30</sub>H<sub>31</sub>ClN<sub>6</sub></p> <p><b>Masse molaire (g.mol<sup>-1</sup>) :</b> 511,06</p> <p><math>\lambda_{\text{max}}</math> (nm) : 610</p> <p><b>Solubilité dans l'eau :</b> Soluble</p> <p><b>Apparence :</b> Poudre vert</p> <p><b>Comportement chimique :</b> Basique</p>                                  |  |

### III. Appareils et instruments de mesure

Les équipements et instruments utilisés dans cette étude sont :

- ✓ Une balance analytique électronique de type OHAUS (SÉRIE CARAT).
- ✓ Un aimant permanent pour la récupération de la bentonite magnétique.
- ✓ Un banc vibrant multi-stations (HAIER PLATE-FORME SECOUEUR).
- ✓ Un pH-mètre Adwa (AD1030).
- ✓ Spectrophotomètre UV-Visible de type SPECORD 210/Plus.
- ✓ Une plaque chauffante agitatrice équipée d'un thermocouple type (KIKAWERKE TC-2), pour la réalisation des expériences de température.
- ✓ Vortex de marque (IKA-GENIUS 3).

- ✓ Une centrifugeuse de marque (SIGMA model 2-6).
- ✓ Utilisation de différents appareils et verreries exemple :
  - Micropipettes de volumes variables 5-50, 20-200 et 100-1000  $\mu\text{L}$  (Accumax),
  - Verreries ordinaires : entonnoirs béciers, erlenmeyers, tubes à essais, pipettes, éprouvettes, fioles jaugées, ...etc.

Pour la caractérisation de la bentonite (sodique et magnétique), les différents appareils utilisés sont :

- ✓ *Spectromètre Philips PW 2400 (SFX).*
- ✓ *Un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 (DRX)*
- ✓ *Un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two (IRTF)*
- ✓ *Un microscope électronique à balayage Hitachi-SEM(TM-1000) (MEB)*
- ✓ *Un sorptomètre Micromeritics 3 FLEX version 5.00 Surface characterization (BET)*
- ✓ *Une ATG haute résolution TA Instruments Q Series Q 600 SDT (ATG).*

#### **IV. Préparation d'adsorbant**

L'argile utilisée dans cette étude était une montmorillonite algérienne, un type de bentonite provenant de Roussel à Maghnia, N.W. Algérie. Elle a été fournie par ENOF (Entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles).

##### **IV.1. Purification de la bentonite**

L'échantillon brut, qui provient du milieu naturel, contient donc des impuretés qu'il faut éliminer. Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à éliminer toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...etc) et la matière organique. Ce procédé est réalisé selon la procédure suivante :

- a) **Lavage à l'eau distillée** : 100 g de bentonite sont introduits dans un bécier contenant 1 L d'eau distillée, la suspension obtenue est maintenue sous agitation pendant 3h à une vitesse d'agitation de 300 tpm à température ambiante. Après décantation de la suspension, la partie limpide est retirée (la dispersion est centrifugée à 2000 tpm). L'opération est répétée trois fois.
- b) **Traitement chimique** : Les particules argileuses sont dispersées et chauffées à 75 °C en présence d'une solution composée de bicarbonate (1 M), de citrate (0,3 M), et de chlorure de sodium (2 M) [128]. Cette opération a pour but d'éliminer les composés minéraux et organiques de l'espace inter-feuillets et les divers cations libres.

L'élimination des carbonates se fait à froid avec HCl (0,5 M) pendant 4 heures, le chlorure étant éliminé après plusieurs lavages. L'argile est ensuite filtrée et lavée à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à disparition des chlorures. Les matières organiques sont éliminées totalement à leur tour avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30 % vol) à 70 °C sous agitation mécanique (300 tpm) pendant 24 heures. L'argile est lavée à l'eau (distillée et déminéralisée), séchée et broyée. A l'issue de ces différents traitements, notre bentonite est purifiée.

#### **IV.2. Préparation de la Bentonite sodique (Na-Bt)**

Le traitement de la bentonite naturelle par homo-ionisation sodique consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. L'argile purifiée est dispersée dans 1 L d'une solution de NaCl (1 M), mise sous agitation mécanique (300 tpm) pendant 8 heures, puis le mélange est décanté et filtré. L'opération est répétée 3 fois. Le mélange est ensuite lavé avec 1 L d'eau distillée 3 fois (afin d'éliminer le Cl<sup>-</sup> gênant). Enfin, la bentonite sodique (Na-Bt) recueillie est séchée à 100 °C dans une étuve pendant 48 heures, puis broyée en une poudre fine et stockée. On obtient ainsi une bentonite sodique (purifiée) prête à l'emploi.



**Figure II.1 :** *Bentonite sodique Na-Bt.*

#### **IV.3. Synthèse de la bentonite magnétique (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt)**

La méthode de co-précipitation définie par Massart et coll [129,130] utilisant une solution de sels ferreux (3,95 g FeSO<sub>4</sub>) et ferriques (7,85 g FeCl<sub>3</sub>) pour rendre la bentonite magnétique par modification de particules d'oxyde de fer à sa surface. Les deux solutions (300 mL) sous atmosphère inerte ont été mélangées sous agitation vigoureuse et chauffées à 75 °C. Le pH du mélange a été ajusté à environ 9-10 en ajoutant goutte à goutte 20 mL de NaOH (25%) jusqu'à ce que la solution devienne noire foncée. Puis 3 g de bentonite ont été dispersés dans ce mélange

réactionnel et agités mécaniquement pendant 60 min à 70 °C pour fixer la magnétite à la bentonite. La suspension résultante a été décantée à température ambiante et filtrée. Le résidu nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt final a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les ingrédients d'oxyde de fer non attachés et séché dans un four à 100 °C pendant 24 h. L'adsorbant Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt a été confirmé à l'aide d'un aimant (0,3 T) vers lequel les particules d'argile imprégnées ont été attirées.



**Figure II.2 :** *Bentonite magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt.*

## **V. Techniques de Caractérisation**

### **V.1. Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales, qui permet l'identification d'un composé organique. Elle est une technique d'analyse fonctionnelle qui est basée sur l'analyse vibrationnelle des liaisons [131]. L'analyse des spectres d'absorption IRTF révèlent la nature chimique des éléments et les groupes fonctionnels de ces derniers.

**Appareillage :** Tous les spectres Infra-Rouge ont été enregistrés sur une gamme de longueur d'onde entre 4000 cm<sup>-1</sup> et 400 cm<sup>-1</sup> à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Spectrum Two au niveau de laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen. Les échantillons sont préparés sous forme de pastille en mélangeant 0,002 g de produit à analyser avec 0,2 g de KBr, ces deux produits sont sous forme poudre. Ils sont bien homogénéisés puis compressés.

### **V.2. Diffractomètre de Rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une technique fondamentale non destructive, elle est utilisée afin de déterminer plus précisément la composition minéralogique des matériaux utilisées au cours de notre travail et de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. C'est une technique basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques [132].

**Appareillage** : Pour l'analyse minéralogique par diffraction des rayons X (DRX), les matériaux ont été déposés sur le porte échantillon en aluminium. Les spectres ont été enregistrés sur un diffractomètre Rigaku Miniflex 600 de laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique (LCSCO) à l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen en utilisant un rayonnement  $K\alpha$  monochromatique de cuivre 1,54 Å. La plage d'étude de l'angle  $2\theta$  est comprise entre 2 et 80° pour tous les échantillons. La tension utilisée est de 40 kV et le courant est de 15 mA.

### **V.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage MEB ou SEM (Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique occupe une position importante dans la caractérisation microstructurale des matériaux, fondé sur l'analyse des interactions électrons-matière, et qui produit des images en très haute résolution de la surface d'un échantillon.

**Appareillage** : La morphologie ou microscope électronique à balayage (MEB) des deux matériaux étudiés : bentonite sodique et magnétique ont été identifiées à l'aide d'un microscope électronique à balayage HITACHI-SEM (TM-1000) fonctionnant à 15 kV à l'université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

### **V.4. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET**

La méthode *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) est fréquemment utilisée pour mesurer la surface spécifique appelée aussi (Aire Massique) d'un matériau.

**Appareillage** : L'analyse BET a été effectuée à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen en utilisant un Sorptomètre BET (Micromeritics 3 FLEX version 5.00 Surface characterization) en utilisant du  $N_2$  à 77 K (température du  $N_2$  liquide). Les échantillons de bentonite ont été dégazés à 423 K pendant 8 h.

### **V.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie mesure les propriétés thermiques et qualifier la stabilité thermique d'un échantillon. Son but est de caractériser les matériaux par la mesure directe de leur masse en fonction de la température et/ou du temps.

**Appareillage** : Les analyses thermogravimétriques des échantillons ont été obtenues à l'aide d'une TGA haute résolution (TA Instruments Q Series Q 600 SDT) de laboratoire d'Applications des Électrolytes et des Polyélectrolytes Organiques (LAEPO). 10 mg d'échantillon finement broyé ont été chauffés dans un creuset en platine ouvert avec une vitesse de chauffage de 10 °C min<sup>-1</sup> et une température de 30 à 800 °C sous un débit d'atmosphère d'azote de 100 ml.min<sup>-1</sup>.

## V. 6. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de fluorescence X

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X a été réalisée à l'ENOF. Elle nous a permis de déterminer les constituants de la bentonite utilisée, dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques.

**Appareillage** : Cette analyse a été effectuée à l'aide de l'appareil PHILIPS, model PW2400. L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ce faisceau, l'échantillon entre en résonance et réémet ses propres rayons X : c'est la fluorescence. Le spectre d'énergie des rayons X fluorescents est constitué de pics caractéristiques des éléments présents ; la hauteur des pics permet de déterminer leur quantité.

## V.7. pH point de charge zéro $pH_{PCZ}$ (point de charge nulle)

Le point de charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) est une valeur de pH auxquelles la charge de surface devient égale à 0 dans des conditions données : conditions de température, de pression appliquée et de composition de la solution aqueuse [133]. C'est un paramètre très important dans le phénomène de l'adsorption, en particulier lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans le mécanisme.

**Appareillage** : Pour l'obtention des points de charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) en utilisant un pH mètre Adwa (AD1030). Ces expériences sont effectuées au laboratoire des technologies de séparation et de purification à l'Université Abou Bekr Belkaid-Tlemcen.

**Mode opératoire** : Le  $pH_{PCZ}$  a été obtenu en utilisant la méthode de l'addition de sel [134], qui consiste à placer une série des erlenmeyers de 50 mL. 0,1 g des deux matériaux (Bentonite magnétique ou sodique) ont été ajoutés à 50 mL de solution de NaCl 0,1 M. Le pH a été ajusté avec des solutions diluées de 0,01 M de HCl et 0,01 M de NaOH, pour obtenir des pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 et 12. Les valeurs de pH du surnageant dans chaque flacon ont été notées  $pH_i$ . Après 24 h d'agitation moyenne à température ambiante, le pH final est déterminé. Le  $pH_{PCZ}$  a été obtenu à partir du tracé de  $\Delta pH$  ( $pH_f - pH_i$ ) en fonction de  $pH_i$ . C'est le point de l'intersection de la courbe  $pH_f - pH_i = f(pH)$  avec l'axe horizontale [135].

## VI. Méthodes d'analyses par UV-Visible

La spectroscopie d'absorption moléculaire est une méthode simple et rapide qui est utilisée depuis des années pour diverses applications analytiques. Elle possède des avantages très intéressants comme : le temps d'analyse réduit, le faible coût et surtout d'être non destructrice. Cette technique nous renseigne sur les propriétés chimiques, les propriétés physico structurales, et les caractéristiques optiques des composés dont chaque fonction est absorbée à une longueur



d'onde bien déterminée. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de Beer-Lambert qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot C \cdot l \dots \dots \dots (\text{II. 1})$$

Avec :

**Abs** : Absorbance.

**$\epsilon$**  : Coefficient d'extinction molaire du soluté ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).

**l** : Epaisseur de la cellule optique (cm).

**C** : Concentration du soluté ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ).



**Figure II.3** : Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible « SPECORD 210 plus ».

### Dosage des ions Cu (II) par spectrophotométrie UV-visible

- ✓ Pour le blanc (référence) : On introduit 200  $\mu\text{L}$  d'eau distillée, on ajoute 4 mL de la solution tampon ( $\text{pH} = 4,0$ ) et 200  $\mu\text{L}$  de PAN ( $10^{-3} \text{ M}$ ).
- ✓ Pour l'échantillon : On prélève 100  $\mu\text{L}$  de la solution traitée et on l'analyse par UV-visible après l'ajout de 2 mL de la solution tampon ( $\text{pH} = 4,0$ ) et 100 mL du PAN ( $10^{-3} \text{ M}$ ).

Les complexes formés entre le Cuivre/PAN devient orange et présentent une bande d'absorption maximale dans le visible à une longueur d'onde de  $\lambda_{\text{max}} = 553 \text{ nm}$ .

## **VII. Préparation des solutions**

### **VII.1. Préparation des solutions des colorants textiles RB, BB et JG**

Les solutions mères de colorants (bleu de Bemacide, rouge de Bemacide et Janus green) ont été préparées à une concentration de  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , on dissout dans une fiole de 250 mL, une masse de 0,025 g des trois colorants on complète le volume jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les droites d'étalonnage, représentant la densité

optique en fonction de la concentration, ont été préalablement établies pour déterminer les concentrations résiduelles des différents colorants.

### VII.2. Préparation de la solution mère du cuivre(II) à 100 ppm

La solution mère de cuivre à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  a été préparée à partir de laquelle toutes les autres solutions diluées de cuivre ont été dérivées. Une masse bien déterminée a été pesée (0,0592 g), mise dans une fiole jaugée de 250 mL et ensuite remplie avec de l'eau distillée.

### VII.3. Préparation de la solution du PAN ( $10^{-3} \text{ M}$ )

Le PAN est l'un des dérivés pyridylazoïques qui a eu plusieurs applications dans la détermination spectrophotométrique des métaux. Pour la préparation de la solution du 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol «PAN» (figure II.4) à  $10^{-3} \text{ M}$ , une masse de 0,0048 g a été pesée ( $M=249,27 \text{ g.mol}^{-1}$ ), placée dans une fiole jaugée de 20 mL, puis complétée jusqu'au trait avec de l'éthanol.

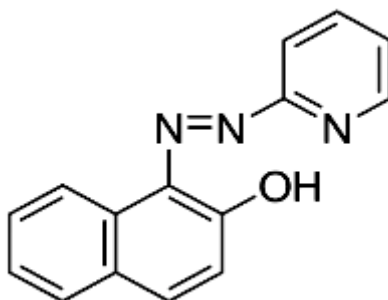


Figure II.4 : Structure chimique de 1-(2-pyridylazo) -2-naphthol (PAN).

## VIII. Étude paramétrique d'extraction

### VIII.1. Influence du pH

L'effet de pH a été optimisé en introduisant des masses de bentonite magnétique ou sodique  $m=0,01 \text{ g}$  dans des erlenmeyers, puis en versant 5 ml de la solution contenant le colorant ou le cuivre avec une concentration initiale de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  dans chaque erlenmeyer. L'adsorption a été réalisée à différents pH allant de 2 à 10 et sous agitation à 300 tpm pendant un temps d'équilibre. Le pH a été ajusté en ajoutant des solutions diluées d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH).

### VIII.2. Effet de la masse des particules

Des masses différentes de particules de la bentonite magnétique ou sodique ont été pesées (0,005 g à 0,1 g) et placées dans des erlenmeyers contenant des solutions de la même concentration de colorants ou de cuivre. Après le temps d'équilibre, des échantillons de la phase aqueuse ont été prélevés pour une analyse UV-Visible.

### **VIII.3. Cinétique d'adsorption**

Dans l'étude de la cinétique d'adsorption des trois colorants textiles et de Cu(II) par la bentonite sodique et magnétique à température ambiante, un volume de 5 mL de solution à une concentration de 50 mg.L<sup>-1</sup> a été mis en contact à t= 0 min avec 0,01 g d'adsorbant dans un erlenmeyer de 50 mL sous une vitesse d'agitation moyenne de 300 tpm à l'aide d'un banc vibrant à multipostes. Ces échantillons ont été séparés pendant des périodes définies, soit par un aimant pour la bentonite magnétique, soit par filtration/centrifugeuse pour la bentonite sodique.

La phase liquide est ensuite analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible à une longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$  de l'analyte). Le rendement d'extraction (R) et la capacité d'adsorption (q) sont calculés pour chaque intervalle de temps, et la courbe donnant R (%) ou q (mg.g<sup>-1</sup>) en fonction du temps est tracée.

### **VIII.4. Effet de la concentration initiale**

Des solutions de BB, RB, JG et du Cu(II) à différentes concentrations (entre 5 mg.L<sup>-1</sup> et 100 mg.L<sup>-1</sup>), ont été préparées et introduit dans des erlenmeyers et mélangées chacune avec la même masse de la bentonite magnétique ou sodique (m= 0,01 g). Une fois le temps d'équilibre atteint, des échantillons sont prélevés pour chaque solution et analysés par UV-visible.

### **VIII.5. Effet de température**

La température est un paramètre très important dans le processus d'adsorption. Les expériences ont été réalisées à différentes températures (10, 20, 30, 40, 50 °C), en utilisant une masse de 0,01 g de bentonite sodique ou magnétique avec un volume de V= 5ml de la solution contenant l'analyte de concentration 50 mg.L<sup>-1</sup>.

### **VIII.6. Effet de la force ionique**

L'effet de la nature et de la force ionique des électrolytes sur le processus d'extraction a été examiné. Dans chaque erlenmeyer, une solution de même concentration et volume (5 mL) avec la même masse de bentonite sodique ou magnétique m= 0,01 g, et avec différentes quantités de sels : KI, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, KSCN, NaCl, KNO<sub>3</sub>, KBr, a été versée. L'extraction a été réalisée sous forte agitation à 300 tpm pendant le temps d'équilibre requis, puis des échantillons ont été prélevés pour l'analyse par UV-visible.

## **IX. Etude de l'élution**

### **IX.1. Effet de la nature de l'éluant**

Dans des erlenmeyers on met une quantité de bentonite saturé (0,01 g), et dans chaque erlenmeyer on ajoute 5 mL des solutions suivantes : HCl, CH<sub>3</sub>COOH, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, avec une

concentration de 3 M. Les mélanges sont mis sous agitation pendant 120 min sur un banc vibrant, ensuite on sépare les deux phases et la phase aqueuse sera analysé par l'UV-visible.

### **IX.2. Cinétique d'éluion**

Cette étude permet de déterminer le temps nécessaire pour obtenir la meilleure efficacité de désorption. Dans des flacons, une masse  $m = 0,01$  g de bentonite saturée par 5 mL de l'éluant choisi est introduite. Ensuite, des prélèvements sont effectués à des intervalles bien définis de 5 à 120 min.

### **IX.3. Effet de la concentration de l'éluant**

Après la détermination de l'éluant le plus efficace, une masse  $m = 0,01$  g de l'extractant saturé est introduite dans des erlenmeyers, puis 5 ml de l'éluant sont ajoutés dans chaque erlenmeyer à différentes concentrations de 0,01 M à 5 M. Les mélanges sont agités pendant le temps nécessaire sur un banc vibrant, puis les deux phases sont séparées et la phase aqueuse est analysée par UV visible.

## **X. Modélisation par plans d'expériences**

La conception expérimentale du processus d'adsorption pour l'élimination du bleu de Bemacide à partir d'un milieu métallique par la bentonite magnétique a été réalisée à l'aide d'un plan composite centrée (CCD) en utilisant la méthodologie de surface de réponse (en anglais : Response surface methodology RSM) [136]. Le cuivre a été choisi comme métal en raison de sa présence importante dans les déchets de l'industrie textile [137,138]. La planification de la matrice des expériences implique d'abord de trouver tous les facteurs qui peuvent influencer le processus étudié, puis les domaines d'étude pour chacun de ces facteurs. Cette étape a été réalisée selon des tests préliminaires. Ce modèle CCD a été appliqué pour étudier la performance de l'extraction du colorant bleu Bemacide à partir d'un mélange (colorant/métal) ainsi que pour déterminer les facteurs influents et les interactions possibles. Les variables du procédé retenues dans cette étude sont le temps de contact ( $t$ ), le pH initial (pH), la teneur en cuivre (%Cu) et la nature des contre-ions ( $N_{Cu}$ ). En outre, il convient de noter que la quantité d'adsorbant ( $w = 0,01$  g) et la concentration du colorant ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) ont été fixées pour l'ensemble du dispositif expérimental.

Cette étape a été réalisée selon des tests préliminaires. Cette conception CCD a été appliquée pour étudier les performances de l'extraction de colorant bleu de Bemacide dans un mélange (colorant/métal) et pour déterminer les facteurs d'influence et les interactions possibles. Les variables de procédé dans cette étude étaient le temps de contact ( $t$ ), le pH initial (pH), la teneur en cuivre (%Cu) et la nature des contres-ions ( $N_{Cu}$ ). De plus, il faut noter que la quantité

d'adsorbant ( $w = 0,01$  g) et la concentration du colorant ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) ont été fixées pour tout le dispositif expérimental.

**Tableau II.3 :** *Domaine expérimental et niveaux de variables.*

| Facteurs                            | Variable réduite | Niveaux |          |             |
|-------------------------------------|------------------|---------|----------|-------------|
|                                     |                  | -1      | 0        | 1           |
| Temps de contact (min)              | $X_1$            | 10      | 15       | 20          |
| pH initial (pH)                     | $X_2$            | 2       | 3        | 4           |
| Teneur en cuivre (%Cu)              | $X_3$            | 7       | 13       | 19          |
| Nature du contres-ions ( $N_{Cu}$ ) | $X_4$            | $Cl^-$  | $NO_3^-$ | $SO_4^{2-}$ |

La réponse du design étudié est le rendement d'extraction du colorant bleu de Bemacide BB (R%). Pour que cette réponse soit sans dimension, les facteurs : le temps de contact, le pH initial, le pourcentage de cuivre en solution et la nature des contres-ions ont été respectivement affectés par des variables codées ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$ ). Les paramètres dépendants et leurs niveaux ont été rapportés dans le tableau II.3. De plus, il est essentiel de noter que toutes les expériences de cette conception ont été réalisées à température ambiante.

---

## ***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

---

# C

## hapitre I

### Caractérisation des adsorbants

*La caractérisation des différents types de matériaux utilisés dans cette étude a fait appel à diverses techniques :*

- ✓ *Spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX).*
- ✓ *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).*
- ✓ *Analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX).*
- ✓ *Microscopie électronique à balayage (MEB).*
- ✓ *Analyse gravimétrique (ATG).*
- ✓ *Mesure de la surface spécifique (BET).*

*Nous tenons à préciser que toutes ces analyses ont été réalisées à l'Université de Tlemcen, et nous remercions tous les directeurs des laboratoires qui ont soutenu cette approche de collaboration :*

- ✓ *Laboratoire de catalyse et Synthèse en Chimie Organique.*
- ✓ *Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement.*
- ✓ *Laboratoire d'Application des Electrolytes Organiques et des Polyélectrolytes.*

L'argile utilisée dans cette étude était une montmorillonite, provenant du gisement de Roussel de la ville de Maghnia (Tlemcen). Les principales propriétés physico-chimiques de la Bentonite sodique et magnétique déterminées dans ce travail sont :

### I.1. Spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX)

La composition chimique de la bentonite déterminée par spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX, ou en anglais XRF pour X-ray fluorescence) a été reportée dans le tableau III.1, qui révèle que la silice et l'alumine sont les principaux constituants, avec des traces mineures d'oxydes de sodium, de potassium, de fer, de magnésium et de calcium comme impuretés.

**Tableau III.1** : Composition chimique de la bentonite naturelle (ENOF-Tlemcen).

| Oxyde           | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | CaO  | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | Espèces |
|-----------------|------------------|--------------------------------|------|--------------------------------|-------------------|------|------------------|------------------|---------|
| Composition (%) | 61,20            | 17,25                          | 5,33 | 2,22                           | 2,50              | 1,23 | 1,15             | 1,06             | ≤ 1     |

Suite à ces résultats, il a été constaté que la bentonite de Maghnia est caractérisée par une teneur en oxyde de calcium (CaO) inférieure à celle de l'oxyde de sodium (Na<sub>2</sub>O), ainsi le rapport Na<sub>2</sub>O/CaO est supérieur à 1, indiquant la présence de la bentonite sodique.

De même, on constate que l'analyse chimique élémentaire de notre argile brute est silicatée, riche en alumine, le rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égal à 3,78 correspond à celui des montmorillonites dont le rapport est compris entre 2 et 5,5 [139,140]. Certains auteurs présentent ce rapport comme le degré de pureté d'une bentonite dans sa teneur en montmorillonite [141,142]. La composition des autres oxydes (MgO, K<sub>2</sub>O, CaO et Na<sub>2</sub>O) atteint un pourcentage de 9,18, ce qui montre que notre argile n'est pas pure et contient des cations échangeables comme Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> ou Na<sup>+</sup>. Par ailleurs, le calcul de la perte au feu montre qu'elle est de l'ordre de 4 %. Ce résultat traduit la faible valeur de la matière organique par rapport à la fraction minérale.

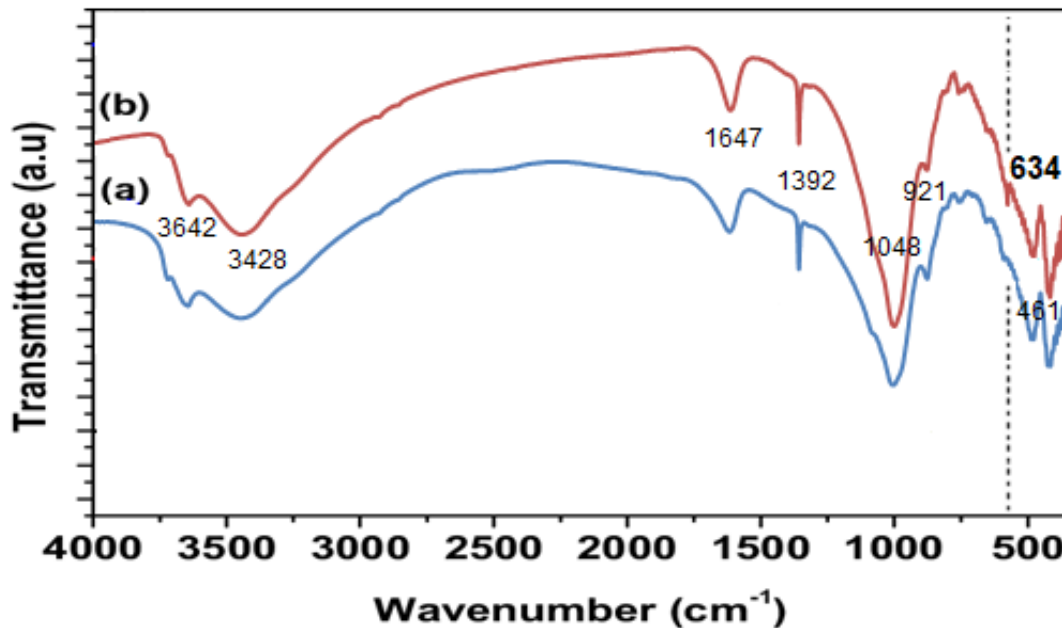
### I.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour confirmer davantage la structure du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt magnétique. La figure III.1 montre les spectres IRTF de la bentonite sodique (Na-Bt) et de la bentonite magnétique (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt). Les deux spectres infrarouges de la bentonite ont montré que les formes des bandes fines étaient très similaires, indiquant que la structure de la bentonite n'était pas détruite après imprégnation avec des particules d'oxyde de fer magnétique (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Les bandes d'absorption à 3428 et 1647 cm<sup>-1</sup> ont été attribuées à la vibration de flexion des molécules d'eau coordonnées O-H attribuées à l'étirement du groupe hydroxyle ou liaison OH,



qui existent dans la structure de la bentonite ou sous la forme Al-OH [143-148]. Deux fortes bandes fines à  $1392\text{ cm}^{-1}$  et  $1048\text{ cm}^{-1}$  dus à l'étirement de Si-O et à l'étirement des vibrations Si-O-Si dans le tétraèdre [145,149-151]. Suggèrent alors les deux bandes apparaissant à  $790$  et  $697\text{ cm}^{-1}$  qui associés à un étirement Si-O qui prouve la présence de quartz et de silice. De plus, la bande apparaissant à  $921\text{ cm}^{-1}$  était dû à la vibration de flexion de Al-Al-OH [149,152]. Les deux bandes d'adsorption caractéristiques à  $521$  et  $461\text{ cm}^{-1}$  étaient liées à la déformation angulaire de Al-O-Si et Si-O-Si respectivement [148,149,153].



**Figure III.1** : Spectres IRTF de Na-Bt et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Bt.

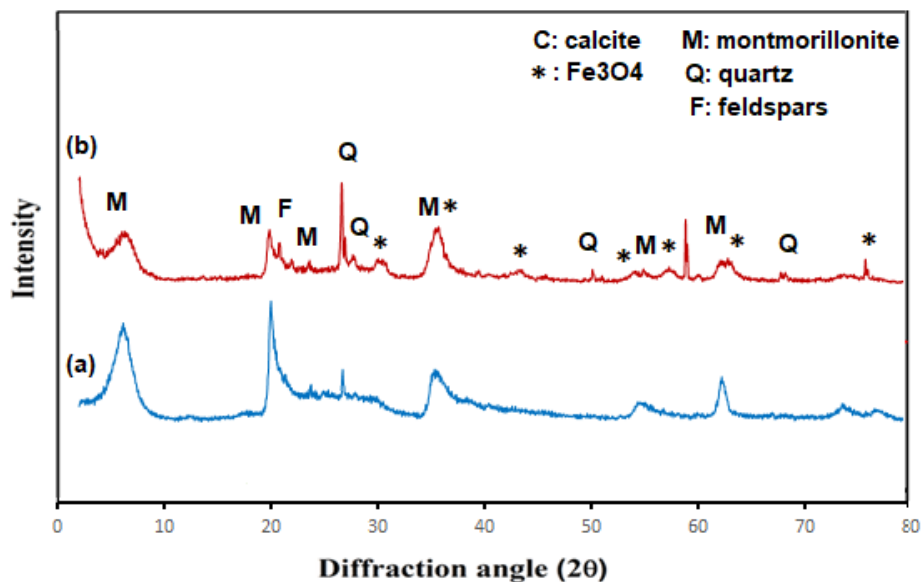
Par ailleurs, une nouvelle bande fine est observé à  $634\text{ cm}^{-1}$ , dû à la vibration d'étirement de  $\text{Fe-O}$  dans les nanoparticules magnétiques [154-156]. La comparaison des résultats des spectres IRTF de Na-Bt et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Bt a montré que presque toutes les gammes spectrales du matériau sodique ont été observées dans le composé synthétisé, ce qui signifie que la synthèse réussie de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticules modifiées avec de la bentonite.

### I.3. Diffractomètre de Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée pour confirmer davantage la structure de l'argile  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Bt. C'était principalement utilisé comme l'une des techniques pour révéler la texture des argiles et leur structure cristalline. La figure III.2(a) montre les spectres explorés par les analyses DRX dans la gamme angulaire de  $2\theta = 2-80^\circ$  de poudre de bentonite sodique Na-Bt et magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Bt.

A partir de la bentonite sodique, il peut être mentionné que la montmorillonite est la phase principale qui a été caractérisée par le pic de réflexion à  $6,44^\circ 2\theta$  (001) [157] en plus, d'autres minéraux comme la kaolinite, le quartz et calcite [158]. La figure III.2(b) présente le diagramme DRX de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  qui montre une série de pics de diffraction à environ  $2\theta = 30,06^\circ, 36^\circ, 44,01^\circ, 54,70^\circ, 58,30^\circ, 62,69^\circ$  et  $75,7^\circ$  correspondant aux sept faces cristallines (111), (220), (311), (400), (422), (511) et (440), respectivement (dossier JCPD n° 3-863) [159-161]. Ces pics sont entièrement compatibles avec la norme modèle pour la magnétite cristalline ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [162].

En outre, le pic de diffraction de la bentonite magnétique a été enregistré généralement à environ  $6,30^\circ 2\theta$ , ceci explique que la structure et la morphologie de la bentonite n'étaient pas affectée après la co-précipitation chimique des oxydes de fer. Ces résultats ont montré que les oxydes de fer ont été modifiés avec succès dans la bentonite.

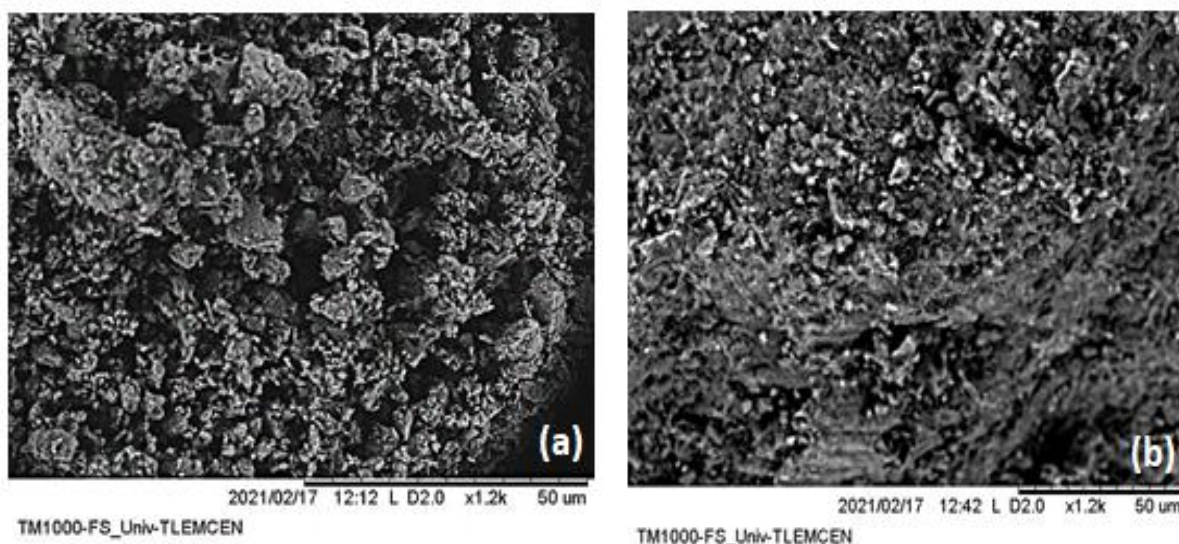


**Figure III.2 :** *Diffractogramme DRX de la Bentonite (a) : Na-Bt et (b) :  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ .*

#### I.4. Microscope électronique à balayage (MEB)

Les matériaux de bentonite sodique et modifié d'oxyde de fer ont été analysés par MEB pour identifier le changement de morphologie de surface après coprécipitation. Les micrographies obtenues pour ces matériaux ont été illustrés à la figure III.3 (a,b).

D'après la figure III.3(a), on a remarqué que la bentonite sodique a une surface poreuse avec de grandes cavités et se compose d'agrégats de forme irrégulière [163]. En revanche, la bentonite magnétique (voir figure III.3(b)) s'est avéré avoir une surface lisse avec la présence des particules très fines de quelques nm de diamètre, entraînant une augmentation de la porosité et de la surface de la bentonite modifiée ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ ) [163,164].



**Figure III.3** : Micrographies MEB de la surface de Bentonite : (a) Na-Bt, (b)  $Fe_3O_4$ -Bt.

### I.5. Mesure des surfaces spécifiques par la méthode BET

Les résultats de l'analyse texturale des deux adsorbants étudiés, à savoir la surface spécifique BET, le volume des pores et la taille des pores sont regroupés dans le tableau suivant.

**Tableau III.2** : Paramètres texturaux et structuraux de la bentonite sodique et magnétique.

| Caractéristiques                    | Grandeurs                                | Na-Bt                 | $Fe_3O_4$ -Bt        |
|-------------------------------------|--|-----------------------|----------------------|
| Surface spécifique ( $m^2.g^{-1}$ ) | Surface spécifique BET                   | 50,60                 | 113,34               |
|                                     | Surface spécifique externe               | 59,87                 | 101,21               |
|                                     | Surface des micropores                   | 09,02                 | 12,13                |
| Volume ( $cm^3.g^{-1}$ )            | Volume total des pores ( $cm^3.g^{-1}$ ) | 0,14                  | 0,23                 |
|                                     | Volume des micropores                    | $13,40 \cdot 10^{-3}$ | $5,41 \cdot 10^{-3}$ |
| Taille des pores (nm)               | Diamètre moyenne des pores               | 8,63                  | 10,37                |
|                                     | Taille moyenne des mésopores             | 5,79                  | 7,54                 |

Les résultats de l'analyse de surface BET ont révélé que la surface spécifique de Bentonite sodique ( $50,60 m^2.g^{-1}$ ) était portée à une valeur de  $113,34 m^2.g^{-1}$  pour la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt qui pourrait être attribuée à l'augmentation de la rugosité de surface par le dépôt de nanoparticules, générant ainsi des mésopores supplémentaires [165,166].

Cette modification de la structure et de la chimie de surface de la bentonite par les particules magnétiques d'oxyde de fer peut favoriser les processus d'adsorption. En effet, la présence de ces fines particules s'est traduite par une augmentation de la porosité et de la surface de la bentonite modifiée ( $Fe_3O_4$ -Bt) [166, 167].

### I.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Pour évaluer le comportement thermique et la stabilité du nanocomposite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ , l'analyse thermogravimétrique a été réalisée à la vitesse thermique constante de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  dans l'atmosphère de l'air. Les résultats d'analyse ATG de la bentonite sodique et magnétique sont présentés dans la Figure III.4.

En comparant entre les deux bentonites, les deux réductions de la masse de la bentonite magnétique étaient plus considérables. La première réduction, est une perte de masse de 7% pour la bentonite magnétique dans un intervalle de température entre 30 et 150  $^\circ\text{C}$  et de 5% pour la bentonite sodique, cette perte de masse était liée à l'élimination de l'eau et des impuretés réalisables. Ce résultat confirme la structure du nanocomposite magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ , et sa porosité substantielle d'absorption pour l'eau et les impuretés excessives. Une seconde réduction de masse à une température entre 400 et 700  $^\circ\text{C}$  a été attribuée à la déshydroxylation des minéraux argileux qui existait dans la structure du nanocomposite magnétique synthétique.

En outre, le résultat de l'ATG est en accord avec les études FTIR et XRD, qui indiquent qu'ils ya des changements consécutifs de la feuille de bentonite lors de la modification par l'oxyde de fer ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

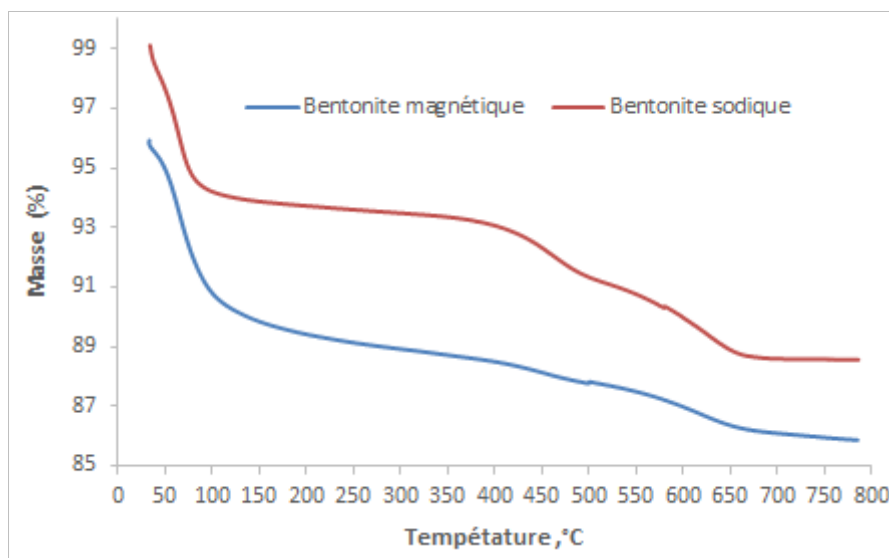
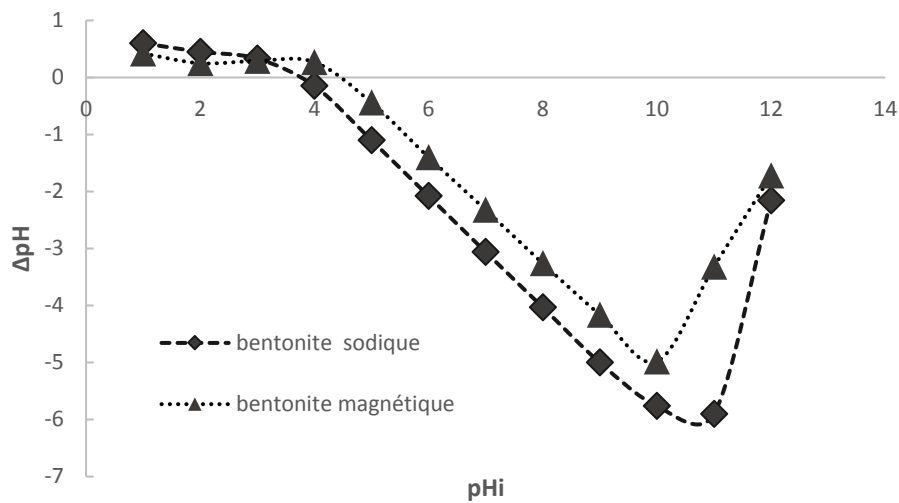


Figure III.4 : Spectre ATG de la Bentonite : Na-Bt et  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ .

### I.7. pH de point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ )

Le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) ou le point isoélectrique est l'un des points d'information clés de la détermination de l'acidité de surface. Le  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  nous donne des informations sur la nature des charges sur la surface du matériau. Les résultats de ces mesures représentés dans la figure

suivante d'où le point de charge nulle ( $pH_{PCZ}$ ) de  $Fe_3O_4$ -Bt a été déterminé à  $4,5 \pm 0,1$ , tandis que pour Na-Bt, ce point a été défini à  $3,8 \pm 0,1$ .



**Figure III.5 :** Point charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) de la bentonite : Na-Bt et  $Fe_3O_4$ -Bt.

### Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé la bentonite sodique Na-Bt et la bentonite modifiée par les oxydes de fer magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt. Pour ce faire, nous avons fait recours à différentes méthodes d'analyse telles que : la spectrométrie par fluorescence des rayons X (SFX), la spectroscopie infrarouge (IRTF), l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la mesure des surfaces spécifiques par la méthode (BET).

- ✓ Les résultats de DRX et MEB ont prouvé que les nanoparticules ont une bonne cristallinité avec une morphologie de surface irrégulière et poreuse (la présence de fines particules à la surface de la bentonite confirme la modification des particules d'oxyde de fer).
- ✓ La spectroscopie IRTF a confirmé la structure des nanoparticules modifiées à la surface du  $Fe_3O_4$ -Bt obtenu.
- ✓ Le résultat de l'ATG est en accord avec les études FTIR et XRD, qui indiquent qu'il y a des changements de la feuille de bentonite lors de la modification par l'oxyde de fer ( $Fe_3O_4$ ).
- ✓ Selon l'analyse BET, la surface spécifique de  $Fe_3O_4$ -Bt ( $113,34 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a augmenté par rapport à la bentonite Na-Bt ( $50,60 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ce qui prouve son application potentielle dans le domaine de la science séparative.

*Le point de charge zéro ( $pH_{PCZ}$ ) de  $Fe_3O_4$ -Bt a été déterminé à  $4,5 \pm 0,1$ , tandis que pour le Na-Bt, ce point a été défini à  $3,8 \pm 0,1$ . Ce matériau a été utilisé comme nouveau matériau adsorbant à faible coût pour l'élimination des colorants et des métaux à partir de solutions aqueuses.*

# C *hapitre II*

## *Étude comparative de l'adsorption des colorants azoïques anioniques et cationiques*

*Ce travail fait l'objet d'une publication internationale classe « A », édition Springer :*

“Binary comparative study adsorption of anionic and cationic Azo-dyes on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite magnetic nanocomposite: Kinetics, Equilibrium, Mechanism and Thermodynamic study” (*Annexe 2*)

K. Oukebdane, I. Lacene Necer, M. A. Didi

*Silicon* volume 14, pages 9555–9568 (2022)

<https://doi.org/10.1007/s12633-022-01710-x>

## II.1. Introduction

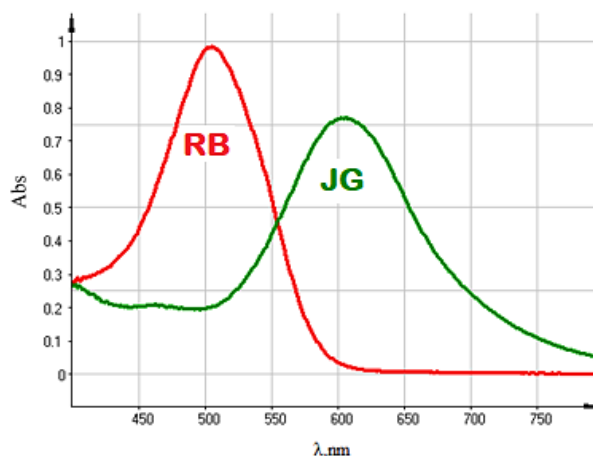
Ce chapitre est consacré à l'étude de l'extraction en batch de deux colorants textiles azoïques : Rouge Bemacid (RB) et Vert Janus (JG) en milieu aqueux à l'aide de bentonite modifiée de particules d'oxyde de fer  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Nous avons donc voulu mettre en évidence l'influence de certains paramètres tels que l'effet de (pH, masse d'adsorbant, temps de contact, concentration, températures,...etc.) sur les capacités d'adsorption du nanocomposite magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  pour l'élimination du colorant anionique (RB) et du colorant cationique (JG).

## II.2. Analyse par UV-visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des échantillons de référence sont préparés pour vérifier qu'il n'y a pas d'interférence dans le temps. Les mesures des concentrations résiduelles dans la phase aqueuse des différents polluants ont été obtenues par interpolation à partir des courbes d'étalonnage. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

- Détermination de  $\lambda_{\text{max}}$  des deux colorants RB et JG

Une concentration de 50 ppm a été choisie pour déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ) de RB et de JG. L'extrapolation des résultats sont illustré dans la figure III.6 suivante.



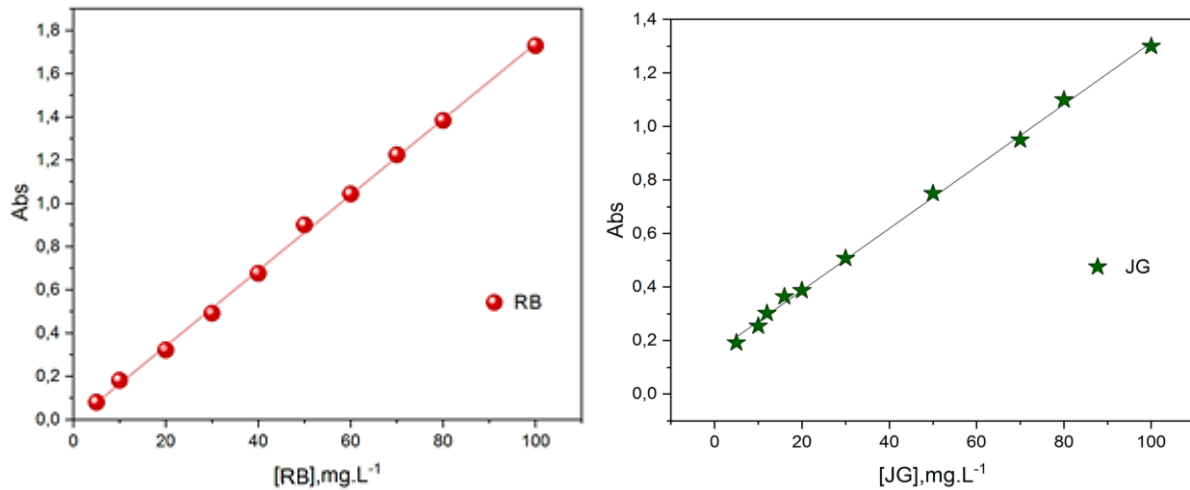
**Figure III.6 :** Spectre d'absorption du colorant RB et JG.

Les spectres d'absorption UV-visible montrent la présence d'une bande structurée avec un maximum d'absorption pour les deux colorants étudiés :  $\lambda_{\text{max}} = 505$  nm pour le RB et  $\lambda_{\text{max}} = 605$  nm pour le JG.



- Courbes d'étalonnage des colorants :

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé les courbes d'étalonnage pour les deux colorants, pour cela plusieurs solutions de chaque colorant à différentes concentrations sont préparées de 5 à 100 mg.L<sup>-1</sup> par dilution de volumes calculés de la solution mère dans la projection d'un dosage pour les différents colorants étudiés. Les absorbances mesurées par spectrophotométrie UV-Visible sont illustrées dans la figure III.7.



**Figure III.7 :** Courbe d'étalonnage des colorants : RB et JG.

Les équations de régression et les coefficients de corrélations des droites d'étalonnage sont regroupés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage de RB et de JG.

| Colorant                    | Equation de régression   | R <sup>2</sup> |
|-----------------------------|--------------------------|----------------|
| <b>Rouge de Bemacide RB</b> | Abs = 0,017 [RB] - 0,009 | 0,999          |
| <b>Janus Green JG</b>       | Abs = 0,012 [JG] + 0,133 | 0,999          |

### II.3. Procédé d'extraction

Pour toutes les expérimentations d'extraction de cette étude, l'élimination des substances organique et métallique par adsorption, déterminée généralement par le calcul du rendement d'extraction et de la capacité de sorption (q) des polluants.

Le rendement d'extraction est donné par l'équation suivante :

$$\text{Rendement d'extraction}(\%) = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100 \dots \dots \dots \text{(III. 1)}$$

La capacité de sorption (q) est déterminée par la relation suivante :

$$q \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \dots \dots \dots \text{(III. 2)}$$

Où :

$C_0$  : la concentration initiale de colorant ou de métal dans la phase aqueuse ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$C_e$  : la concentration de colorant ou de métal dans la phase aqueuse à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V$  : le volume de la solution aqueuse (5 mL).

$m$  : la masse de l'extractant solide en g.

## II.4. Facteurs influençant le processus d'adsorption

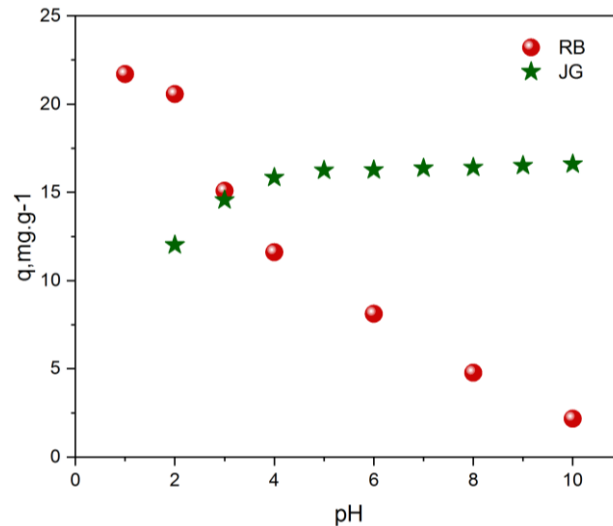
### II.4.1. Effet du pH

Le pH initial de la solution est un facteur important qui détermine l'état ionique ou moléculaire de l'analyte en solution ainsi que la charge de surface de l'adsorbant et sa fonctionnalité, et donc les performances d'adsorption [165,168]. Pour étudier l'influence du pH de la solution, des expériences ont été réalisées avec des valeurs de pH allant de 1,0 à 10,0. La figure III.8 présente l'effet du pH sur l'adsorption de RB et JG par le nanocomposite magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ ).

L'élimination du colorant anionique RB par adsorption sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  a diminué de 21,70 à 2,17  $\text{mg.g}^{-1}$  avec augmentation du pH de 1,0 à 10,0. D'autre part, le pH a un léger effet sur l'adsorption de JG et la quantité d'adsorption a augmenté de 12,06 à 16,59  $\text{mg.g}^{-1}$  en faisant évoluer le pH de 1,0 à 10,0.

Pour appréhender l'effet du pH sur le processus d'adsorption, le point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ) de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  a été déterminé à  $4,5 \pm 0,1$  par la méthode de l'addition de sel [167].

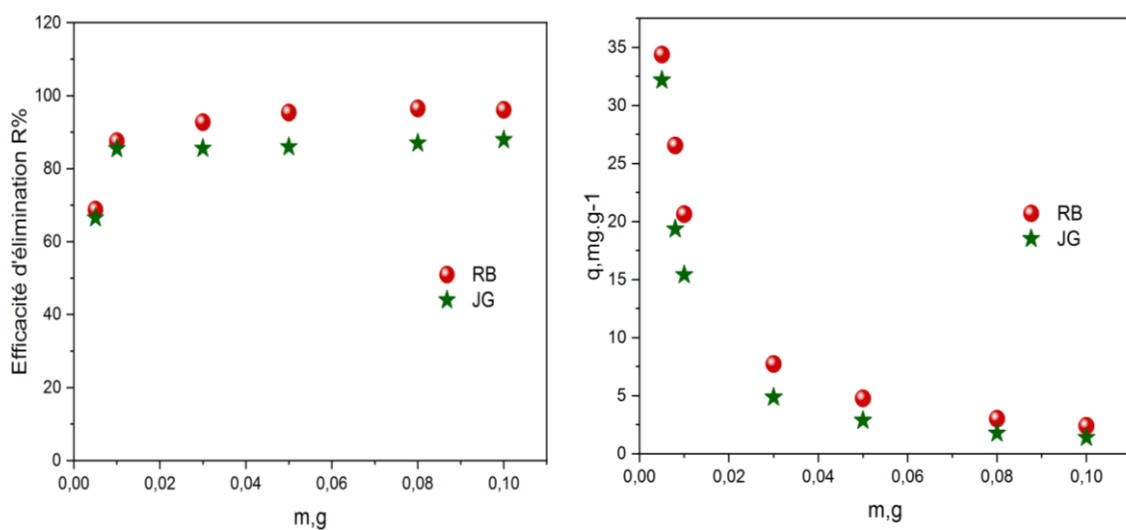
- ✓ Au-dessus de cette valeur de pH, les particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  acquièrent des charges de surface négatives (c'est-à-dire  $\text{==SOH} \dots \text{==SO}^- + \text{H}^+$ ), ce qui entraîne une attraction électrostatique plus forte avec le colorant cationique JG (colorant basique) comparée au colorant anionique RB (colorant acide).
- ✓ À un pH inférieur à celui du point charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PCZ}}$ ), la surface du  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  acquiert des charges positives (c'est-à-dire  $\text{==SOH} + \text{H}^+ \dots \text{==SOH}^{+2}$ ) et la plus forte élimination du RB en milieu acide est principalement due à la forte attraction entre la surface chargée positivement ( $\text{OH}^{2+}$ ) et le  $\text{BR}^-$ . Alors qu'en milieu basique, l'élimination du RB est plus faible, cela peut être dû à la compétition des ions  $\text{OH}^-$  avec les ions  $\text{SO}_3^-$  pour les mêmes sites actifs du nanocomposite. Par conséquent, toutes les expériences ont été réalisées à un pH de 2,5 pour le colorant anionique RB et à un pH initial de 5,5 pour le colorant cationique JG.



**Figure III.8 :** Influence du pH de l'adsorption de RB et JG.  
 ( $[C_o]_{RB,JG} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### II.4.2. Effet de la masse d'adsorbant

La masse d'adsorbant est l'un des facteurs influençant la performance d'adsorption. Pour obtenir la dose optimale d'adsorbant, différentes quantités d'adsorbant ont été mélangées avec 5 ml de solution de colorant (RB ou JG) à une concentration de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Selon la figure III.9, la quantité des deux colorants adsorbés par le nanocomposite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  a augmenté de façon exponentielle en raison de l'augmentation des sites actifs. L'efficacité d'élimination des deux colorants a augmenté jusqu'à 87 % pour le JG et 96 % pour le RB à une masse de 0,01 g, tout en restant constante alors que la quantité d'adsorbant augmente.

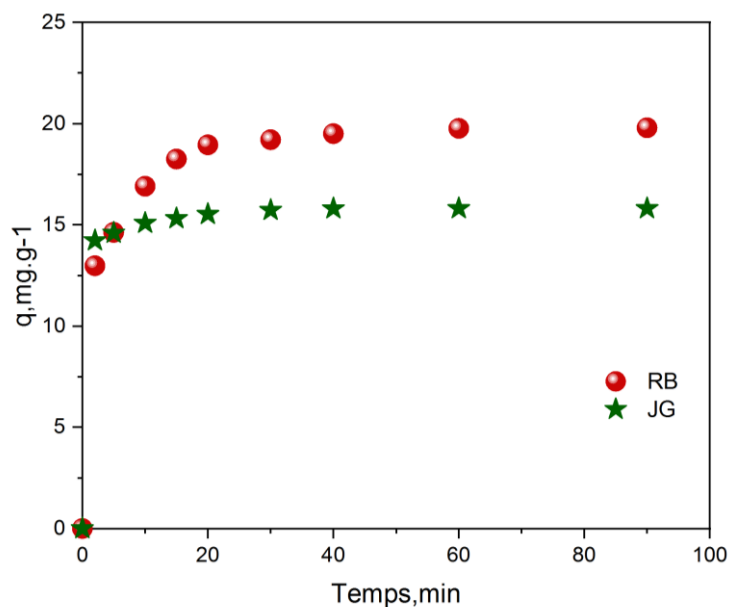


**Figure III.9 :** Effet de la masse d'adsorbant sur l'efficacité d'adsorption du RB et JG.  
 ( $[C_o]_{RB,JG} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Cette corrélation positive entre la quantité d'adsorbant et l'efficacité d'élimination est due à l'augmentation de la surface des sites actifs disponibles. La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du rapport (molécules de colorants/sites actifs de l'adsorbant), qui pourrait être attribuée à la formation d'agglomérats minéraux argileux réduisant la surface disponible et bloquant une partie des sites d'adsorption et à une augmentation du chemin de diffusion longueur pour les colorants RB et JG [169]. Par conséquent, la quantité optimale d'adsorbant était de 0,01 g pour toutes les expériences menées plus loin dans ce chapitre

#### II.4.3. Effet du temps de contact

L'étude de l'effet du temps de contact de RB et JG sur la bentonite modifiée avec de l'oxyde de fer  $Fe_3O_4$  a été examinée et les résultats ont été présentés dans la figure III.10.



**Figure III.10 :** Cinétique d'adsorption de RB et JG par  $Fe_3O_4$ -Bt.

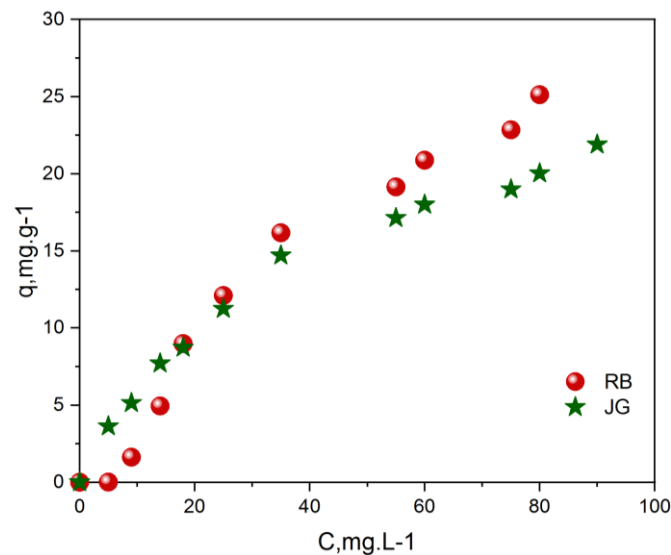
( $[C_o]_{RB,JG} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $pH_{RB} = 2,5$ ,  $pH_{JG} = 5,5$ ,  $\Phi = 300 \text{ rpm}$ ,  $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

La rapidité d'adsorption des deux colorants sur le nanocomposite  $Fe_3O_4$ -Bt indique une forte affinité entre les molécules des colorants et la surface de la bentonite. De toute évidence, le processus d'adsorption initial des deux colorants était extrêmement rapide au cours des 5 premières minutes. Cela peut être dû à une augmentation du nombre de sites actifs disponibles au départ puis devenir plus lent et atteindre l'équilibre après 20 min pour une quantité adsorbée égale à  $15,81 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le colorant JG et 60 min pour une quantité adsorbée égale à  $19,76 \text{ mg.g}^{-1}$  pour le colorant RB. Ce résultat peut s'expliquer par l'existence dans les premières minutes de sites facilement accessibles, probablement localisés sur les surfaces externes du

matériau, puis par la diffusion moléculaire du colorant vers des sites d'adsorption moins accessibles tels que les sites inter-foliaires du champ magnétique des particules avant d'atteindre un équilibre d'adsorption où tous les emplacements sont occupés [170]. De plus, il est important de noter que pour le colorant JG, la progression de l'adsorption est plus rapide que celle du colorant RB, cela est dû au fort contact de surface entre le colorant JG et  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ .

#### II.4.4. Effet de la concentration initiale de colorant

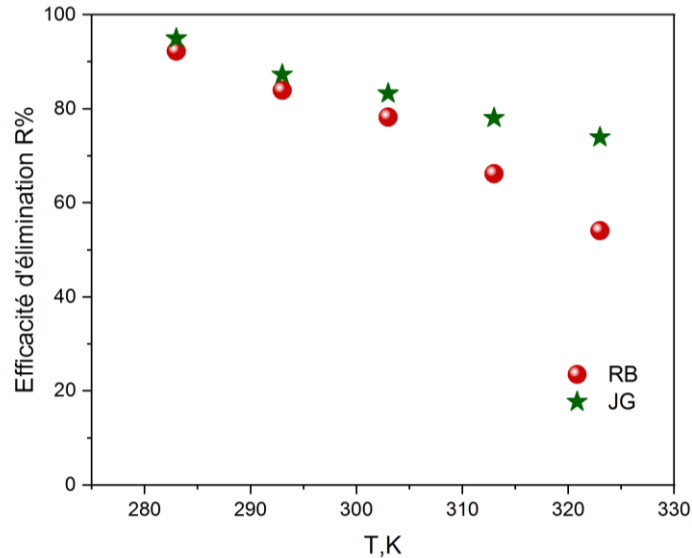
L'effet de la concentration initiale des colorants a été étudié dans une gamme de concentration de 1 à 100  $\text{mg.L}^{-1}$ . Selon la figure III.11, il a été observé que  $q_e$  augmentait significativement de 0,081 à 22,85  $\text{mg.g}^{-1}$  pour RB, tandis que celui pour JG était de 0,023 à 18,98  $\text{mg.g}^{-1}$ . L'augmentation de la capacité d'adsorption avec la concentration de colorant peut être attribuée à l'augmentation de la force motrice et à la réduction de la résistance à la diffusion pour le transfert d'ions de colorant, ainsi qu'à l'augmentation des collisions effectives entre les ions RB et/ou JG et la surface de l'adsorbant [170,171].



**Figure III.11** : Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale. ( $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5\text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{RB}}=2,5$ ,  $\text{pH}_{\text{JG}}=5,5$ ,  $\Phi=300\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1^\circ\text{C}$ )

#### II.4.5. Effet de la température

L'effet de la température sur les capacités d'adsorption a été étudié en effectuant une série d'expériences de 283 à 323 K. La figure III.12 montre l'évolution du rendement d'extraction des deux colorants le RB et le JG en fonction de la température.



**Figure III.12 :** Effet de la température sur le rendement d'extraction de RB et JG. ( $[C_0]_{RB,JG} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

La figure III.12 montre l'évolution du rendement d'extraction des deux colorants le RB et de JG en fonction de la température. Il est observé que le rendement d'extraction diminue de 92,24% à 54,06% et de 94,94% à 73,93% pour les deux colorants RB et JG respectivement lorsque la température passe de 283 à 323K. Ce résultat montre que le processus de sorption de RB et de JG sur  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  est exothermique.

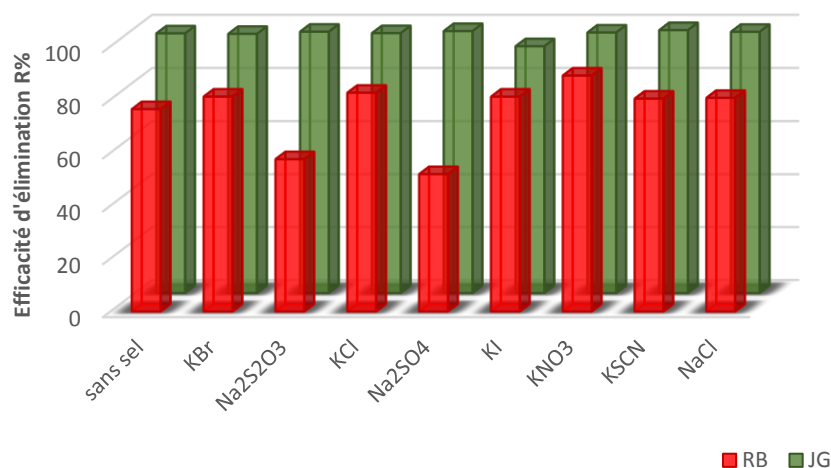
#### II.4.6. Effet de la force ionique

Il est connu que les eaux textiles contiennent, à des concentrations variables, des ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les sulfates, les chlorures, les carbonates et les hydrogencarbonates, etc. [172]. La disponibilité du sel dans l'eau conduit à une force ionique élevée peut être plus efficace sur l'efficacité du processus d'adsorption [173]. La présente étude indique l'influence des différents sels sur le processus d'adsorption des deux colorants le RB et le JG par la bentonite magnétique  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ , des expériences ont été réalisées en ajoutant à chaque solution des colorants et au temps  $t=0$ , différents sels tels que : NaCl, KSCN,  $\text{KNO}_3$ , KI, KCl, KBr,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (0.01M). Les résultats obtenus sur la figure III.13 montrent qu'en absence de sel le rendement d'adsorption de RB et de JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  est de 76,45% et 97,92% respectivement, on note aussi que le rendement s'améliore pour le RB avec l'ajout des sels dans l'ordre :  $\text{KSCN} < \text{NaCl} < \text{KI} < \text{KBr} < \text{KCl} < \text{KNO}_3$  (effet synergique), cependant dans le cas de l'ajout de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on constate un effet négatif sur le processus de sorption (effet antagoniste).

Pour le JG on remarque une légère augmentation de rendement avec l'ajout des sels dans l'ordre  $KCl < KNO_3 < NaCl < Na_2S_2O_3 < Na_2SO_4 < KSCN$ . L'augmentation de la force ionique dans la solution aqueuse peut entraîner la compression de la double couche diffuse sur l'adsorbant. Cela facilite l'attraction électrostatique et contribue ainsi à l'adsorption [174].

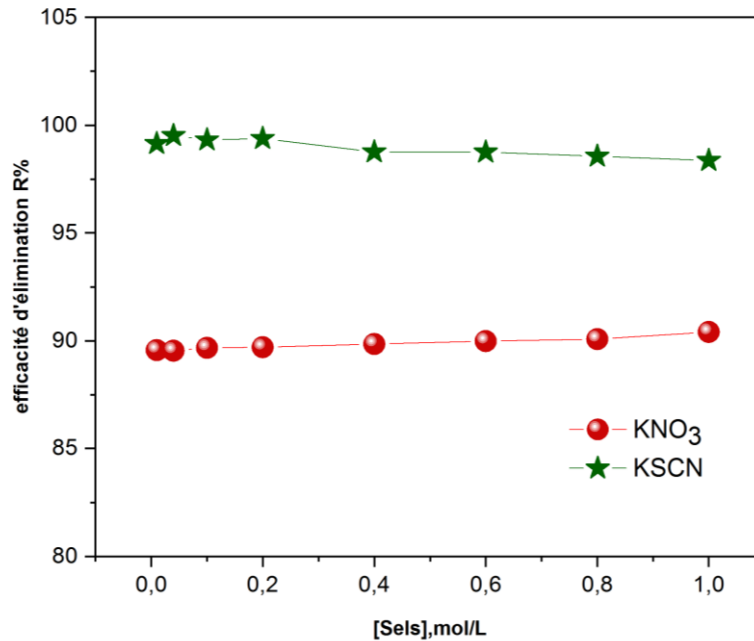
De façon générale, La modification de la force ionique par l'ajout d'un électrolyte influence l'adsorption d'au moins deux façons :

- (i) En affectant le potentiel interfacial et donc l'activité des ions de l'électrolyte et l'adsorption.
- (ii) En affectant la compétition des ions électrolytes entre anions et/ou cations pour les mêmes sites de sorption.



**Figure III.13** : Effet de l'ajout de sels sur le rendement d'extraction des colorants RB et JG. ( $[C_0]_{RB,JG} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Dans le but de tester l'efficacité d'élimination des deux colorants le RB et le JG par  $Fe_3O_4\text{-Bt}$  en présence des électrolytes  $KNO_3$  et  $KSCN$ , plusieurs tests d'extraction ont été menés en phase aqueuse et en présence de différentes quantités de ces sels. La concentration des sels varie de  $0,01$  à  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ . Donc d'après la figure III.14, Il apparaît que l'ajout de ces deux sels à des concentrations différentes n'influence que légèrement le rendement d'extraction des deux colorants RB et JG.



**Figure III.14 :** Effet de l'ajout des sels  $KNO_3$  et  $KSCN$  sur le rendement d'extraction des deux colorants le RB et le JG. ( $[C_0]_{RB,JG} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

## II.5. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est l'une des caractéristiques les plus importantes qui déterminent l'efficacité de l'adsorption [6,175]. Elle décrit la vitesse d'adsorption du soluté, qui à son tour régit le temps de contact de la réaction d'adsorption, est l'une des caractéristiques importantes qui déterminent l'efficacité de l'adsorption. Des modèles de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et le modèle de Morris-Weber ont été appliqués pour décrire la cinétique d'adsorption des deux colorants testés.

La forme linéaire du modèle pseudo premier ordre est exprimée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - K_1 \cdot t \dots \dots \dots \text{(III.3)}$$

La forme linéaire du modèle pseudo second ordre est exprimée par l'équation suivante :

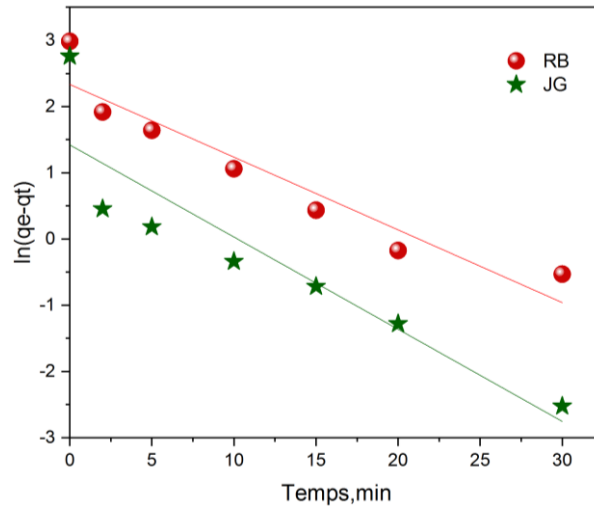
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots \text{(III.4)}$$

Où  $K_1$  ( $\text{mn}^{-1}$ ),  $K_2$  ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ) sont les constantes de vitesse de chaque modèle,  $q_t$  and  $q_e$  sont les quantités de RB et de JG adsorbées ( $\text{mg.g}^{-1}$ ), respectivement au temps  $t$  et à l'équilibre.

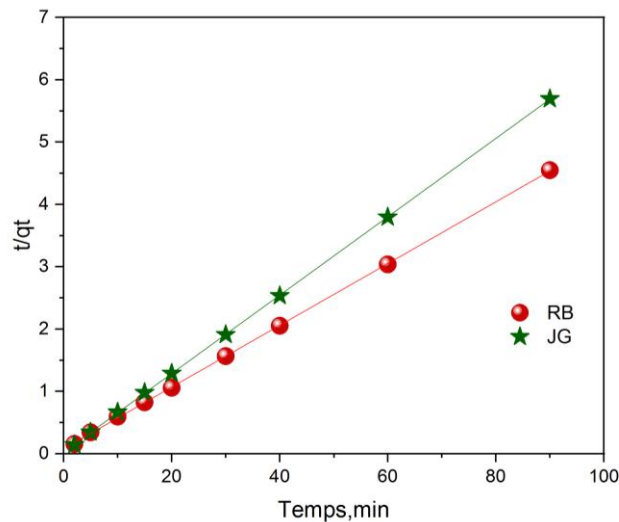
### II.5.1. Modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre

Les tracés des modèles cinétiques de pseudo-premier et second ordre de l'extraction de RB et JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  sont présentés dans les graphiques suivants.





**Figure III.15 :** Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre de RB et de JG. ( $[C_o]_{RB,JG} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $pH_{RB} = 2,5$ ,  $pH_{JG} = 5,5$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure III.16 :** Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre de RB et de JG. ( $[C_o]_{RB,JG} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $pH_{RB} = 2,5$ ,  $pH_{JG} = 5,5$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Les paramètres cinétiques (la valeur théorique de la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ), la constante de vitesse, le coefficient de régression ( $R^2$ )) des équations des modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre appliqués à la cinétique d'adsorption de RB et JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  sont reportés dans le tableau III.4.

**Tableau III.4 :** Paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier et second ordre d'adsorption de RB et JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ .

| Model     | Pseudo-premier ordre |                |                | Pseudo-second ordre |                |                |
|-----------|----------------------|----------------|----------------|---------------------|----------------|----------------|
| Parameter | K <sub>1</sub>       | q <sub>e</sub> | R <sup>2</sup> | K <sub>2</sub>      | q <sub>e</sub> | R <sup>2</sup> |
| <b>RB</b> | 0,109                | 10,32          | 0,907          | 0,041               | <b>20,08</b>   | <b>0,999</b>   |
| <b>JG</b> | 0,139                | 4,144          | 0,829          | 0,191               | <b>15,87</b>   | <b>0,999</b>   |

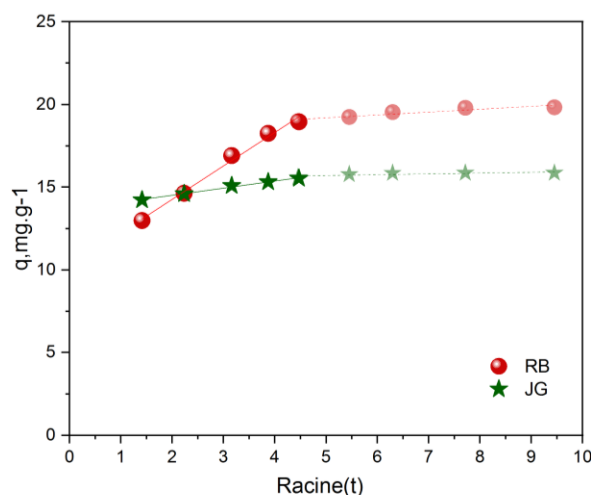
D'après le tableau III.4, et les tracés de l'équation du modèle du pseudo premier ordre et du pseudo second ordre (figure III.15, III.16) Il a été constaté que les données cinétiques correspondent bien au modèle pseudo-second ordre avec des coefficients de régressions plus élevés ( $R^2 = 0,999$ ). Les valeurs calculées de modèle pseudo-second ordre  $q_e = 20,08 \text{ mg.g}^{-1}$  pour RB et  $q_e = 15,87 \text{ mg.g}^{-1}$  pour JG étaient également en bon accord avec les valeurs expérimentales  $q_e(\text{exp}) = 19,79 \text{ mg.g}^{-1}$  pour RB et  $q_e(\text{exp}) = 15,81 \text{ mg.g}^{-1}$  pour JG.

### II.5.2. Modèle de Morris-Weber

Le modèle de Morris-Weber indique l'existence ou non d'une limitation diffusionnelle intraparticulaire. L'équation linéaire de Morris-Weber donne la relation de la capacité de sorption de RB et de JG ( $q_t$ ), en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) selon l'équation ... :

$$q_t = K_3 \sqrt{t} + S \dots \dots \dots \text{(III.5)}$$

Où S est une constante qui explique l'effet de couche limite. Les constantes de diffusion intraparticulaire ( $K_3$ ) et les coefficients de régression ( $R^2$ ) sont donnés dans le tableau III.5 et la représentation graphique de modèle cinétique de Morris-Weber est présentée par la figure III.17.



**Figure III.17** : Application du modèle cinétique de Morris-Weber pour l'adsorption de RB et de JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ . ( $[C_0]_{\text{RB,JG}} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}_{\text{RB}} = 2,5$ ,  $\text{pH}_{\text{JG}} = 5,5$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $T = 22 \pm 1^\circ\text{C}$ )

**Tableau III.5** : Paramètres cinétiques du modèle Morris-Weber appliqué à la cinétique d'adsorption de RB et de JG par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt.

| Model     | Morris-Weber   |       |                |
|-----------|----------------|-------|----------------|
| Parameter | k <sub>a</sub> | S     | R <sup>2</sup> |
| RB        | 2,022          | 10,21 | 0,990          |
| JG        | 0,429          | 13,65 | 0,991          |

D'après la figure III.16 et les résultats mentionnés dans le tableau III.5, pour le modèle de Morris-Weber, les valeurs R<sup>2</sup> étaient de 0,990 et 0,991 pour l'élimination de RB et JG par Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt respectivement. Le non-passage des deux graphiques par l'origine indique que la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, mais ne constitue pas le seul mécanisme limitant de la diffusion et que d'autres mécanismes interviennent de manière importante [176]. Ces résultats illustrent bien que les interactions des molécules anioniques et cationiques avec l'adsorbant impliquassent d'autres types d'interactions (liaison hydrogène, complexation, ...), principalement des attractions électrostatiques avec des groupements fonctionnels à la surface de l'oxyde de fer modifié dans la bentonite [177].

## II.6. Etude des modèles de diffusion :

La diffusion des solutés de la phase liquide (solution) vers la phase solide (adsorbant) inclue plusieurs étapes [178] :

- ✓ Diffusion des ions de la solution aqueuse vers la surface de l'extractant (diffusion à travers le film liquide), si les données cinétiques seront adéquates avec l'équation III.6 :

$$-\ln(1 - F) = K_1 t \dots \dots \dots \text{(III. 6)}$$

F est le nombre unidimensionnel, calculé par la relation suivante :

$$F = \frac{q_t}{q_e} \dots \dots \dots \text{(III.7)}$$

- ✓ Diffusion des adsorbats de la surface des grains de l'adsorbant vers les pores (diffusion intraparticulaire), si le processus de sorption est contrôlé par cette diffusion, les données cinétiques seront adéquates avec l'équation III.8 :

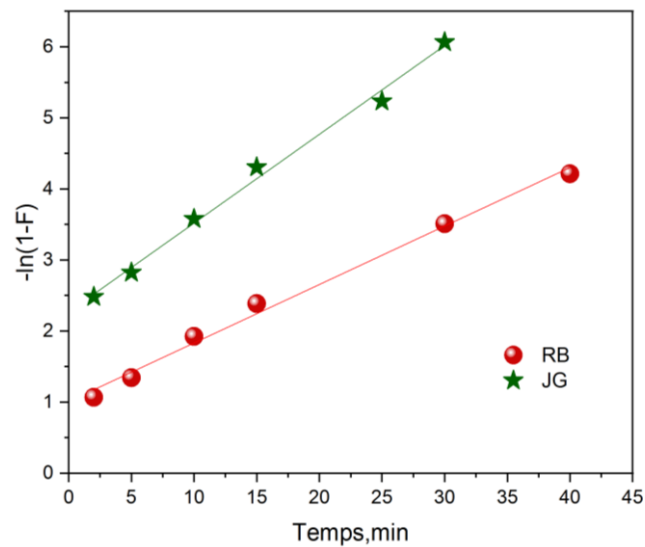
$$-\ln(1 - F^2) = K_2 t \dots \dots \dots \text{(III. 8)}$$

- ✓ Diffusion des solutés sur les sites actifs de l'adsorbant (réaction chimique), si la réaction chimique avec les groupes fonctionnels contrôle le processus de diffusion, l'expression III.9 est envisagée :

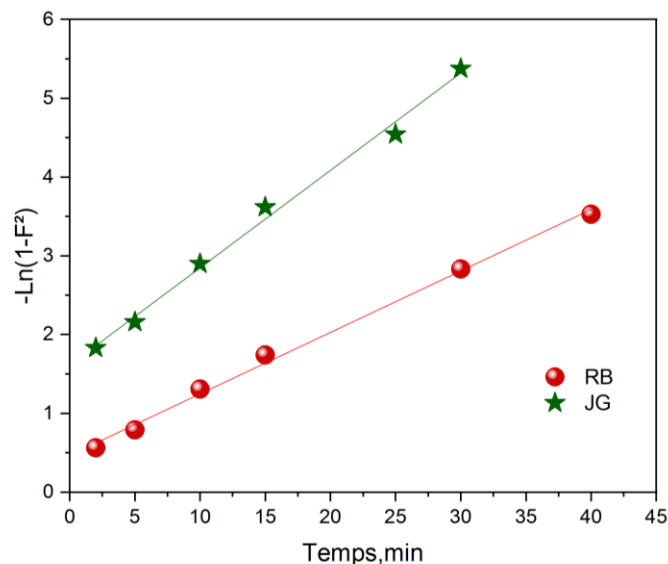
$$3 - 3(1 - F)^{2/3} - 2F = K_3 t \dots \dots \dots \text{(III. 9)}$$

Où  $t$  est le temps et  $K$  est la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

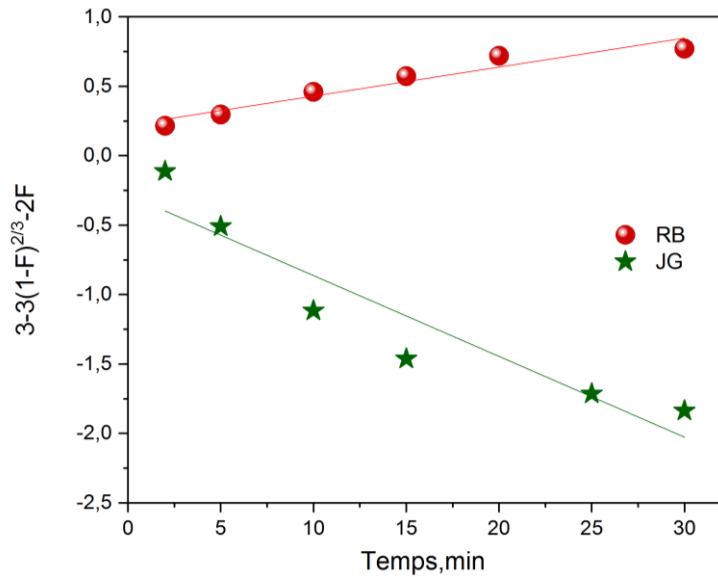
Les trois représentations graphiques des modèles de diffusion sont représentées comme suite et les résultats des constantes de vitesse ( $K$ ) et des coefficients de régression ( $R^2$ ) sont regroupés dans le tableau III.6.



**Figure III.18 :** Application de modèle de diffusion à travers le film d'adsorption de RB et JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ . ( $[C_0]_{\text{RB},\text{JG}} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure III.19 :** Application de modèle de la diffusion intraparticulaire d'adsorption de RB et JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ . ( $[C_0]_{\text{RB},\text{JG}} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).



**Figure III.20** : Application de modèle de diffusion par réaction chimique d'adsorption de RB et JG par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[C_0]_{RB,JG} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $\emptyset=300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

D'après le tracé linéaire des trois modèles de diffusion (figure III.18, III.19, III.20), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau III.6, on constate que le modèle de diffusion intraparticulaire et travers le film sont convenablement applicable dans notre cas pour les deux colorants le RB et le JG (confirmé par le coefficient de régression proche de 1).

**Tableau III.6** : Paramètres cinétiques de la diffusion des deux colorants RB et JG.

|           | Diffusion à travers le film |        | Diffusion intraparticulaire |        | Réaction chimique       |        |
|-----------|-----------------------------|--------|-----------------------------|--------|-------------------------|--------|
|           | $K_1 (\text{min}^{-1})$     | $R^2$  | $K_2 (\text{min}^{-1})$     | $R^2$  | $K_3 (\text{min}^{-1})$ | $R^2$  |
| <b>RB</b> | 0,0823                      | 0,9928 | 0,078                       | 0,9961 | 0,0209                  | 0,9287 |
| <b>JG</b> | 0,125                       | 0,9934 | 0,1236                      | 0,9937 | -0,0582                 | 0,8818 |

## II.7. Isothermes d'adsorption

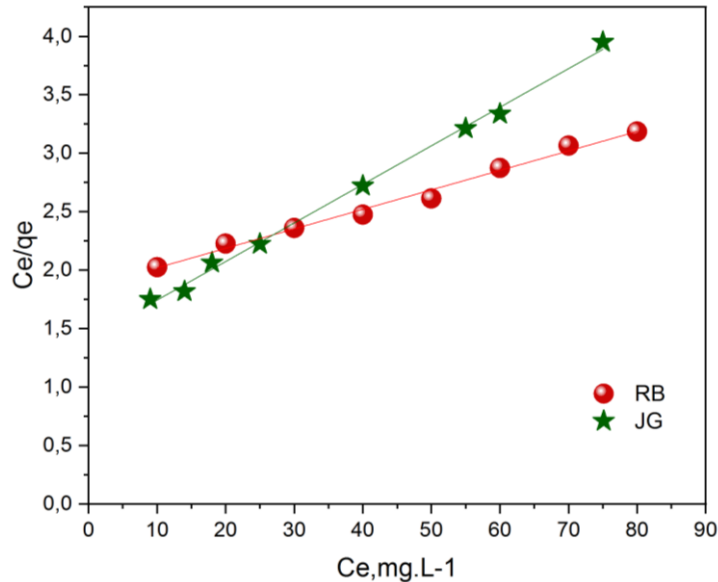
La modélisation des isothermes d'adsorption permet de définir les propriétés d'interaction des molécules adsorbées avec la surface d'adsorbante. Le mécanisme d'adsorption du RB et de JG par la bentonite magnétique a été évalué par cinq modèles courants : les modèles isothermes Langmuir, Freundlich, Dubinin-Radushkevich (D-R), Temkin et Sips.

### II.7.1. Isotherme de Langmuir

L'expression mathématique du modèle de Langmuir est exprimée selon l'équation III.10 :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left( \frac{C_e}{q_m} \right) + \left( \frac{1}{K_L \cdot q_m} \right) \dots \dots \dots \text{(III.10)}$$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ . La courbe obtenue (figure III.21) est une droite de pente  $(1/q_m)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/K_L q_m)$ .



**Figure III.21 :** Application du modèle de Langmuir pour l'extraction de RB et de JG par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ )

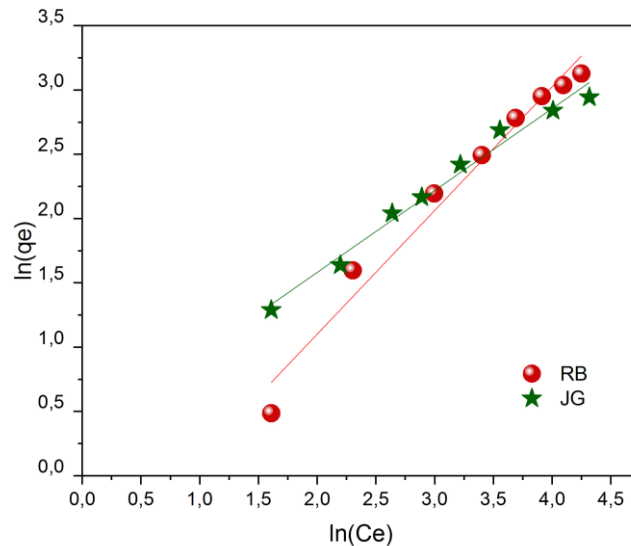
### II.7.2. Isotherme de Freundlich

L'expression mathématique linéarisée du modèle de Freundlich est exprimée selon l'équation suivante :

$$\text{Log}(q_e) = \text{Log}K_F + n \text{Log}(C_e) \dots \dots \dots \text{(III. 11)}$$

$K_F$  et  $n$  peuvent être déterminés graphiquement par le tracé de  $\text{Log}(q_e)$  en fonction de  $\text{Log}(C_e)$ .

L'application de l'équation linéarisée de Freundlich aux résultats expérimentaux est représentée sur la figure III.22.



**Figure III.22 :** Application du modèle de Freundlich pour l'extraction de RB et de JG par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $m=0,01$ g,  $V=5$  mL,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ )

### II.7.3. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

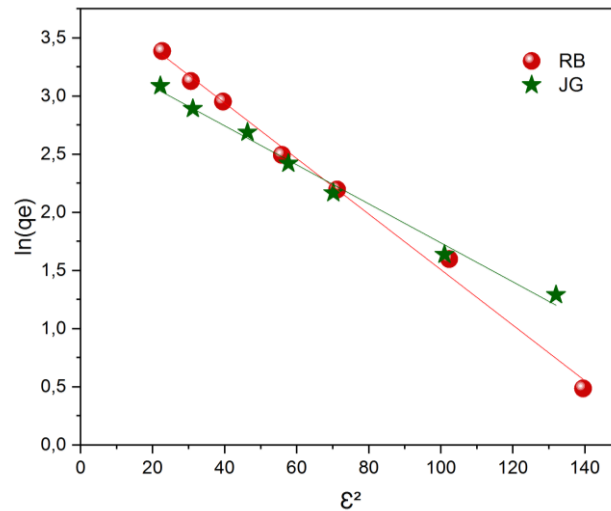
L'équation linéaire de modèle Dubinin-Radushkevich (D-R) a été exprimé par l'Equation III.12 :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots \text{(III. 12)}$$

Où  $\beta$  est une constante utilisée pour déterminer l'énergie de sorption,  $q_m$  ( $mg.g^{-1}$ ) est la capacité de saturation d'adsorption et  $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi qui peut être calculé à partir de l'équation suivante.

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \dots \dots \dots \text{(III. 13)}$$

Dans ce modèle, les constantes d'adsorption sont déterminées graphiquement en traçant la variation du rapport  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\varepsilon^2$ . La courbe obtenue (figure III.23) est une droite de pente ( $\beta$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $\ln(q_m)$ ).



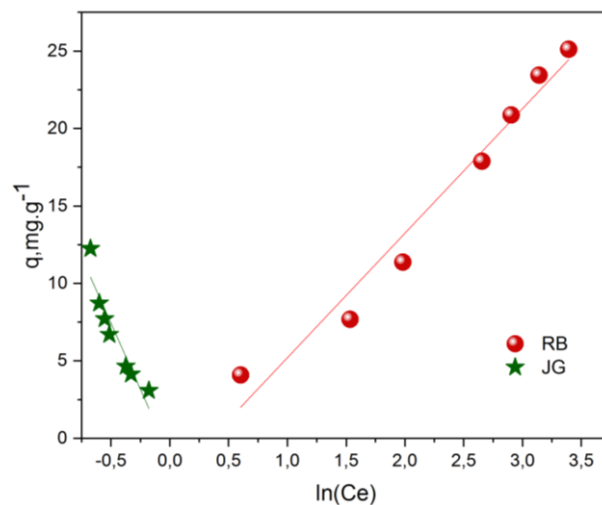
**Figure III.23 :** Application du modèle D-R pour l'extraction de RB et de JG par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ )

#### II.7.4. Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin découle d'une hypothèse selon laquelle la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec l'augmentation de la couverture de surface [179]. L'équation linéaire du modèle isotherme de Temkin est présentée par Eq... :

$$q_e = B \ln C_e + B \ln K_T \dots \dots \dots (III. 14)$$

Où  $K_T$  est la constante de liaison à l'équilibre correspondant à la l'énergie de liaison maximale exprimé en ( $L.g^{-1}$ ) et la constante  $B=RT/b_T$  indiquent la chaleur d'adsorption, où  $R$  est la constante de gaz universelle ( $8,3145 J mol^{-1}.K^{-1}$ ),  $T$  est la température absolue en K et  $1/b_T$  représente le potentiel d'adsorption de l'adsorbant. Tous ces paramètres ont été déterminés à partir du tracé entre  $q_e$  et  $\ln C_e$ .



**Figure III.24 :** Application du modèle Temkin pour l'extraction de RB et de JG par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1^\circ C$ )

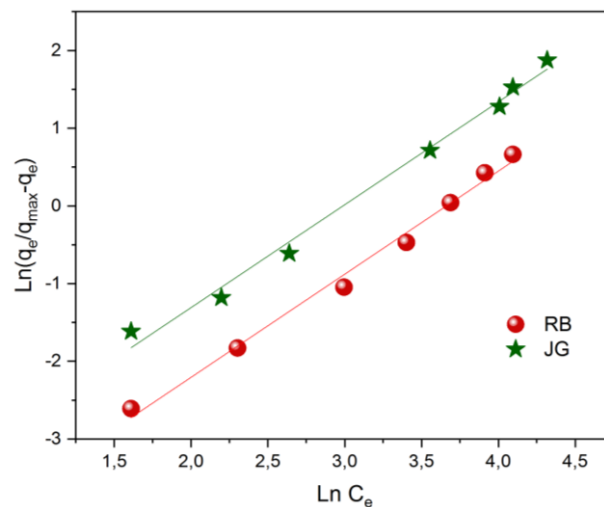


### II.7.5. Isotherme de Sips

Le modèle isotherme de Sips, un modèle isotherme à trois paramètres qui combine à la fois les modèles de Langmuir et de Freundlich. Le modèle Sips est le modèle isotherme à 3 paramètres le plus applicable pour l'adsorption monocouche. Le modèle Sips peut décrire des systèmes homogènes ou hétérogènes. L'équation linéaire du modèle isotherme de Sips est donnée par l'équation III.15 :

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_{max} - q_e}\right) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_s \dots \dots \dots \text{(III. 15)}$$

$K_s$  ( $L \cdot mg^{-1}$ ) et  $n$  sont les constantes de Sips. Le modèle de Sips devient le modèle de Langmuir lorsque  $n = 1$ , et devient le modèle de Freundlich à faible  $C_0$ .



**Figure III.25 :** Application du modèle Sips pour l'extraction de RB et de JG par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $m=0,01g$ ,  $V=5$  mL,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300$  tpm,  $T=22 \pm 1^\circ C$ )

Les paramètres des isothermes de Langmuir, de Freundlich, D-R, Temkin et de Sips sont rapportés dans le tableau III.7.

Le modèle le mieux adapté et l'applicabilité des équations d'isothermes d'adsorption ont été évalués sur la base des valeurs du coefficient de régression ( $R^2$ ). Les paramètres isothermes pour l'adsorption des colorants RB et JG par le nanocomposite  $Fe_3O_4$ -Bt sont calculés et rapportés dans le tableau III.7 Les valeurs  $R^2$  ajustées à l'aide du modèle de Langmuir étaient de 0,990 et 0,997 pour RB et JG, respectivement, tandis que les valeurs  $R^2$  pour le Freundlich et Temkin modèle étaient de (0,974 et 0,983), (0,968 et 0,887) pour le RB et le JG, respectivement. Les résultats ont révélé que l'adsorption correspondait mieux au modèle de Langmuir, ce qui a permis de conclure que l'adsorption de RB et de JG sur  $Fe_3O_4$ -Bt suivait un mécanisme d'adsorption monocouche. De plus, comme le montre le tableau III.7, la valeur

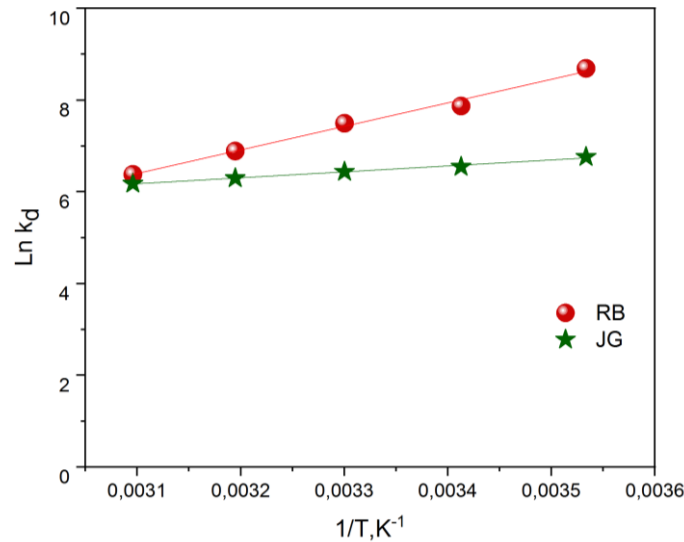
maximale de la capacité d'adsorption monocouche ( $q_{\max}$ ) du modèle de Langmuir était de 59,88 et 30,30  $\text{mg.g}^{-1}$  pour RB et JG respectivement. Par ailleurs et d'après le modèle D-R, il a été observé que les valeurs  $E$  pour les deux colorants sont  $<8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui signifie que le processus d'adsorption est une adsorption physique [109]. Pour l'isotherme de Sips, la valeur de  $n \cong 1$  donc ce modèle combine le modèle de Langmuir.

**Tableau III.7** : Coefficients de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et de D-R pour l'adsorption du RB et du JG par  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ .

|                         |                           | RB    | JG    |
|-------------------------|---------------------------|-------|-------|
| Isotherme de Langmuir   | $R^2$                     | 0,990 | 0,997 |
|                         | $q_m (\text{mg.g}^{-1})$  | 59,88 | 30,30 |
|                         | $K_L (\text{L.mg}^{-1})$  | 0,009 | 0,023 |
| Isotherme de Freundlich | $R^2$                     | 0,974 | 0,983 |
|                         | $n_F$                     | 1,039 | 1,569 |
|                         | $K_F$                     | 0,439 | 1,358 |
| Isotherme de R-D        | $R^2$                     | 0,994 | 0,990 |
|                         | $E (\text{KJ.mol}^{-1})$  | 4,574 | 5,455 |
|                         | $\beta$                   | 0,024 | 0,017 |
| Isotherme de Temkin     | $R^2$                     | 0,968 | 0,887 |
|                         | $K_T (\text{L.mg}^{-1})$  | 0,703 | 1,067 |
|                         | $b_T (\text{J.mol}^{-1})$ | 308,2 | 145,3 |
| Isotherme de Sips       | $R^2$                     | 0,990 | 0,989 |
|                         | $K_S (\text{L.mg}^{-1})$  | 0,008 | 0,019 |
|                         | $1/n$                     | 1,327 | 1,324 |

## II.8. Etude thermodynamique

Les grandeurs thermodynamiques, mettent en évidence le changement de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , de l'entropie  $\Delta S^\circ$  et de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$ . Elles permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique, qui peut être soit exothermique ou endothermique. La mesure de la chaleur est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés par la pente et l'ordonnée à l'origine du graphique de Van't Hoff, c'est-à-dire  $\ln(K_d)$  en fonction de  $(1/T)$  (figure III.26).



**Figure III.26** : L'évolution de l'équation thermodynamique de l'adsorption de RB et JG. ( $[C_o]_{RB,JG} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $pH_{RB}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ,  $T=22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Les paramètres calculés ont été résumés dans le tableau III.8.

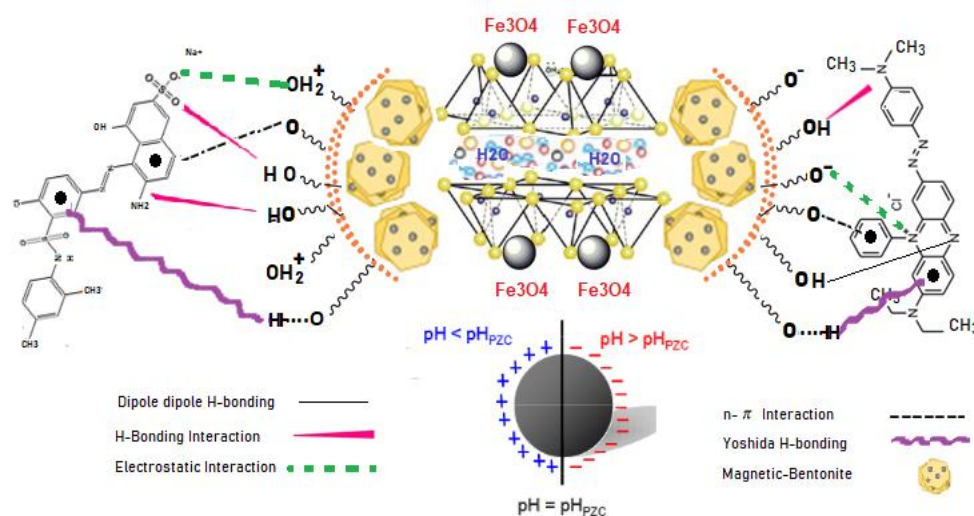
**Tableau III.8** : les paramètres thermodynamiques d'adsorption de RB et JG sur le  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ .

|           | $\Delta H^\circ \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$ | $\Delta S^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$ | $\Delta G^\circ \text{ (KJ.mol}^{-1}\text{)}$ |        |        |        |        |
|-----------|---|--|---|--------|--------|--------|--------|
|           |   |  | 283K  | 293K   | 303K   | 313K   | 323K   |
| <b>RB</b> | -42,69  | -79,15   | -20,45  | -19,17 | -18,87 | -17,92 | -17,13 |
| <b>JG</b> | -10,78  | 17,89  | -15,91  | -15,94 | -16,21 | -16,38 | -16,59 |

Les valeurs  $\Delta G^\circ$  avec des températures croissantes indiquent que l'adsorption est devenue moins favorable à des températures plus élevées. Les valeurs  $\Delta G^\circ$  négatives pour les deux colorants dans la gamme de température étudiée (283-323 K) ont indiqué la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption. D'autre part, les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ$  ont montré une diminution du caractère aléatoire à l'interface adsorbant-solution au cours du processus d'adsorption du colorant RB sur les sites actifs de la surface magnétique de la bentonite. Des valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  indiquent que des changements entropiques se produisent à l'interface solide-liquide pendant le processus d'adsorption du colorant JG [180]. Les valeurs positives du changement d'entropie  $\Delta S^\circ$  indiquent l'irréversibilité et la stabilité du processus d'adsorption et reflètent l'affinité du sorbant envers le colorant JG [181].

## II.9. Mécanisme d'extraction proposée

L'efficacité d'adsorption est significativement affectée par la composition, la morphologie et les propriétés de surface, y compris : la surface, le diamètre des pores et les groupes chimiques. Généralement, le mécanisme d'adsorption du colorant dépend de la structure et des groupes fonctionnels de l'adsorbant et de l'adsorbant. Différents types d'interactions peuvent être impliquées entre la surface  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  et les colorants étudiés (e.g. attractions électrostatiques, liaisons hydrogène, liaisons Yoshida H, interactions  $n-\pi$ ...) [177]. Plusieurs recherches ont rapporté que l'adsorption des colorants organiques par les oxydes de fer magnétiques se fait principalement par des attractions électrostatiques [182,183].



**Figure III.27 :** Illustration des interactions possibles entre la surface de  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  et les deux colorants RB et JG.

Le mécanisme d'adsorption des deux colorants RB et JG a été établi sur la base de la disponibilité de sites de liaison actifs, à savoir l'hydroxyle  $-\text{OH}$  à la surface du nanocomposite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ , comme le montre la figure III.27. En fonction de la valeur du pH du milieu, la surface  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  peut acquérir des charges positives ou négatives par rapport au  $\text{pH}_{\text{PCZ}}$  de l'adsorbant (figure III.5). Lorsque le  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , les molécules de colorant anionique RB avec des groupes sulfonate ( $-\text{SO}_3^-$ ) sont attirées en raison de l'abondance de charges positives disponibles à la surface des particules de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . En revanche, lorsque le  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$ , les molécules de colorant cationique ( $-\text{N}^+$ ) sont préférentiellement liées aux charges négatives du nanocomposite. De même, les interactions hydrogène représentées par les liaisons H et les liaisons H-Yoshida ont également un rôle fondamental dans l'adsorption des colorants. Ces interactions sont générées par l'interaction de l'hydrogène libre et de H-OH (hydrogène hydroxyle) avec des groupes contenant de l'azote et de l'oxygène (par exemple  $-\text{OH}$ ,  $\text{S}=\text{O}$ ,  $\text{N}=\text{N}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{NH}_2$ ) et des cycles

aromatiques des colorants respectivement [184,185]. D'autre part, les interactions n- $\pi$  sont parmi les moyens les plus courants d'améliorer le processus d'absorption des colorants organiques. Ils peuvent provenir de l'interaction des paires d'électrons O (donneur d'électrons) présentes à la surface du nanocomposite magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt avec les systèmes aromatiques (accepteurs d'électrons) du colorant RB ou JG [185,186].

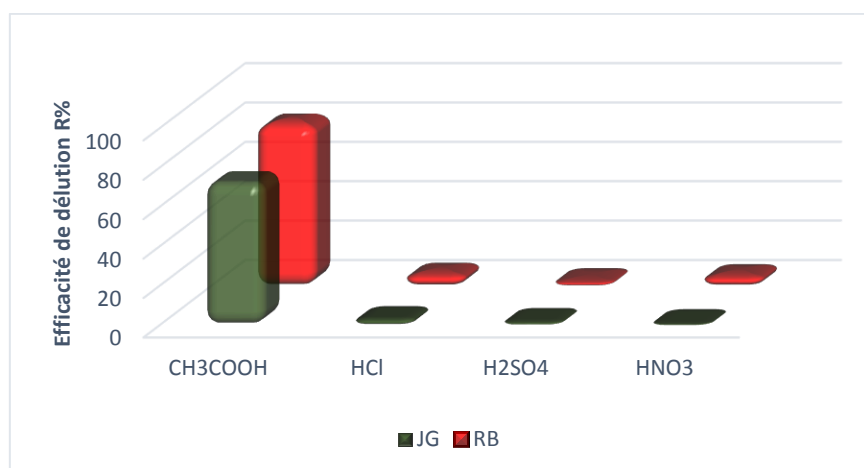
Enfin, on peut conclure que ces différents types d'interactions possibles conduisent à une très nette amélioration de la capacité d'adsorption du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> vis-à-vis des colorants RB et JG, avec une capacité d'adsorption préférentielle plus élevée.

### II.10. Régénération de la bentonite magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt

La réutilisation des adsorbants est l'un des facteurs limitants les plus importants affectant leur utilisation pratique dans le domaine du traitement des eaux usées. D'abord, des expériences d'adsorption ont été réalisées pour que la Bentonite magnétique sera saturée avec les deux colorants RB et le JG. Après le processus d'adsorption de RB et de JG, les échantillons de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt contaminée ont été séchés (à l'air libre) et mis en contact avec quatre éluants : acide nitrique (HNO<sub>3</sub>), acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), acide chlorhydrique (HCl), et acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH). Le rendement d'éluion est calculé par l'équation III.16 et les résultats obtenus sont présentés sur la figure III.28.

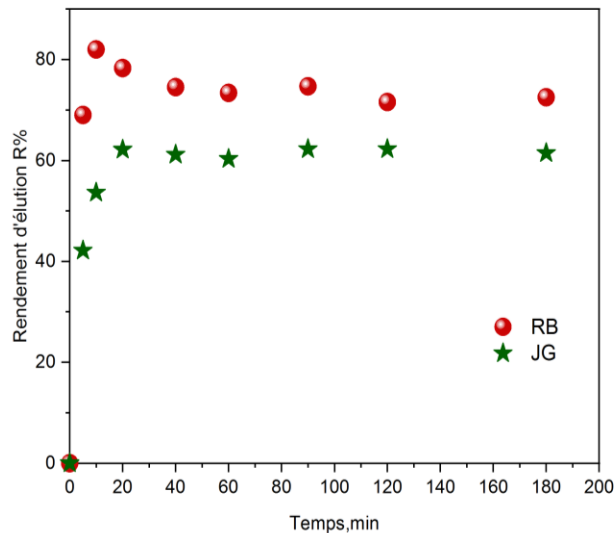
$$Rdt = \frac{\text{Adsorption de la phase aqueuse après éluion}}{\text{Adsorption de la solution de BR ou de JG initialement traitée}} \times 100\% \quad (\text{III.16})$$

Le composant qui présente la capacité de désorption la plus élevée c'est l'acide acétique (CH<sub>3</sub>COOH) dans une seule étape avec un rendement maximal de 83,09 % pour le RB et 72,24 % pour le JG.



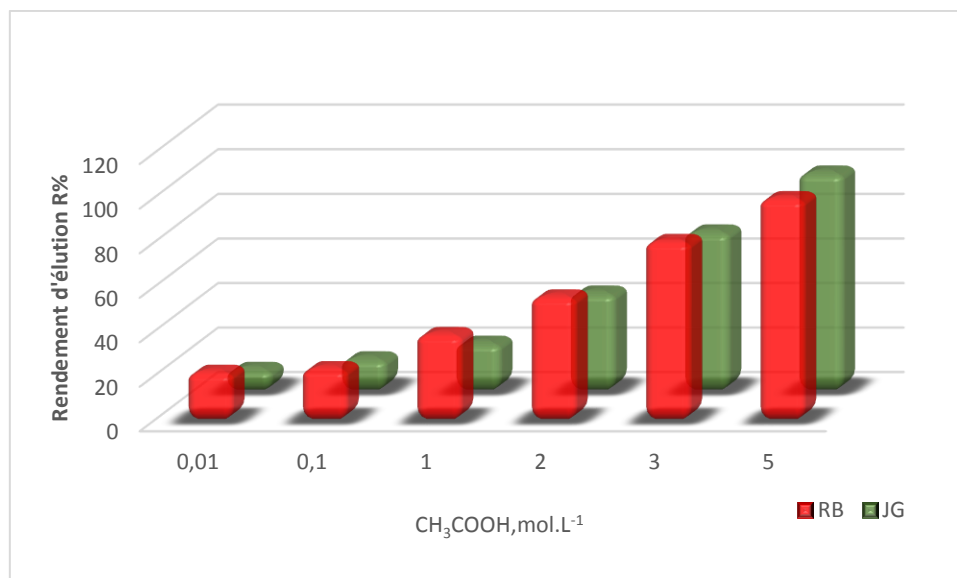
**Figure III.28 :** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt. ([Acide]=3 mol/L, m=0,01g, V<sub>Eluant</sub>=5 mL, t<sub>élution</sub>=120 mn, Ø=300 tpm).

Cependant Pour plus approfondir et pour optimiser cette étude de désorption, la cinétique de désorption est réalisée. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.29. On voit que l'équilibre de désorption a été atteint en 10 min pour le RB et en 20 min pour le JG.



**Figure III.29:** Etude de la cinétique d'élué pour la régénération de  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[Acide]=3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V_{Eluant}=5 \text{ mL}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ).

D'autre part, pour étudier l'effet de la concentration initiale de l'acide acétique sur la désorption de RB et de JG, diverses solutions de  $CH_3COOH$  à différentes concentrations varient de  $0,01$  à  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  ont été préparées et mélangées chacune avec la bentonite magnétique. La figure III.30 montre que  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique est suffisant pour atteindre le rendement de désorption maximal en une seule étape.



**Figure III.30 :** Effet de la concentration de l'éluant pour la récupération quantitative du colorant RB et JG. ( $m=0,01\text{g}$ ,  $V_{Eluant}=5 \text{ mL}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ).

## Conclusion

*La combinaison de nanoparticules magnétiques de  $Fe_3O_4$  à la surface de la bentonite génère une surface poreuse avec une grande surface utile pour l'adsorption de colorants acides tels que RB et de colorants basiques tels que JG. L'effet initial du pH des solutions a révélé une capacité d'adsorption maximale pour RB à pH 2,5 et pour JG à pH 5,5, permettant une extraction totale des deux colorants. Le comportement d'adsorption de  $Fe_3O_4$ -Bt a suivi un modèle cinétique de pseudo-second ordre.*

*Le mécanisme d'adsorption correspond le mieux au modèle de Langmuir et de Sips, indiquant la formation d'un revêtement monocouche de l'adsorbat sur la surface extérieure de l'adsorbant. L'absorption du colorant est exothermique et spontanée. On note aussi que le rendement des deux colorants RB et JG s'améliore avec l'ajout des sels  $KNO_3$  et  $KSCN$ , respectivement. Une fois notre adsorbant est saturé en RB et en JG, la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt peut être régénéré pour le réutiliser. Le  $CH_3COOH$  est le meilleur éluant des deux colorants avec un pourcentage de récupération total en une seule étape.*

# C

## hpitre III

### Etude de l'adsorption de colorant bleu de Bemacide (BB) et Cuivre(II) par $Fe_3O_4$ -Bt

*Ce travail fait l'objet d'une publication internationale classe « B » (Scopus) :*

“Enhanced removal of Bemacid blue Anthraquinone dye by magnetic nanocomposite Bentonite- $Fe_3O_4$ : Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic studies” **(Annexe 2)**

[I. Lacene Necer](#), [K. Oukebdane](#), [M. A. Didi](#)

[Malaysian journal of chemistry \(MJChem\)](#) **volume 25(1)**.

*Publication en soumission :*

“Adsorption study of copper from an aqueous solution using magnetic iron/bentonite nanoparticles ( $Fe_3O_4$ /Bentonite)”

[I. Lacene Necer](#), [K. Oukebdane](#).

[Physical Chemistry Research](#) (article submitted)



### III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'adsorption du colorant bleu de Bemacide BB et du Cuivre(II) par le nanocomposite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt. L'analyse du colorant et du métal est réalisée par spectrophotométrie UV-visible. Les conditions d'extraction sont ensuite optimisées et l'influence de différents facteurs physico-chimiques sur la capacité d'adsorption est présentée. La nature des isothermes et les cinétiques d'adsorption sont déterminées. Enfin, une étude est réalisée pour évaluer l'éluant adéquat pour la récupération de l'adsorbant  $Fe_3O_4$ -Bt.

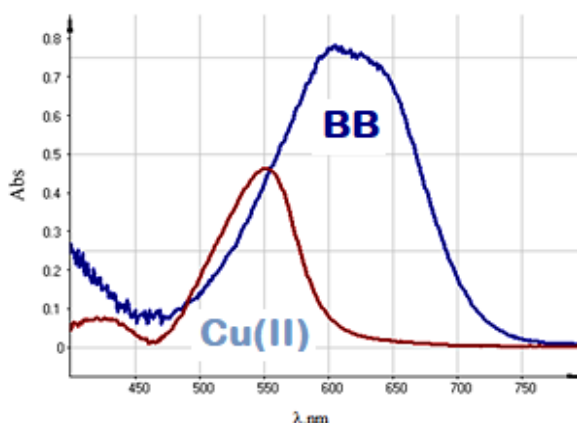
### III.2. Analyse par UV-visible

Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre UV-visible. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des échantillons de référence sont préparés pour vérifier qu'il n'y a pas d'interférence dans le temps. Les mesures des concentrations résiduelles dans la phase aqueuse des différents polluants ont été obtenues par interpolation à partir des courbes d'étalonnage. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

#### ❖ Colorant BB et le cuivre(II)

- Détermination de  $\lambda_{max}$  du BB et du cuivre Cu (II) :

La détermination du  $\lambda_{max}$  a été réalisée par des solutions avec une concentration de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  du colorant BB et du métal Cu(II). Le spectre d'absorption du colorant BB et cuivre(II) présente un maximum d'absorption à  $\lambda_{max} = 610 \text{ nm}$  et  $\lambda_{max} = 550 \text{ nm}$ , comme le montre la figure III.31.

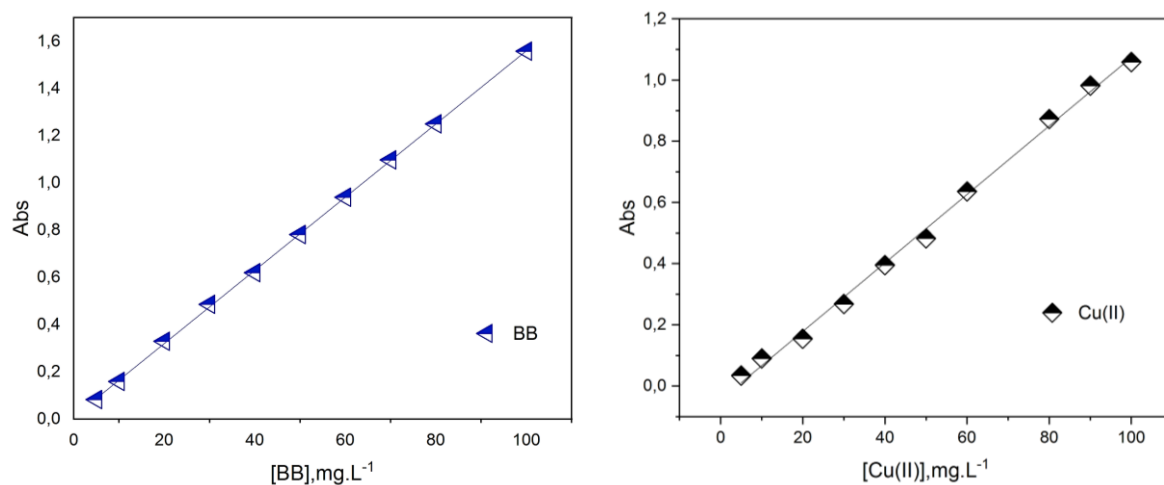


**Figure III.31 :** Spectre d'absorption du colorant BB et du cuivre(II).

- Courbes d'étalonnage de colorant (BB) et le métal Cu(II)

Des solutions de différentes concentrations ont été préparées par dilution. La mesure de l'absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale obtenue précédemment a été effectuée

pour chaque solution. Les courbes d'étalonnage du BB et du Cu(II) par UV-visible sont présentées dans la figure III.32.



**Figure III.32** : Courbe d'étalonnage de colorant BB et Cu(II).

Les deux courbes d'étalonnage sont linéaires sur l'intervalle de concentration choisie. Les relations mathématiques régissant ces lignes et les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau III.9** : Les équations de régression et les coefficients de corrélation des droites d'étalonnage de BB et de Cu(II).

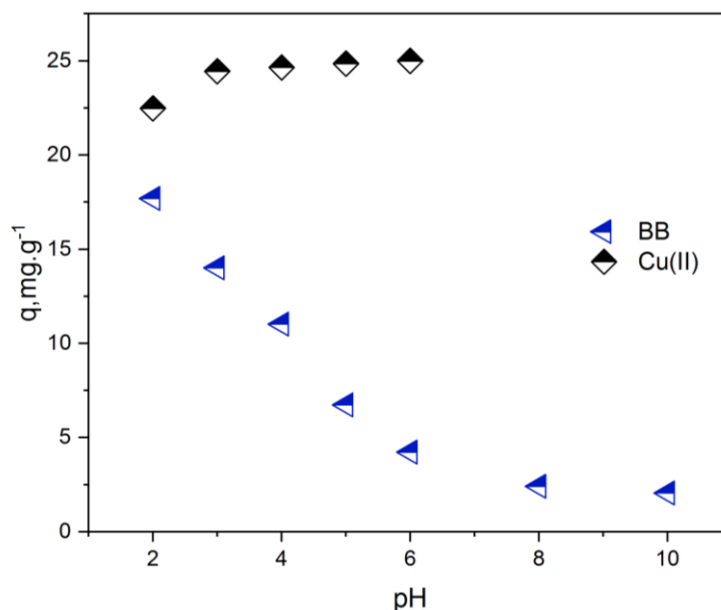
|                            | Equation de régression                  | R <sup>2</sup> |
|----------------------------|---|----------------|
| <b>Bleu de Bemacide BB</b> | Abs = 0,015 [BB] + 0,009                | 0,999          |
| <b>Cuivre(II)</b>          | Abs = 0,011 [Cu <sup>2+</sup> ] - 0,047 | 0,992          |

### III.3. Facteurs influençant le processus d'adsorption

#### III.3.1. Effet du pH initial

Le pH de la solution est généralement considéré comme un paramètre important qui affecte le processus d'adsorption. Afin de mieux appréhender ce phénomène, le point de charge zéro (pH<sub>PCZ</sub>) de la bentonite magnétique a été déterminé par la méthode de l'ajout de sel [133]. Ainsi, la fixation des espèces cationiques est favorisée à pH > pH<sub>PCZ</sub>, tandis que l'adsorption des anions à pH < pH<sub>PCZ</sub>. Le pH<sub>PCZ</sub> pour  $Fe_3O_4$ -Bt a été déterminé à 4,5 (figure III.5).

La figure III.33 présente l'effet du pH sur l'adsorption du colorant BB et du métal Cu(II) par la bentonite magnétique. On constate que pour le colorant BB, il y a une diminution de l'efficacité d'adsorption de 17,68 à 2,05 mg.g<sup>-1</sup> avec l'augmentation du pH de 1 à 10.



**Figure III.33 :** Influence du pH sur l'adsorption de BB et Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[Co]_{BB}, Cu(II)} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $\emptyset = 300 \text{ } \mu\text{m}$ ,  $T = 22 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

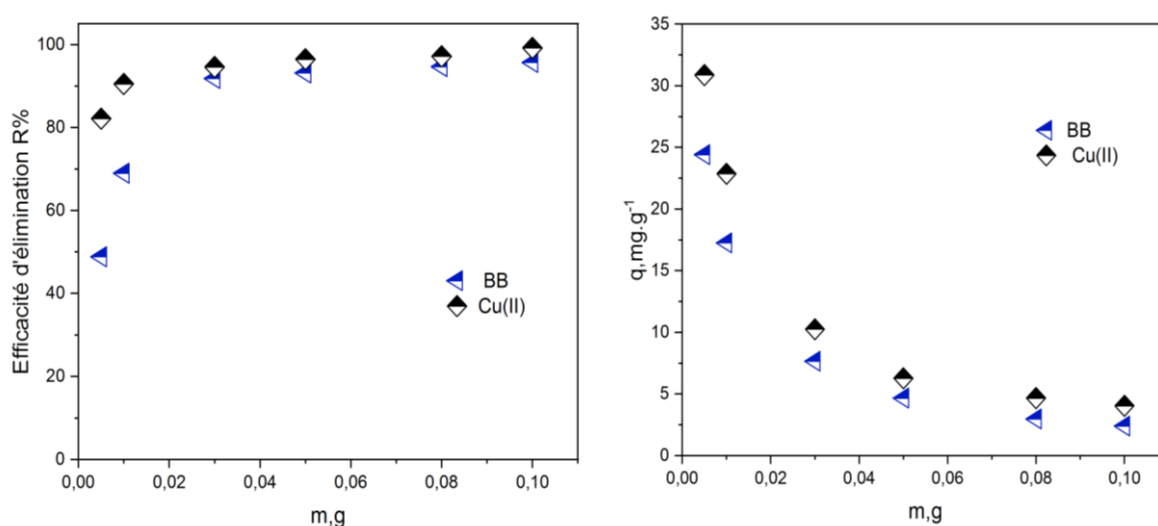
Cette diminution est en accord avec différentes études telles que [187-191], puisque le colorant BB est un colorant anionique en solution aqueuse avec une charge nette négative due à la présence de groupes sulfonate ( $SO_3^-$ ), qui est préférentiellement adsorbé en milieu acide  $pH < pH_{PCZ}$  due à la forte attraction entre les sites actifs chargés positivement et les groupes chargés négativement (colorant  $BB^-$ ). Alors qu'en milieu basique  $pH > pH_{PCZ}$ , la surface de l'adsorbant devient négativement chargée, améliorant la répulsion électrostatique, de plus l'élimination du colorant BB est plus faible, en raison de la compétition des ions  $OH^-$  avec les ions (colorant  $BB^-$ ) pour les mêmes sites actifs du matériau.

D'autre part, pour le métal Cu (II), une légère augmentation de l'efficacité d'adsorption de 22,47 à 24,99  $\text{mg.g}^{-1}$  a été constatée avec l'augmentation du pH de 1 à 6. Ces résultats expliquent que les ions Cu (II) en solution sont repoussés par les sites d'adsorption chargés positivement de l'adsorbant  $Fe_3O_4$ -Bt à  $pH < pH_{PCZ}$ . De plus, ces ions entrent en compétition avec les protons  $H^+$  pour les mêmes sites d'adsorption, réduisant ainsi l'adsorption des ions de cuivre chargés positivement [100]. Alors qu'on  $pH > pH_{PCZ}$ , les particules  $Fe_3O_4$ -Bt acquièrent des charges de surface négatives avec des propriétés attractives élevées. Cela a conduit à une augmentation de la diffusion de surface des molécules de Cu(II) en raison d'interactions électrostatiques élevées entre les ions et le nanocomposite  $Fe_3O_4$ -Bt. Le pH maximal de l'étude dans le cas du cuivre a été fixé à 6 car à un  $pH > 6$ , les ions Cu(II) précipitent sous forme de  $Cu(OH)_2$  [192]. Par

conséquent, toutes les expériences ont été réalisées à un pH de 2,5 pour le colorant anionique BB et à un pH initial de 4,8 pour le métal Cu(II).

### III.3.2. Effet de la masse d'adsorbant

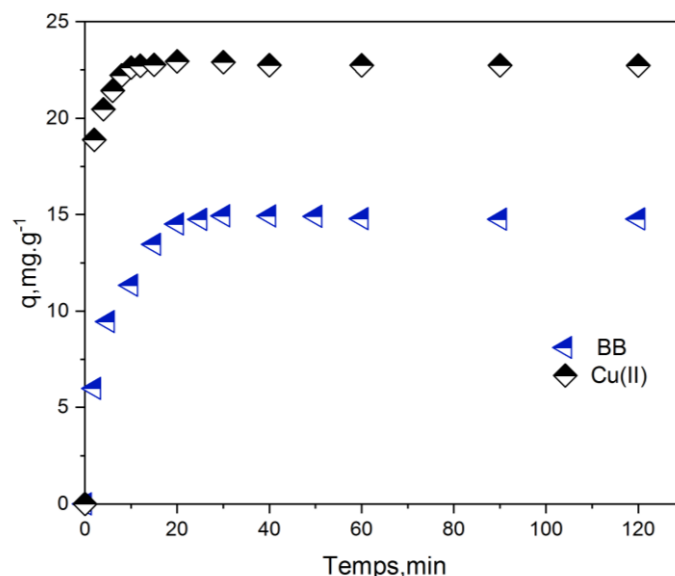
L'effet du dosage de l'adsorbant  $Fe_3O_4$ -Bt sur l'élimination du colorant BB et du métal Cu(II) a été étudié et les résultats sont rassemblés dans la figure III.34. Il a été remarqué que l'augmentation de la masse de  $Fe_3O_4$ -Bt de 0,005 à 0,100 g conduit à une diminution de la capacité d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant. Cela peut s'expliquer par le fait qu'en augmentant la quantité de sorbant, la probabilité de collision entre les particules solides augmente et conduit ainsi à une agrégation des particules, entraînant une diminution de la surface totale et une augmentation de la longueur du chemin de diffusion [193]. Une autre interprétation possible est la réduction de l'insaturation des sites d'adsorption et donc le nombre de ces sites par unité de masse diminue [194], ainsi que la force motrice de l'adsorption (Conc. des molécules de colorant ou métal/Conc. des sites d'adsorption) [195]. Au fur et à mesure que la dose de  $Fe_3O_4$ -Bt augmente, l'agrégation devient de plus en plus importante, entraînant une diminution des sites actifs et donc une diminution de l'adsorption. Cependant le rendement d'élimination est amélioré de 48,82% à 95,66% et de 82,15% à 99,15% pour le colorant BB et le métal Cu(II) respectivement. Ceci peut être attribué à une augmentation de la disponibilité de plus de sites d'adsorption avec des masses importants de nanocomposite  $Fe_3O_4$ -Bt. Pour d'autres expériences, la masse de 0,01 g de  $Fe_3O_4$ -Bt a été choisie.



**Figure III.34 :** Effet de la masse de  $Fe_3O_4$ -Bt sur l'adsorption de colorant BB et de Cu(II).  
 ( $[C_o]_{BB,Cu(II)} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $V = 5 \text{ mL}$ ,  $T = 22 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$ ).

### III.3.3. Effet du temps de contact

Ce paramètre nous permet de définir le temps optimal pour une efficacité élevée d'élimination du colorant BB et du métal Cu(II). La figure III.35 illustre l'effet du temps de contact sur la capacité d'adsorption du colorant BB et du Cu(II) par la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt.

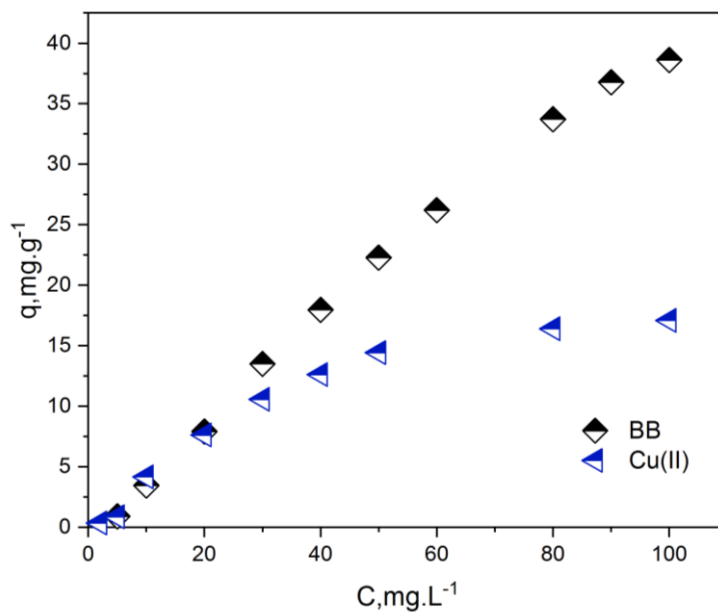


**Figure III.35 :** Effet du temps de contact pour l'adsorption de BB et de Cu (II) par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[C_0]_{BB,Cu(II)} = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4.8$ ).

D'après la figure, il a été constaté que l'évolution du processus d'extraction se produit dès les premières minutes puis une légère augmentation pour atteindre un équilibre. Le temps requis pour extraire la quantité maximale de colorant BB et le Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt est de 30 et 10 minutes respectivement. Les quantités adsorbées par le  $Fe_3O_4$ -Bt sont respectivement de 15,02 et 22,94  $\text{mg.g}^{-1}$ . L'adsorption efficace en un temps court pour les deux polluants est due à une forte affinité entre les molécules de BB et de Cu(II) et la surface des sites actifs de la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt. La figure III.35 montre que le processus d'adsorption du BB et du Cu (II) peut être séparé en trois étapes : La première étape ( $0 < t < 10 \text{ min}$ ) pour le colorant BB et ( $0 < t < 2 \text{ min}$ ) pour le métal Cu(II) a une cinétique d'adsorption très rapide du fait de la disponibilité de sites fonctionnels. Dans la deuxième étape ( $10 < t < 30 \text{ min}$ ) pour BB et ( $2 < t < 10 \text{ min}$ ) pour Cu(II), la cinétique d'adsorption ralentit, ce qui peut s'expliquer par le phénomène de diffusion des ions dans les pores du solide, et durant la troisième étape ( $t > 30 \text{ min}$ ) pour BB et ( $t > 10 \text{ min}$ ) pour Cu(II), la capacité d'adsorption devient constante. Pour la suite des expériences, un temps égal à 30 min pour le colorant BB et 10 min pour le métal Cu (II) est considéré comme nécessaire pour atteindre l'équilibre de sorption.

### III.3.4. Effet de la concentration initiale

En ce qui concerne les expériences d'adsorption du colorant BB et Cu(II), il a été remarqué sur la figure III.36 que  $q_e$  augmente fortement de 0,85 à 17,08  $mg.g^{-1}$  et de 0,89 à 38,62  $mg.g^{-1}$  pour le BB et le Cu(II) respectivement avec l'augmentation de la concentration initiale de ces polluants de 5 à 100  $mg.L^{-1}$ .

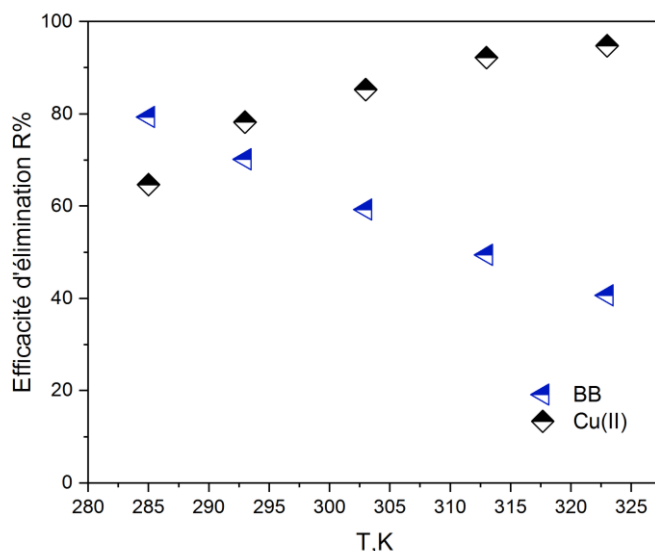


**Figure III.36 :** Evolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale. ( $m = 0,01$  g,  $V = 5$  ml,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300$  tpm,  $T=22\pm 1^\circ C$ ).

Ces résultats sont dus aux forces motrices fournies par la concentration initiale pour surmonter la résistance au transfert de masse des molécules de soluté entre la phase liquide et la phase solide pendant l'adsorption. Par conséquent, une augmentation de la concentration initiale améliore significativement le processus d'adsorption [160,187].

### III.3.5. Effet de la température

La recherche de l'effet de température sur le processus d'extraction de colorant BB et du métal Cu(II) est une étude importante pour minimiser l'utilisation d'énergie en essayant d'avoir la meilleure efficacité possible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.37.



**Figure III.37 :** Effet de la température sur le rendement d'extraction de BB et Cu(II).  
( $m=0,01g$ ,  $[C_o]_{BB,Cu(II)} = 50 mg.L^{-1}$ ,  $V=5 mL$ ,  $\Phi=300 tpm$ ).

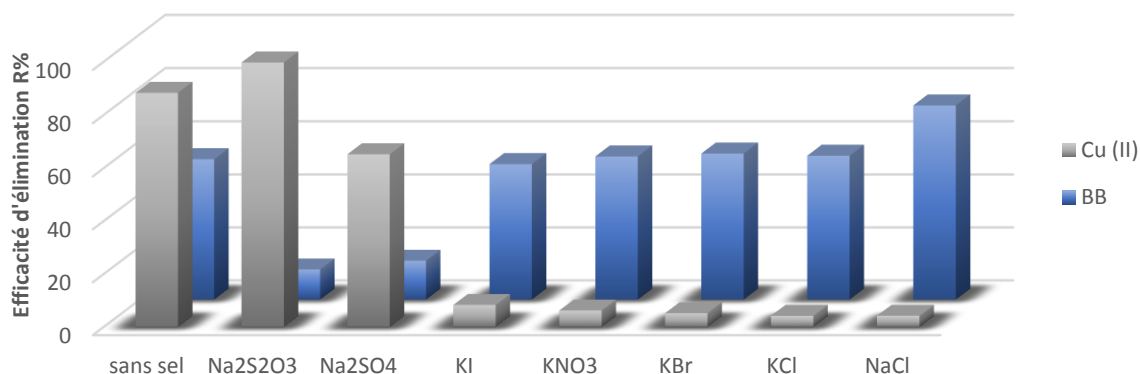
La figure III.37 montre qu'une augmentation de la température de 285 à 323 K fait diminuer le rendement d'extraction de 79,32 à 40,65% pour le colorant BB. Ce résultat montre que le processus de sorption de BB par  $Fe_3O_4$ -Bt est exothermique. D'autre part pour le métal Cu(II), il a été constaté que l'augmentation de la température favorise l'extraction de 64,66% à 94,76%, cette augmentation peut également s'expliquer par la vitesse de diffusion du Cu(II) vers les sites actifs de la bentonite magnétique sous l'influence de l'augmentation de la température et aussi par la nature endothermique du processus d'extraction

### III.3.6. Effet de la force ionique

L'extraction d'un colorant ou d'un ion métallique à partir d'une solution réelle est souvent influencée par la présence d'éléments interférents (électrolytes, sels, acides, bases ...etc).

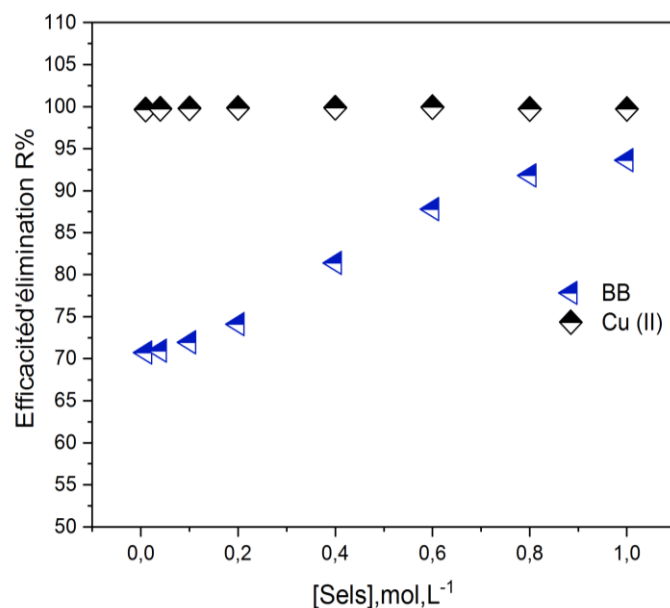
Pour étudier l'influence de la force ionique sur l'efficacité d'extraction du colorant BB et du métal Cu(II) par la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt, il a été convenu de charger la phase aqueuse avec différents électrolytes tels que : NaCl, KSCN,  $KNO_3$ , KI, KCl, KBr,  $Na_2SO_4$  et  $Na_2S_2O_3$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.38, ainsi il a été observé que pour le colorant BB l'addition de  $Na_2SO_4$  et  $Na_2S_2O_3$  dans la phase aqueuse a une influence négative (effet antagoniste) sur le rendement d'extraction, cependant le rendement d'extraction est meilleur avec l'addition de NaCl dans la solution. D'autre part, pour le métal Cu(II) il a été remarqué que l'addition du sel  $Na_2S_2O_3$  a un effet positif important sur l'augmentation du rendement d'extraction de 80% à 99%.



**Figure III.38 :** Effet de la force ionique sur l'efficacité d'extraction de BB et Cu(II).  
 ( $[sel]=0,01M$ ,  $[C_o]_{BB,Cu(II)}=50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m=0,01g$ ,  $V_{sol}=5\text{ mL}$ ,  $\Phi=300\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Par conséquent, en fonction de ces résultats, l'effet de l'addition de NaCl et de  $Na_2S_2O_3$  à des concentrations allant de  $0,01$  à  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  a été étudié. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante (figure III.39).



**Figure III.39 :** Effet de la concentration NaCl et  $Na_2S_2O_3$  sur le rendement d'extraction.  
 ( $[C_o]=50\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $m=0,01g$ ,  $V=5\text{ mL}$ ,  $\Phi=300\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La figure III.39 a révélé que l'efficacité d'extraction du BB à partir de  $Fe_3O_4$ -Bt augmente avec la concentration de NaCl de  $0,01$  à  $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  alors que l'efficacité d'extraction du métal reste constante. L'augmentation de la capacité de rétention du BB par  $Fe_3O_4$ -Bt peut être expliquée par le fait que les électrolytes agissent comme des agents régénérateurs in situ de la bentonite



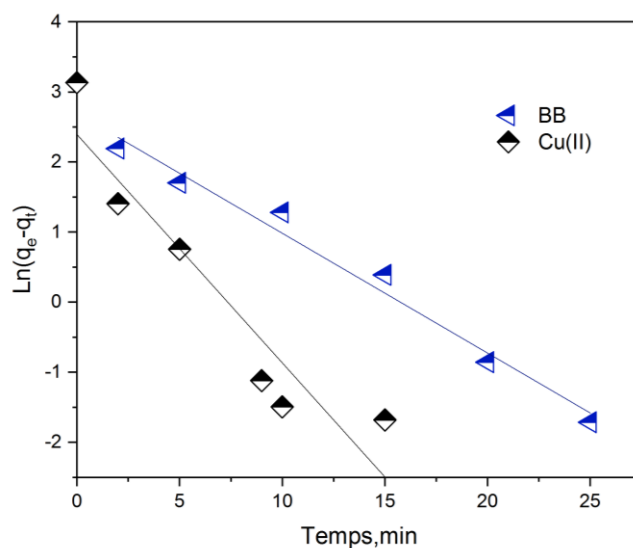
magnétique en éliminant les espèces indésirables et augmentent ainsi le nombre de sites d'adsorption accessibles [196]. Par conséquent, la capacité d'adsorption plus élevée pour le colorant BB peut être attribuée à l'agrégation des molécules de colorant induite par l'action des ions de sel, c'est-à-dire que les ions de sel forcent les molécules de colorant à s'agréger, augmentant ainsi l'étendue de la sorption sur la surface de la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt [197]. Un certain nombre de forces intermoléculaires ont été suggérées pour expliquer cette agrégation, ces forces comprennent : les forces de van der Waals, les forces ion-dipôle et les forces dipôle-dipôle, qui se produisent entre les molécules de colorant BB. Des études similaires ont été rapportées dans ce sens et qui ont montré une augmentation de l'adsorption des colorants après l'ajout de sel à la solution [197, 198].

### III.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

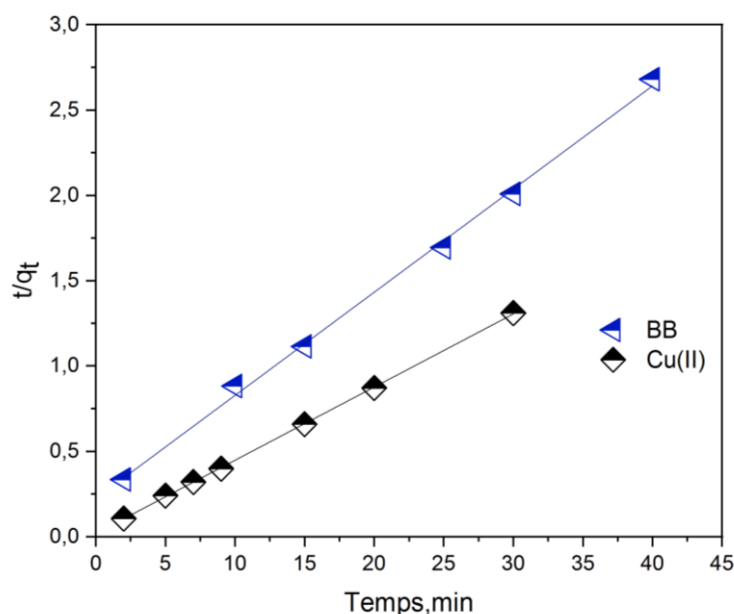
La cinétique d'adsorption a été étudiée pour valider le mécanisme d'adsorption entre l'adsorbant et le soluté étudié et d'évaluer l'efficacité de l'adsorbant en termes de pouvoir de rétention. Les modèles cinétiques d'adsorption de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de Morris-Weber ont été appliqués. Les équations des trois modèles cinétiques ont été utilisées Eq III.3, III.4 et eq III.5 dans le chapitre II.

#### III.4.1. Modèle du pseudo-premier et second ordre

La validité de l'équation de Lagergren a été testée en traçant la courbe  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de temps et l'équation de pseudo-second ordre en traçant la courbe  $t/q$  en fonction de temps. La modélisation des résultats expérimentaux de la cinétique de sorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt par ces deux modèles a été représentée dans la figure III.40.



**Figure III.40 :** Modèle cinétique de pseudo-premier ordre d'adsorption de BB et de Cu(II). ( $[C_o]_{BB,Cu(II)} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $pH_{BB} = 2,5$ ,  $pH_{Cu(II)} = 4.8$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ )



**Figure III.41 :** Modèle cinétique de pseudo-second ordre d'adsorption de BB et de Cu(II).  
 ( $[C_0]_{BB,Cu(II)} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $pH_{BB} = 2,5$ ,  $pH_{Cu(II)} = 4,8$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ).

Les paramètres calculés pour les deux modèles pseudo-premier et second ordre (la capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ), la constante de vitesse et le coefficient de régression ( $R^2$ )) sont regroupés dans le tableau III.10.

**Tableau III.10 :** Paramètres cinétiques du modèle du pseudo-premier ordre et de modèle de pseudo-second ordre d'adsorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt.

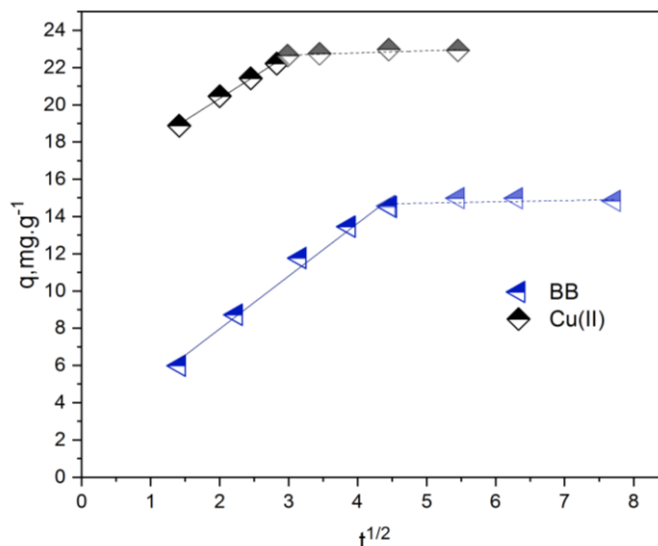
| Modèles<br>Paramètre | Pseudo-premier ordre |       |       | Pseudo-second ordre |              |              |
|----------------------|----------------------|-------|-------|---------------------|--------------|--------------|
|                      | $K_1$                | $q_e$ | $R^2$ | $K_2$               | $q_e$        | $R^2$        |
| <b>BB</b>            | 0,171                | 13,75 | 0,975 | 0,027               | <b>15,82</b> | <b>0,999</b> |
| <b>Cu(II)</b>        | 0,326                | 10,49 | 0,861 | 0,098               | <b>23,24</b> | <b>0,999</b> |

Le modèle le mieux ajusté a été déterminé sur la base du calcul des coefficients de régressions linéaire  $R^2$  et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau III.10 qui sont déterminés à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des formes linéaires des équations de pseudo-premier et second ordre. L'application des modèles cinétiques (tableau III.10) pour l'élimination du colorant BB et du métal Cu(II) respectivement, a montré que les données cinétiques obtenues étaient en accord avec le modèle de pseudo-second ordre et sont très proches de l'unité ( $R^2 = 0,999$  et  $0,999$ ) par rapport aux modèles de pseudo-premier ordre ( $R^2 = 0,979$  et  $0,889$ ). De plus, les capacités d'adsorption ( $q_e$ ) obtenues à partir de l'ajustement du modèle de vitesse pseudo-second ordre pour le BB et le Cu(II) ( $q_{\text{cal}} = 15,82$  et  $23,24 \text{ mg.g}^{-1}$ ) respectivement étaient conformes aux valeurs expérimentales obtenues à partir de la cinétique de sorption à l'équilibre

( $q_{exp(BB)} = 15,02$  et  $q_{exp(Cu)} = 22,94$   $mg.g^{-1}$ ). En conséquence, on peut conclure que l'adsorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt suit le modèle de pseudo-second ordre.

### III.4.2. Modèle de Morris-Weber

Ce modèle est défini par la relation mathématique qui a été déjà utilisé dans chapitre II (eq III.5). Le tracé des courbes  $q$  en fonction de  $t^{1/2}$  est présenté dans la figure III.42.



**Figure III.42** : Modèle cinétique de Morris-Weber pour l'adsorption de BB et de Cu(II). ( $[C_o]_{BB,Cu(II)} = 50$   $mg.L^{-1}$ ,  $m = 0,01$  g,  $V = 5$  ml,  $pH_{BB} = 2,5$ ,  $pH_{Cu(II)} = 4,8$ ,  $\Phi = 300$  tpm)

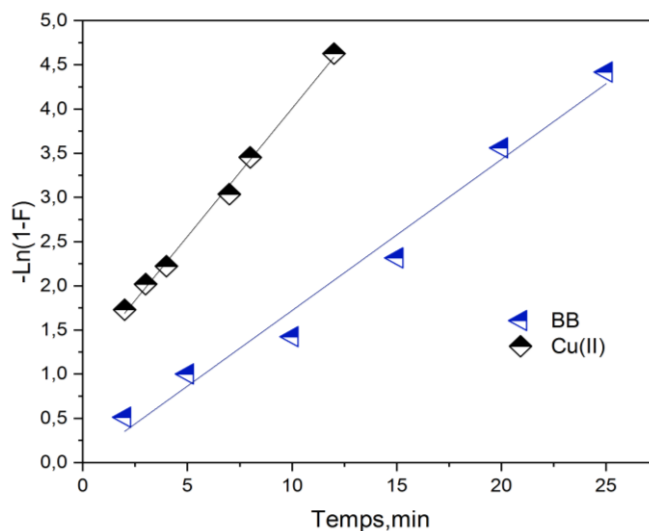
D'après la figure III.42 et les résultats mentionnés dans le tableau III.11 pour l'étude de la diffusion intraparticulaire, les valeurs  $R^2$  étaient de 0,992 et 0,993 pour l'élimination du colorant BB et du métal Cu(II) respectivement. Par conséquent, le fait que la partie linéaire de la courbe ne passe pas par l'origine indique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape déterminante dans le processus d'adsorption pour les deux polluants et que d'autres mécanismes tels que la complexation ou l'échange d'ions avaient également un rôle important. D'après la figure III.42 on peut tirer les valeurs de la constante de diffusion  $k_d$  et le coefficient de corrélation  $R^2$  qui sont donnés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11** : Paramètres cinétiques du modèle de Morris-Weber appliqué à la cinétique d'adsorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt.

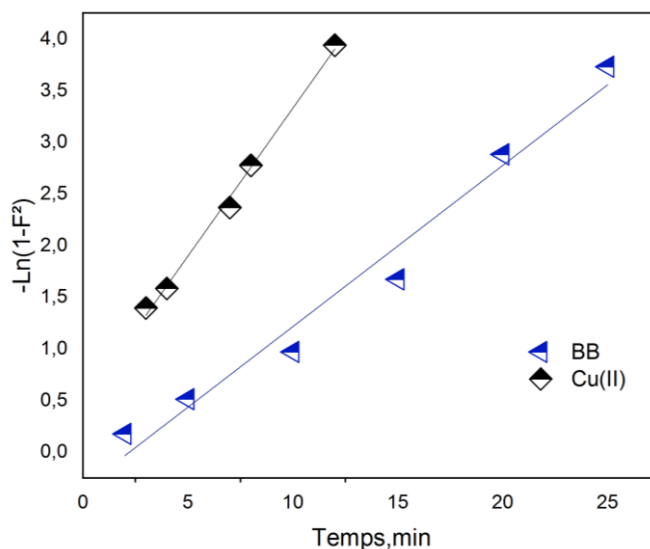
| Modèle de Morris-Weber |       |       |       |
|------------------------|-------|-------|-------|
| Parameter              | $k_d$ | S     | $R^2$ |
| BB                     | 2,294 | 2,836 | 0,992 |
| Cu(II)                 | 2,359 | 15,62 | 0,993 |

### III.5. Etude des modèles de diffusion :

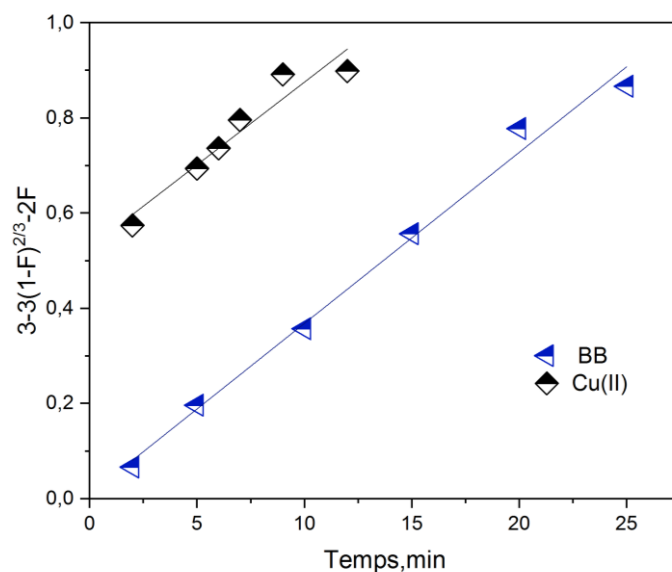
La sorption de tout analyte est régie par le modèle de diffusion le plus lent. Afin de déterminer quel modèle est adéquat pour décrire nos résultats expérimentaux, les trois modèles diffusion à travers le film liquide (diffusion externe), diffusion intraparticulaire (diffusion interne) et diffusion par réaction chimique ont été évalués à l'aide des trois équations III.6, III.8, et III.9. Les figures III.43, III.44 et III.45 ont été tracées afin de dériver les résultats repris dans le tableau III.12.



**Figure III.43 :** Application de modèle de diffusion à travers le film d'adsorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[C_o]_{BB,Cu(II)}=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ).



**Figure III.44 :** Application de modèle de diffusion intraparticulaire d'adsorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[C_o]_{BB,Cu(II)}=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ )



**Figure III.45 :** Application de modèle de diffusion par réaction chimique d'adsorption de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[C_o]_{BB,Cu(II)}=50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ )

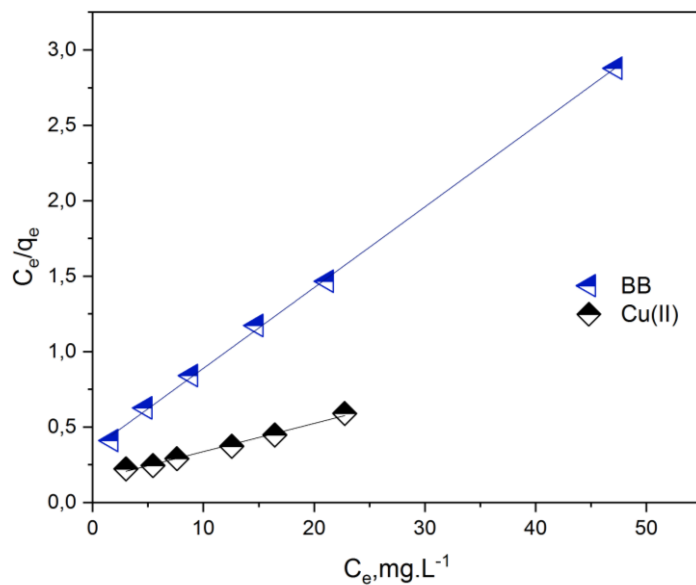
**Tableau III.12 :** Paramètres de la diffusion d'adsorption de BB et Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt.

|               | Diffusion à travers le Film     |       | Diffusion intraparticulaire     |       | Réaction chimique               |       |
|---------------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|---------------------------------|-------|
|               | $K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $R^2$ | $K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $R^2$ | $K_3 \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | $R^2$ |
| <b>BB</b>     | 0,171                           | 0,979 | 0,156                           | 0,973 | 0,036                           | 0,991 |
| <b>Cu(II)</b> | 0,289                           | 0,996 | 0,286                           | 0,995 | 0,035                           | 0,923 |

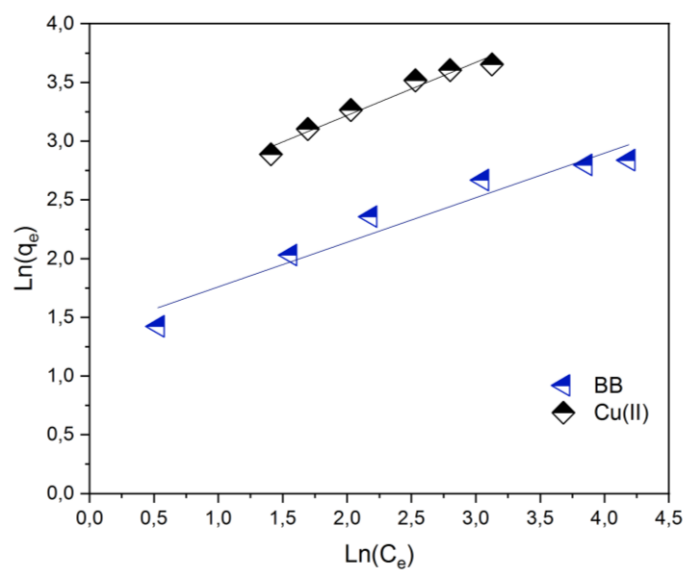
D'après les tracés linéaires des trois modèles de diffusion (figures III.43, III.44 et III.45), et d'après les paramètres cinétiques donnés dans le tableau III.12, il a été constaté que l'étape déterminante du processus d'extraction est celle de la diffusion à travers le film et de la diffusion par réaction chimique de la  $Fe_3O_4$ -Bt de métal Cu(II) et de colorant BB, respectivement.

### III.6. Isothermes d'adsorption

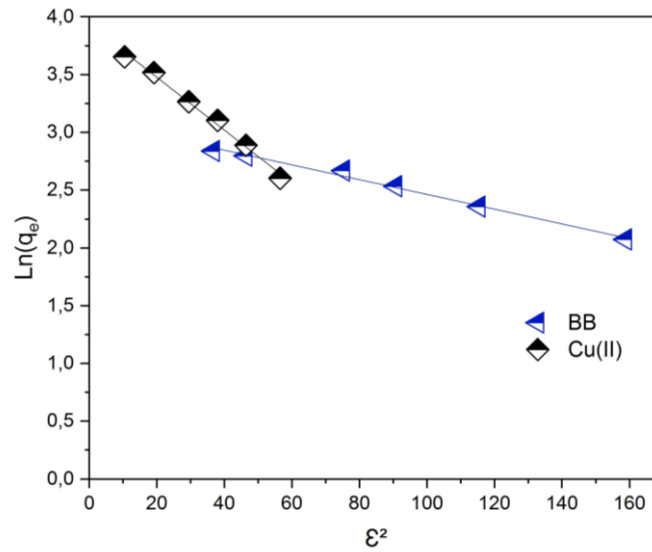
Le mécanisme d'absorption de colorant BB et du métal Cu(II) à l'aide de la bentonite magnétique a été évalué selon les cinq modèles courants, notamment les modèles isothermes de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R).



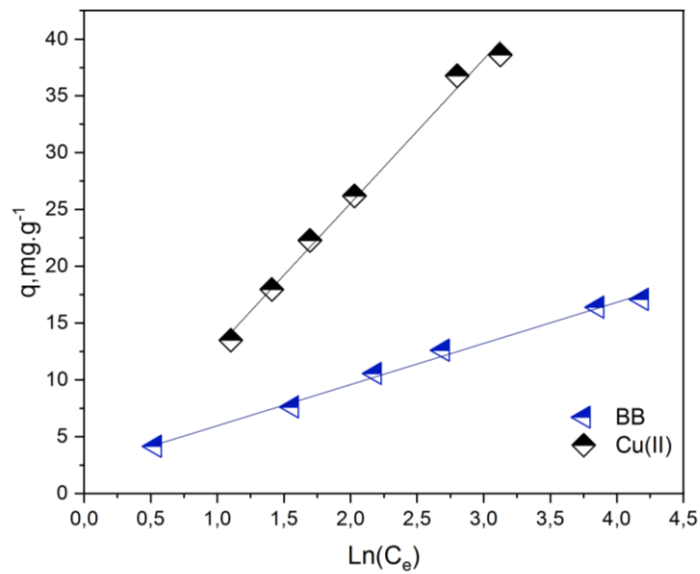
**Figure III.46 :** Isotherme d'adsorption de Langmuir pour l'extraction de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4-Bt$ . ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1 ^\circ C$ ).



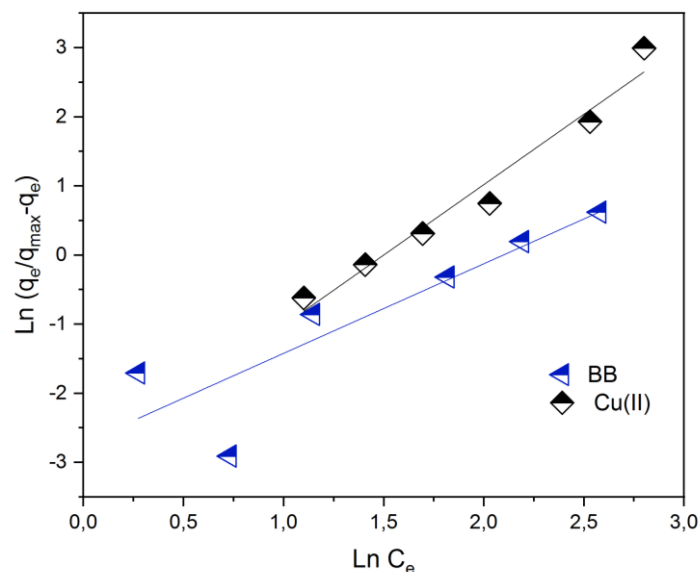
**Figure III.47 :** Isotherme d'adsorption de Freundlich pour l'extraction de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4-Bt$ . ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1 ^\circ C$ ).



**Figure III.48 :** Isotherme d'adsorption de D-R pour l'extraction de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4-Bt$ . ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1 ^\circ C$ )



**Figure III.49 :** Isotherme d'adsorption de Temkin pour l'extraction de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4-Bt$ . ( $m=0,01g$ ,  $V=5 mL$ ,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300 tpm$ ,  $T=22\pm 1 ^\circ C$ )



**Figure III.50** : Isotherme d'adsorption de Sips pour l'extraction de BB et de Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $m=0,01$  g,  $V=5$  mL,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300$  tpm,  $T=22\pm 1$  °C)

Les paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BB et du métal Cu(II) par la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt ont été calculés et présentés dans le tableau III.13

**Tableau III.13** : Coefficients de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et de R-D pour l'adsorption du colorant BB et Cu(II) par  $Fe_3O_4$ -Bt.

|                         |                              | BB    | Cu(II) |
|-------------------------|------------------------------|-------|--------|
| Isotherme de Langmuir   | $R^2$                        | 0,999 | 0,999  |
|                         | $q_m$ (mg.g <sup>-1</sup> )  | 18,86 | 53,47  |
|                         | $K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )  | 0,150 | 0,133  |
| Isotherme de Freundlich | $R^2$                        | 0,934 | 0,959  |
|                         | $n_F$                        | 2,597 | 2,214  |
|                         | $K_F$                        | 3,980 | 1,358  |
| Isotherme de R-D        | $R^2$                        | 0,995 | 0,991  |
|                         | $E$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )  | 7,91  | 4,662  |
|                         | $\beta$                      | 0,008 | 0,023  |
| Isotherme de Temkin     | $R^2$                        | 0,983 | 0,982  |
|                         | $K_T$ (L.mg <sup>-1</sup> )  | 1,907 | 1,016  |
|                         | $b_T$ (J.mol <sup>-1</sup> ) | 674,8 | 192,8  |
| Isotherme de Sips       | $R^2$                        | 0,725 | 0,958  |
|                         | $K_S$ (L.mg <sup>-1</sup> )  | 0,066 | 0,047  |
|                         | $1/n$                        | 1,297 | 1,038  |

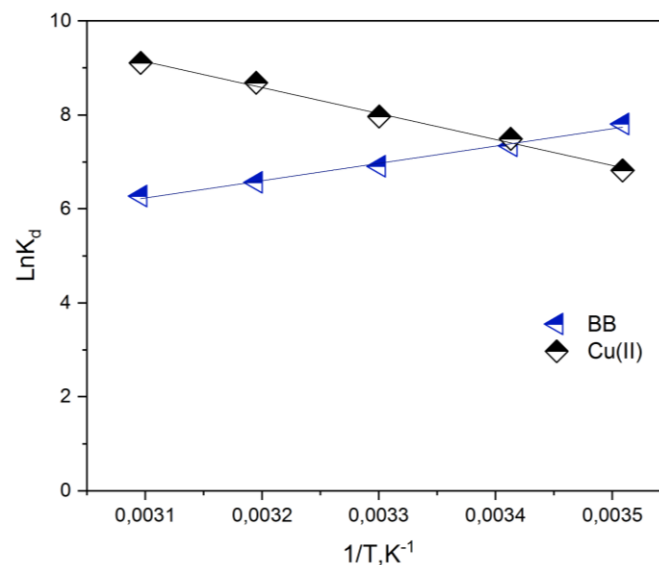
Sur la base des valeurs  $R^2$  (Tableau III.13) et de la comparaison des données obtenues par les cinq modèles ci-dessus, il a été conclu que le modèle de Langmuir a fourni la valeur  $R^2$  la plus élevée (0,999 et 0,999) pour le colorant BB et pour le métal Cu(II), respectivement, et que la



valeur de la capacité d'adsorption monocouche maximale ( $q_{max}$ ) du modèle de Langmuir est de 18,86  $mg.g^{-1}$  pour BB et de 53,47  $mg.g^{-1}$  pour Cu(II). Les valeurs  $R_L$  présentées dans le tableau III.13 sont également comprises entre 0 et 1 pour l'adsorption des deux polluants, ce qui fait que cette dernière est favorable. Ces résultats importants indiquent clairement que le modèle de Langmuir sélectionné comme le modèle le plus adapté pour expliquer l'adsorption de BB et de Cu(II) par le nanocomposite  $Fe_3O_4$ -Bt. Les modèles Freundlich et Temkin ont donné des valeurs  $R^2$  plus faibles, pour Freundlich de 0,934 et 0,959 et pour Temkin 0,983 et 0,982 pour le BB et le Cu(II) respectivement. Le modèle de Sips, isotherme à trois paramètres qui a donné une valeur  $R^2$  faible 0.725 et 0.958 pour le BB et le Cu(II) respectivement. Pour le modèle D-R, les valeurs E pour le colorant BB et le métal Cu(II) sur  $Fe_3O_4$ -Bt se sont avérées être  $< 8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , ce qui signifie que le processus d'adsorption est une adsorption physique.

### III.7. Etude thermodynamique

Comme il est mentionné précédemment, et en utilisant les résultats de l'effet de température sur l'adsorption de BB et de Cu(II), on peut déterminer les paramètres thermodynamiques : les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont obtenues à partir des pentes des graphes  $\ln(K_d) = f(1/T)$  et des valeurs de  $\Delta S^\circ$  à partir des ordonnées à l'origine (Figure III.51) de l'équation I.17. Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  sont déduites ensuite de la relation  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$



**Figure III.51 :** Evolution de l'équation thermodynamique de l'adsorption de BB et de Cu(II). ( $[C_o]_{BB,Cu(II)} = 50 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $m=0,01g$ ,  $V=5 \text{ mL}$ ,  $pH_{BB}=2,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300$ )

Les résultats des paramètres thermodynamiques ont été rapportés dans le tableau III.14.

**Tableau III.14** : Paramètres d'adsorption thermodynamique de BB et Cu(II) sur Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt.

|               | $\Delta H^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta S^\circ$ (J.K <sup>-1</sup> .mol <sup>-1</sup> ) | $\Delta G^\circ$ (KJ.mol <sup>-1</sup> ) |        |        |        |        |
|---------------|--|--|--|--------|--------|--------|--------|
|               |  |  | 283K                                     | 293K   | 303K   | 313K   | 323K   |
| <b>BB</b>     | -35,76                                   | -62,92   | -18,09                                   | -17,24 | -16,15 | -16,11 | -15,67 |
| <b>Cu(II)</b> | 45,95                                    | 218,40   | -16,16                                   | -18,25 | -20,07 | -22,60 | -24,46 |

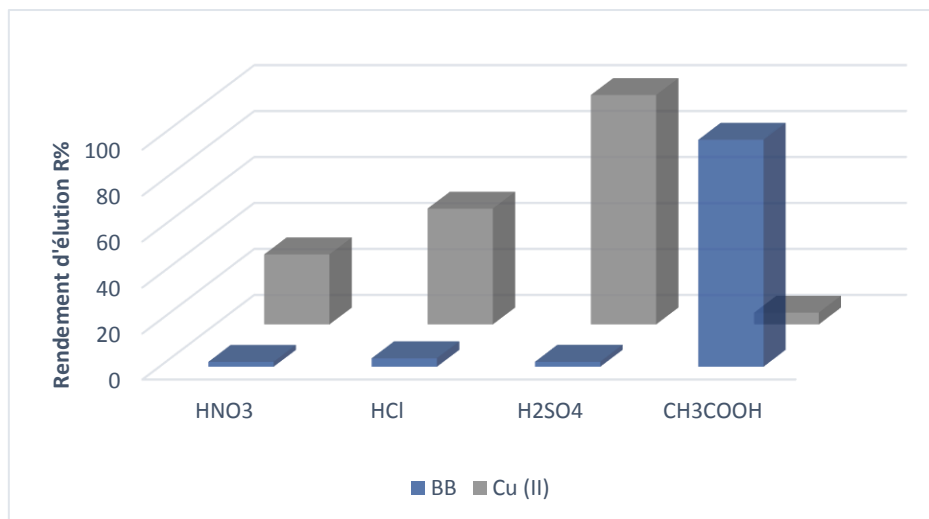
Les valeurs négatives du changement d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^\circ$  reflètent la faisabilité thermodynamique et la spontanéité de sorption du BB et de Cu(II). La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique le comportement endothermique de la réaction d'adsorption des ions Cu(II) et suggèrent qu'une grande quantité de chaleur est consommée pour transférer le métal Cu(II) de la phase aqueuse vers la phase solide. Par contre La valeur négative de  $\Delta H^\circ$  indique le comportement exothermique de la réaction d'adsorption des molécules BB. En revanche, les valeurs négatives de  $\Delta S^\circ$  pour le colorant BB révèlent la diminution du caractère aléatoire à l'interface sol-solution lors de la liaison du BB aux sites actifs du sorbant [199]. Cependant pour le métal on observe une valeur positive de  $\Delta S^\circ$ , Ceci est le résultat d'une redistribution d'énergie entre les ions Cu(II) et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt, et aussi ces résultats indique l'augmentation du désordre dans le milieu par la formation de complexes moins stables dans la phase solide (Bentonite magnétique) .

### III.8. Régénération de la bentonite magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt

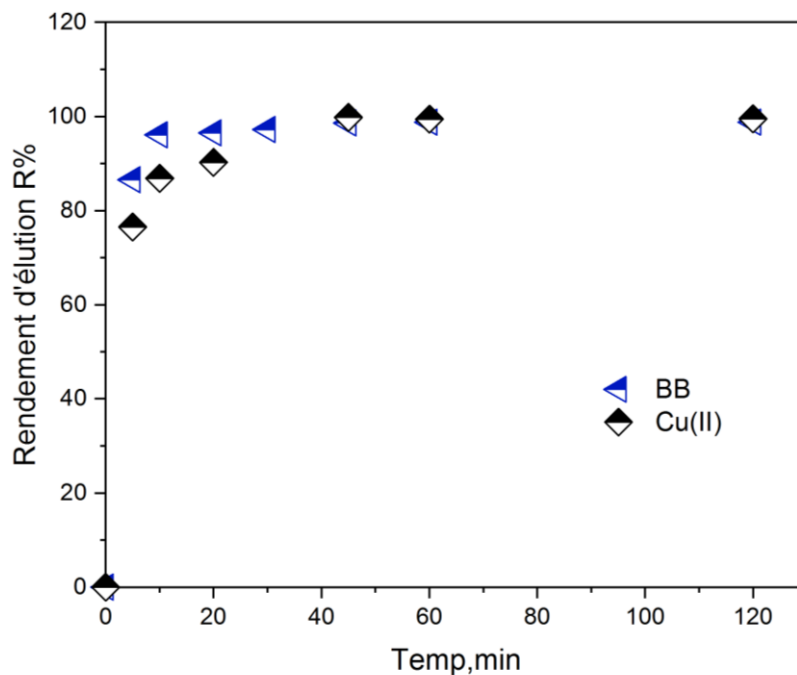
La bentonite magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt peut être régénérée pour être réutilisée une fois que notre adsorbant est saturé de BB et de l'ion cuivre Cu(II).La régénération peut être faite par les acides suivantes : CH<sub>3</sub>COOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HCl. Le rendement de désorption est calculé suivant la relation III.16 et les résultats sont illustrés dans la figure III.52.

La figure III.52 montre que les deux acides le CH<sub>3</sub>COOH et le H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (3 M) sont les meilleurs éluant de BB et des ions métalliques Cu(II) respectivement avec un pourcentage de récupération de 98,76% et 99,86% en une seule étape.

Pour optimiser cette étude de désorption, la cinétique de désorption est réalisée. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.53. L'équilibre de désorption a été atteint en 10 min pour le colorant BB et en 30 min pour le métal Cu(II).

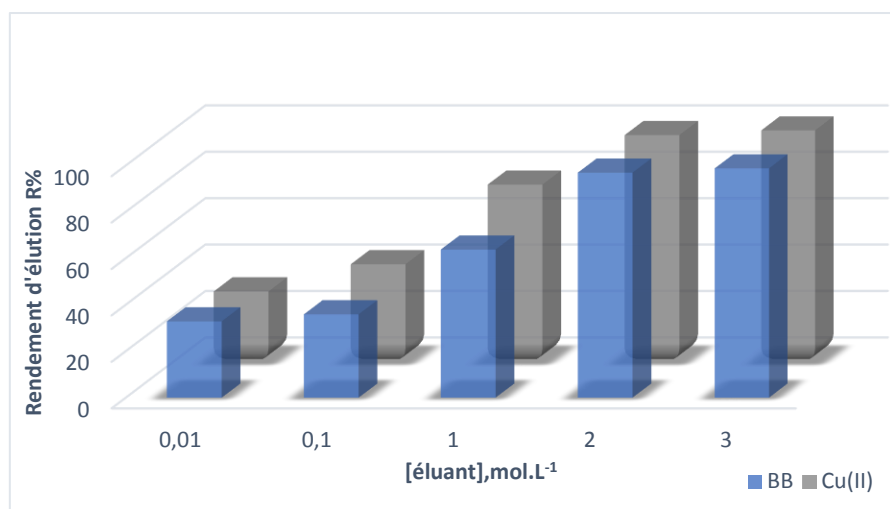


**Figure III.52 :** Effet de la nature de l'éluant sur le rendement d'éluion de  $Fe_3O_4$ -Bt. ( $[Acide]=3 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V_{Eluant}=5 \text{ mL}$ ,  $t_{élution}=120 \text{ mn}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ).



**Figure III.53 :** Effet de la cinétique d'éluion pour la récupération du BB et Cu (II). ( $[Acide]=3 \text{ mol/L}$ ,  $m=0,01\text{g}$ ,  $V_{Eluant}=5 \text{ mL}$ ,  $\Phi=300 \text{ tpm}$ ).

Par conséquent, l'effet de la concentration initiale d'acide acétique et d'acide sulfurique sur la désorption du BB et du Cu(II) respectivement a été étudié. Diverses solutions de  $CH_3COOH$  et  $H_2SO_4$  à différentes concentrations allant de  $0,01$  à  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  ont été préparées et mélangées chacune avec du  $Fe_3O_4$ -Bt chargé de BB et de Cu(II). La figure III.54 montre que  $3 \text{ mol.L}^{-1}$  d'acide acétique et d'acide sulfurique sont suffisants pour atteindre l'efficacité de désorption maximale en une seule étape.



**Figure III.54** : effet de la concentration de l'éluant sur la récupération du BB et Cu(II).  
( $m=0,01g$ ,  $V_{Eluant}=5 mL$ ,  $t_{élution BB}=10min$ ,  $t_{élution Cu(II)}=30min$ ,  $\Phi=300 tpm$ )

### III.9. Interaction proposée entre le colorant BB et Cu(II) et la Bentonite $Fe_3O_4$ -Bt

Différentes interactions potentielles pour l'adsorption des métaux et colorants ont été suggérées dans la littérature : attraction électrostatique, échange d'ions, liaison hydrogène, remplissage des pores et interaction  $n-\pi$  [185,200]. En général, le mécanisme d'adsorption dépend des propriétés physico-chimiques du couple adsorbant-adsorbé et de différents facteurs qui affectent le processus d'adsorption tels que le pH, la concentration en soluté, la dose d'adsorbant, la température, le temps de contact et la vitesse d'agitation.

De plus, en considérant les conditions d'extraction les plus favorables pour le colorant BB, le processus d'adsorption se produit à  $pH < pH_{pzc}$ , et dans ces conditions, la surface du nanocomposite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt est majoritairement chargée positivement, ce qui permet à des interactions électrostatiques avec les sites actifs présents à sa surface. Ce mécanisme peut se produire par (figure III.55) :

- Des interactions électrostatiques entre les groupes fonctionnels (S-OH) présents à la surface de la bentonite magnétique et les molécules de colorant BB.
- La formation de liaisons hydrogène entre les groupes amine et hydroxyle présents dans la structure chimique du colorant BB et les oxygènes des groupes OH de l'oxyde de fer  $Fe_3O_4$  à la surface de la bentonite.
- Liaison via les molécules d'eau, qui se lient à la fois avec les molécules de colorant et les groupes hydroxydes à la surface du nanocomposite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt.
- Interaction des liaisons H-Yoshida entre les groupes -OH et les cycles aromatiques du colorant BB.
- Interaction  $n-\pi$  (connue sous le nom d'interactions donneur-accepteur d'électrons  $n-\pi$ ).

Cependant, dans le cas du cuivre(II), les conditions optimales étaient à pH= 4,8 (supérieur au pH<sub>pcz</sub>), ce qui implique que la surface du nanocomposite magnétique est chargée négativement, entraînant une attraction électrostatique des ions de cuivre(II) avec les sites actifs sur la surface du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt. De plus, en raison du petit rayon ionique du cuivre, un échange ionique interne peut se produire dans les espaces intercalaires de la bentonite.

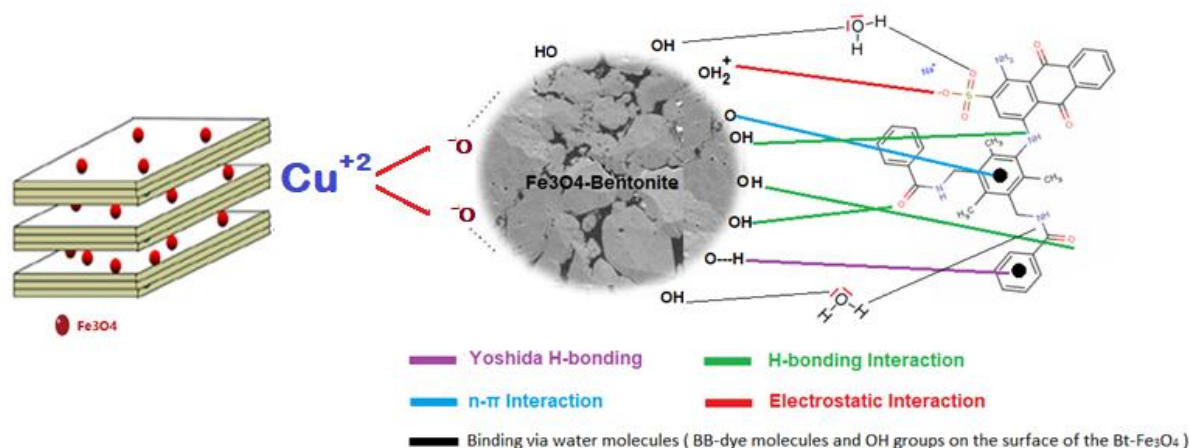


Figure III.55 : Mécanisme proposée d'interaction entre le BB et Cu(II) et Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt.

Tableau III.15 : Comparaison de la capacité de sorption de colorant BB et des ions de Cu (II) par certains matériaux sorbants

| Polluants           | Adsorbants                                   | Capacité maximale (mg.g <sup>-1</sup> ) | Références  |
|---------------------|--|---|-------------|
| Bleu de Bemacide BB | Noyaux de dattes                             | 9.12                                    | [104]       |
|                     | Charbon actif à base de noyaux d'olive       | 12.62                                   | [06]        |
|                     | <b>Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite</b> | 18.86                                   | Cette étude |
| Cu(II)              | Kaolinite, KGa-1b                            | 9.2                                     | [52]        |
|                     | Montmorillonite, SWy-2                       | 31.8                                    | [52]        |
|                     | Kaolinite activée à l'acide                  | 10.1                                    | [52]        |
|                     | Montmorillonite activée à l'acide            | 32.3                                    | [52]        |
|                     | Argile bentonite                             | 3.3                                     | [167]       |
|                     | Clinoptilolite                               | 3.1                                     | [167]       |
|                     | Na-clinoptilolit                             | 2.2                                     | [167]       |
|                     | Argile montmorillonite/kaolinite             | 4.7                                     | [167]       |

|  |       |             |
|--|-------|-------------|
| Composite argile montmorillonite/kaolinite-<br>$TiO_2$ | 16.4  | [167]       |
| Composite d'argile magnésite/bentonite                 | 1.3   | [167]       |
| <b><math>Fe_3O_4</math>-Bentonite</b>                  | 53.47 | Cette étude |

### Conclusion

L'adsorption du colorant BB et du métal Cu(II) ont été étudiées par un procédé en batch. Il a été observé que > 90% de l'élimination du colorant et du métal était obtenue en utilisant 0,01 g. L'effet initial du pH des solutions a révélé une capacité d'adsorption maximale pour BB à pH 2,5 et pour Cu(II) à pH 4,8, permettant une extraction totale des deux polluants. Les isothermes d'adsorption et les données cinétiques pour les deux polluants correspondent bien aux modèles cinétiques de Langmuir et de pseudo-second ordre, respectivement. Les paramètres thermodynamiques prouvent que le processus est spontané et exothermique pour le colorant le BB, ainsi que le processus est endothermique pour le Cu(II). Ainsi il a été observé que pour le colorant BB le rendement d'extraction est meilleur avec l'addition de NaCl dans la solution. D'autre part, pour le métal Cu(II) il a été remarqué que l'addition du sel  $Na_2S_2O_3$  a un effet positif important sur l'augmentation du rendement d'extraction de 80% à 99%.

# *C* **h**apitre **IV**

## *Adsorption par la Bentonite sodique Na-Bt*

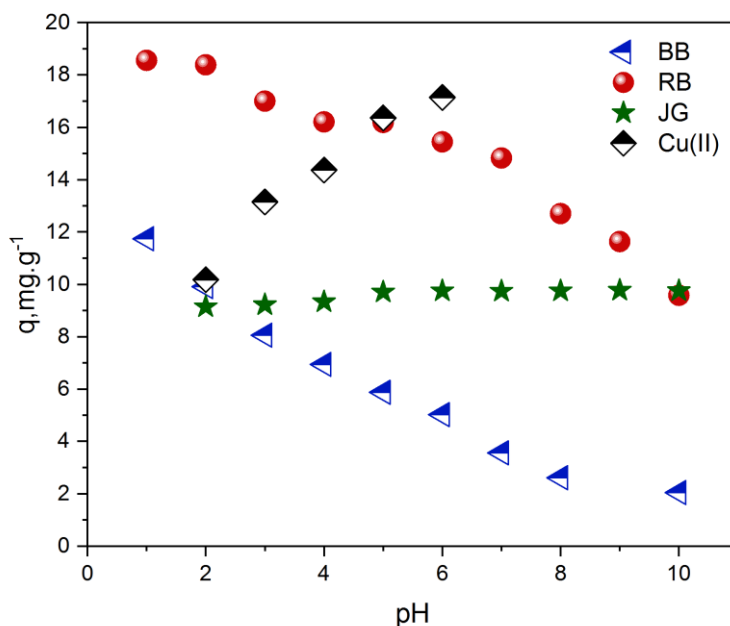
*Ce chapitre est consacré à une étude supplémentaire de l'extraction en batch de divers polluants tels que les colorants textiles : bleu de Bemacide BB, rouge de Bemacide RB, Janus Green JG et le métal Cu(II) en milieu aqueux en utilisant la bentonite sodique. Afin de déterminer les facteurs influençant le système, tels que le pH initial, la concentration, le temps de contact et la température. En vue d'identifier les facteurs influençant le système, tels que le pH initial, la concentration initiale de colorants ou de métaux, le temps de contact et la température, les expérimentations sont réalisées en mode batch.*

### IV.1. Extraction par la Bentonite sodique

Le procédé d'extraction liquide-solide utilisé pour cette étude est effectué par un mélange de  $V=5$  mL de la solution aqueuse contenant l'un des colorants textiles BB, RB, JG ou le métal Cu(II) avec une concentration connue, et une masse précise de Na-Bt, sous une forte agitation de 300 tpm. Les deux phases liquide et solide sont séparées par filtration/centrifugation, la phase solide est régénérée pour d'autres applications et la phase liquide est analysée par le spectromètre UV-Visible.

#### IV.1.1. Effet de pH initial de la solution

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, car il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de ces polluants à différents pH variait de 1 à 10. Les concentrations de BB, RB, JG et Cu(II) ont été maintenues constantes à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le pH des solutions a été ajusté à la valeur désirée par ajout des solutions diluées de HCl ou NaOH. La figure III.56 montre l'effet du pH sur l'adsorption des trois colorants BB, RB, JG et Cu(II) par le Na-Bt.



**Figure III.56 :** Influence du pH sur l'adsorption de RB, BB, JG et de Cu(II) par Na-Bt. ( $V=5\text{mL}$ ,  $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $\Phi = 300 \text{ tr/min}$ ,  $T=22\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

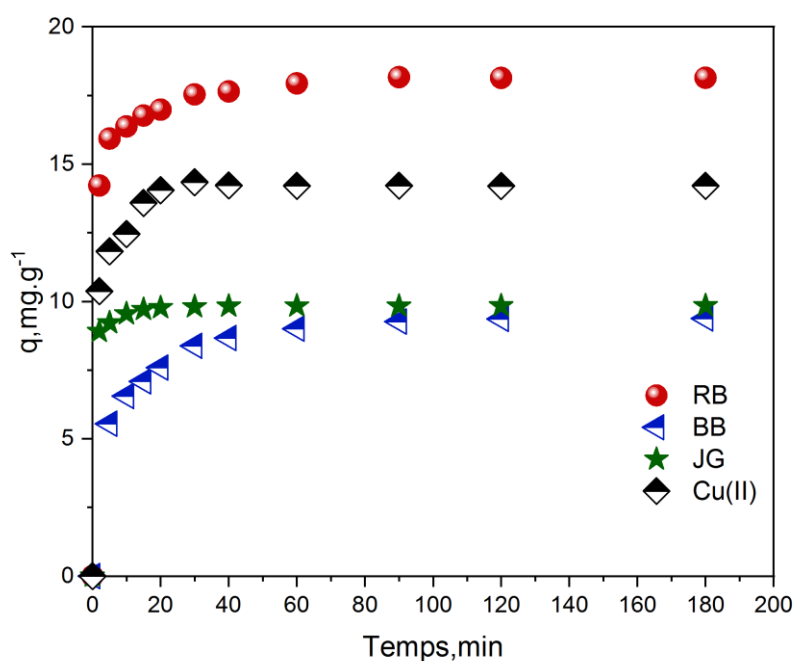
Il est clairement apparu que l'adsorption du BB et du RB dépendait du pH. La figure montre que la capacité d'adsorption des deux colorants BB et BR a diminué de  $11,74$  à  $2,04 \text{ mg.g}^{-1}$  et de  $18,55$  à  $9,58 \text{ mg.g}^{-1}$ , respectivement, avec l'augmentation du pH de la solution de 1 à 10.



Pour le colorant JG, une légère augmentation de la capacité d'adsorption de  $9,14$  à  $9,76 \text{ mg.g}^{-1}$  est observée lorsque le pH est augmenté de 1 à 10. D'autre part, pour le métal Cu(II), il a été trouvé que la capacité d'adsorption augmente de  $10,18$  à  $17,14$  avec l'augmentation du pH de la solution de 1 à 6. A  $\text{pH} > 6$ , les ions Cu(II) précipitent sous forme d'hydroxydes de  $\text{Cu(OH)}_2$ . Par conséquent, toutes les expériences ont été réalisées à un pH de 2,5 pour les deux colorants bleu de Bemacide BB, rouge de Bemacide, à un pH 5,5 pour le colorant Janus Green JG et à un pH initial de 4,8 pour le métal Cu(II).

#### IV.1.2. Effet du temps de contact

L'étude de l'adsorption par la bentonite sodique nécessite évidemment la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat. La cinétique du processus d'adsorption de BB, RB, JG, Cu(II) sur Na-Bt ont été étudiées en fonction du temps de contact et les résultats sont présentés dans la figure III.57.

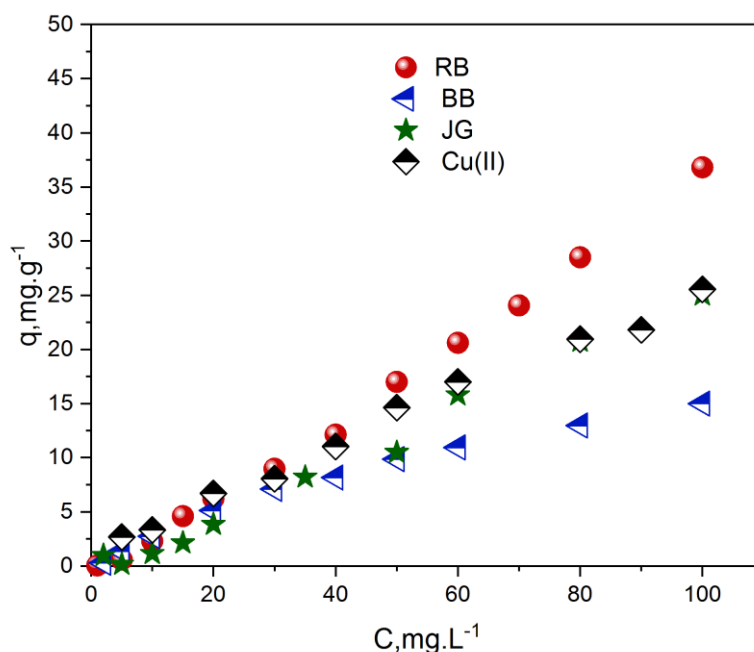


**Figure III.57 :** Cinétique d'adsorption de BB, RB, JG et Cu(II) par Na-Bt.  
 ( $m = 0,01 \text{ g}$ ,  $V = 5 \text{ ml}$ ,  $\text{pH}_{\text{BB, RB}} = 2,5$ ,  $\text{pH}_{\text{JG}} = 5,5$ ,  $\text{pH}_{\text{Cu(II)}} = 4,8$ ,  $\Phi = 300 \text{ tpm}$ ,  $T = 22 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

L'adsorption de tous les polluants par le Na-Bt a augmenté avec le temps de contact pour atteindre le temps d'équilibre qui est égal à 60 min pour les deux colorants le bleu de Bemacide et rouge de Bemacide et 30 min pour le colorant Janus Green et le métal respectivement. Les capacités de d'adsorption à l'équilibre de BB, RB, JG et Cu (II) par Na-Bt sont respectivement  $q_e = 9,26$  ;  $17,94$  ;  $9,80$  et  $14,33 \text{ mg.g}^{-1}$ .

### IV.1.3. Effet de la concentration initiale

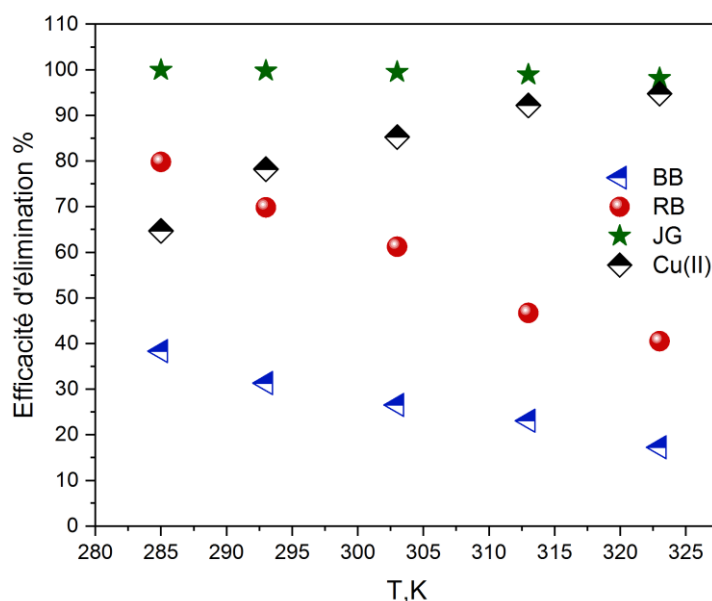
L'influence de la concentration initiale de BB, RB, JG, Cu(II) a été étudiée en variant les concentrations initiales de ces derniers en phase aqueuse de 5 à 100 mg.L<sup>-1</sup>. La figure III.58 montre la variation de la capacité de d'adsorption de ces polluants en fonction de la concentration initiale sur Na-Bt. Les quantités adsorbées de BB, RB, JG, Cu(II) ont également augmenté avec la concentration initiale, il a été observé que la capacité d'adsorption a augmenté significativement de 1,365 à 14,99 mg.g<sup>-1</sup>, de 0,586 à 36,81 mg.g<sup>-1</sup>, de 0,161 à 25,02 mg.g<sup>-1</sup> et de 2,678 à 25,54 mg.g<sup>-1</sup> pour BB, RB, JG et Cu(II) respectivement.



**Figure III.58 :** L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de concentrations initiale.  
( $m=0,01\text{g}$ ,  $V_{sol}=5\text{ mL}$ ,  $pH_{BB, BR}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4.8$ ,  $\Phi=300\text{ tpm}$ ,  $T=22\pm 1$ )

### IV.1.4. Effet de la température

Cette étude a été menée pour évaluer l'effet de la température de 285 à 313 K sur la sorption de différents polluants en milieu aqueux par le Na-Bt. La figure III.59 montre l'évolution de l'efficacité d'extraction de BB, RB, JG et Cu(II) en fonction de la température.



**Figure III.59** : Effet de la température sur le rendement d'extraction (BB, RB, JG et Cu(II)).  
 ( $m=0,01g$ ,  $V_{sol}=5 mL$ ,  $pH_{BB,BR}=2,5$ ,  $pH_{JG}=5,5$ ,  $pH_{Cu(II)}=4,8$ ,  $\Phi=300 tpm$ ).

On remarque qu'une augmentation de la température de 285 à 323 entraîne une diminution progressive de l'efficacité d'élimination des deux colorants BB et RB respectivement, en revanche on voit une légère diminution de 99,92 à 97,85% pour le colorant JG. Par contre pour le métal Cu(II) l'augmentation de la température favorise une augmentation de l'efficacité d'élimination de 64,66 à 94,76%.

### Conclusion

Nous tenons à préciser que cette étude de l'extraction de ces polluants (BB, RB, JG et Cu(II)) au moyen de la bentonite sodique a été réalisée dans le but de connaître le potentiel de ce matériau vis-à-vis de ces polluants. Cependant, suite aux résultats très prometteurs obtenus avec la bentonite magnétique par rapport à la bentonite sodique, nous avons entrepris par la suite pour une modélisation par plan d'expériences de l'extraction d'un colorant anthraquinonique (bleu de Bemacide BB) d'un mélange colorant/métal (cuivre).

# C

## hapitre V

### Modélisation de la sorption de colorant BB d'un mélange binaire (BB/Cu(II)) par un plan composite centre.

*Ce travail fait l'objet d'une publication internationale classe « A » (Taylor & Francis) :*

“Central composite design optimization study of the sorption of Bemacid blue Anthraquinone dye by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-bentonite from a cupric medium” (**Annexe 2**)

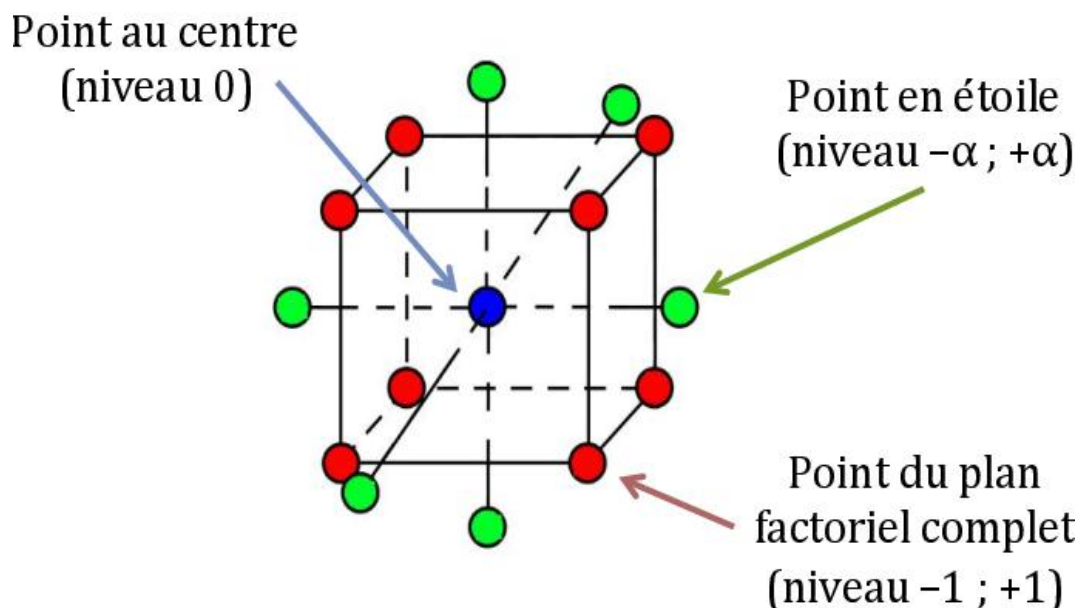
I. Lacene Necer, K. Oukebdane, M. A. Didi

International Journal of Environmental Analytical Chemistry (IJEAC) volume 104, page (2024)

<https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2054709>

### V.1. Introduction

Ce chapitre porte sur l'étude de la sorption d'un mélange binaire (colorant/métal) (BB/Cu(II)) par un le nanocomposite magnétique ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ ) en utilisant la méthode du plan d'expériences. La méthode de surface de réponse (Response surface methodology : RSM), qui est un hybride de méthodes mathématiques et statistiques, est très utile dans l'étude de systèmes complexes pour concevoir des expériences et prédire les paramètres influents et expliquer les interactions possibles entre eux. L'application de la RSM, en tant qu'approche expérimentale et en tant que méthode d'optimisation multi-variée, réduit le coût des expériences et le temps d'expérimentation et présente plus d'informations sur l'ensemble du processus [201,202]. Récemment, de nombreuses conceptions statistiques de méthodes d'expériences ont été adoptées dans différents domaines de la chimie pour optimiser les paramètres du procédé [201-203]. Parmi eux les plans composites centraux (en anglais : Central composite design CCD) qui sont un bon complément des plans factoriels classiques, de par leurs propriétés statistiques, mais aussi parce qu'ils sont meilleurs pour certaines applications. Ils permettent l'étude d'un modèle quadratique, dans la plupart des cas des phénomènes non linéaires. Ainsi, tous les facteurs dont nous voulons évaluer l'influence quadratique présenteront 5 niveaux [204]. Les plans composites centraux sont constitués de trois parties, ce qui permet une approche séquentielle (figure III.60).



**Figure III.60** : Schéma de plan d'expérience composite centré.

- Les points centraux (PC) du domaine expérimental de coordonnées (0). Ces points permettent, par leur répétition, d'estimer la variance du système étudié.

- Les points factoriels (PF) des coordonnées (-1 ; +1),
- Les points axiaux (- $\alpha$ , + $\alpha$ ) utilisés pour obtenir les termes quadratiques,

Un plan composite centré de Box-Wilson, couramment appelé Plan Composite Centré, contient un plan factoriel incorporé avec des points centraux augmentés d'un groupe de points en étoile ( $\pm \alpha$ ) permettant d'estimer la courbure de la réponse analytique. Si la distance entre le centre de l'espace du plan et un point factoriel est de  $\pm 1$  unité pour chaque facteur, la distance entre le centre de l'espace de calcul et un point en étoile est  $|\alpha| > 1$ . Pour maintenir la fiabilité et la rotabilité du système, la valeur de  $\alpha$  dépend du nombre d'essais expérimentaux dans la partie factorielle du plan composite centré, suivant l'équation III.17 :

$$\alpha = (2^K)^{\frac{1}{4}} \dots \dots \dots \text{(III.17)}$$

## V.2. Facteurs et domaine d'étude

L'intérêt majeur d'un chercheur c'est l'obtention d'un rendement d'extraction optimal, pour cela nous avons étudié précédemment l'influence de plusieurs facteurs susceptibles d'améliorer le rendement d'extraction. Par conséquent, et après quelques tests préliminaires, les paramètres qui semblent être dominants pour la modélisation avec un plan composite centré à deux niveaux sont :

- ✓ Le temps de contact ( $t$ ) ( $X_1$ ).
- ✓ Le pH initial (pH) ( $X_2$ ).
- ✓ La teneur en cuivre (%Cu) ( $X_3$ ).
- ✓ La nature des contre-ions ( $N_{Cu}$ ) ( $X_4$ ).

Les paramètres étudiés étant ainsi définis, il nous a fallu de fixer les limites du domaine expérimental, compte tenu des essais préliminaires, notre choix s'est porté sur le domaine expérimental consigné dans le tableau suivant :

**Tableau III.16** : Domaine expérimental et niveaux de variables.

| Facteurs                               | Variable réduite | Niveaux         |                              |                               |
|--|------------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|
|  |                  | -1              | 0                            | 1                             |
| Temps de contact ( $t$ ) (min)         | $X_1$            | 10              | 15                           | 20                            |
| pH initial (pH)                        | $X_2$            | 2               | 3                            | 4                             |
| La teneur en cuivre (%Cu)              | $X_3$            | 7               | 13                           | 19                            |
| La nature des contre-ions ( $N_{Cu}$ ) | $X_4$            | cl <sup>-</sup> | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |

La méthode des surfaces de réponse comporte trois étapes : la construction du plan d'expérience, la modélisation de la réponse et les représentations graphiques.

### V.3. Analyse statistique

La conception du plan CCD a été utilisée dans le but de modéliser et d'évaluer les effets prédominants et les effets d'interaction [205-210]. Le pourcentage d'élimination du colorant BB (R%) a été considéré comme la réponse analytique de notre modèle. Une bonne approximation de cette relation peut être obtenue par un polynôme du second degré qui permet de décrire les phénomènes étudiés. Ce modèle comprend des effets linéaires, des effets d'interaction et des effets quadratiques des facteurs. L'équation suivante en tant qu'empirique a été appliquée pour ajuster la réponse par rapport aux variables indépendantes :

$$Y(\%) = a_0 + \sum_1^4 a_i X_i + \sum_{i=1, j=2}^{i=3, j=4} a_{ij} X_i X_j + \sum_{i=1, j=2, k=3}^{i=2, j=3, k=4} a_{ijk} X_i X_j X_k + a_{1234} X_1 X_2 X_3 X_4 \dots \dots \dots \text{(III. 18)}$$

Avec :

Y : réponse prédite (élimination de colorant %).

$X_i, X_j, X_k, X_l$  : variables codées.

$a_0$  : la moyenne globale.

$a_i, a_j, a_k, a_l$  : coefficients linéaires correspondant aux principales interactions.

$a_{ii}, a_{jj}, a_{kk}, a_{ll}$  : coefficients quadratiques correspondant aux principales interactions.

$a_{ij}, a_{ijk}, a_{ijkl}, \dots$  : coefficients d'interaction.

Pour le modèle composite centré CCD à 4 facteurs ( $k=4$ ), la valeur de  $\alpha$  utilisée dans le calcul des points axiaux a été prise égale à 2 [205-207,210]. Ce type de plan nécessite 31 expériences exécutées de façon aléatoire, dont :

- 16 factorielles (-1, +1).
- 8 axiales (point en étoile) (- $\alpha$ , + $\alpha$ ).
- 7 points centrales (niveau 0).

De plus, il est essentiel de noter que toutes les expériences de cette conception ont été réalisées à température ambiante.

#### V.3.1. Matrice d'expériences/plan d'expérimentation

Les expériences de plan composite centré sont conçues et déterminées par le logiciel Design-Expert 11 (version gratuite). La conception expérimentale de la matrice appliquée a été présentée dans le tableau III.16. Avec la réponse expérimentale de l'adsorption du colorant bleu Bemacide à partir d'un mélange (BB/cuivre).

**Tableau III.17** : Matrice de conception de plan et résultats d'expériences.

| N°           | Niveau des facteurs |    |    |    | Réponse<br>Rendement (%)                     |
|--------------|---------------------|----|----|----|--|
|              | X1                  | X2 | X3 | X4 |  |
| 01           | 1                   | 1  | 1  | -1 | 70,86  |
| 02           | 1                   | -1 | -1 | -1 | 90,56  |
| 03           | -1                  | -1 | 1  | -1 | 67,56  |
| 04           | 1                   | -1 | 1  | 1  | 69,85  |
| 05           | 1                   | 1  | -1 | -1 | 76,95  |
| 06           | -1                  | -1 | -1 | -1 | 75,89  |
| 07           | -1                  | -1 | -1 | 1  | 69,87  |
| 08           | -1                  | 1  | -1 | 1  | 60,34  |
| 09           | 1                   | 1  | -1 | 1  | 68,03  |
| 10           | -1                  | 1  | 1  | 1  | 49,74  |
| 11           | -1                  | 1  | 1  | -1 | 60,56  |
| 12           | -1                  | 1  | -1 | -1 | 69,47  |
| 13           | -1                  | -1 | 1  | 1  | 64,11  |
| 14           | 1                   | -1 | 1  | -1 | 81,98  |
| 15           | 1                   | -1 | -1 | 1  | 75,15  |
| 16           | 1                   | 1  | 1  | 1  | 62,87  |
| 17           | 0                   | -2 | 0  | 0  | 81,23  |
| 18           | -2                  | 0  | 0  | 0  | 58,23  |
| 19           | 0                   | 0  | -2 | 0  | 78,23  |
| 20           | 2                   | 0  | 0  | 0  | 76,18  |
| 21           | 0                   | 2  | 0  | 0  | 62,95  |
| 22           | 0                   | 0  | 2  | 0  | 64,47  |
| 23           | 0                   | 0  | 0  | 2  | 60,64  |
| 24           | 0                   | 0  | 0  | -2 | 75,84  |
| <b>25-31</b> | 0                   | 0  | 0  | 0  | 66,57-67,15 68,54-65,98<br>66,84-68,56-67,06 |

### V.3.2. Analyse de la variance (ANOVA)

L'analyse de la variance permet d'évaluer l'influence des différents facteurs ainsi que leurs éventuelles interactions et de vérifier la validité du modèle mathématique. C'est un outil indispensable vu la qualité statistique qu'elle permet d'atteindre.

#### V.3.2.1. Facteurs et significations

L'apparition d'un seul facteur dans un terme signifiait que c'est un effet du facteur principal, deux facteurs impliquent un effet d'interaction de deux facteurs et un terme d'apparence facteur du second ordre indique l'effet quadratique. Le tableau III.17 présente les résultats de l'analyse de la variance (ANOVA) du modèle quadratique qui permettent le test de la robustesse et la fiabilité du modèle et l'examen de son adéquation.



**Tableau III.18** : Rapport d'analyse ANOVA du modèle quadratique de réponse de surface pour l'élimination de BB

| Source  | df | SC      | CM     | F-value | P-value  | Signification |
|---|----|---------|--------|---------|----------|---------------|
| <b>Modèle</b>   | 19 | 1960,94 | 103,21 | 105,49  | < 0.0001 | Significant   |
| X <sub>1</sub> -Time  | 1  | 547,31  | 547,31 | 559,43  | < 0.0001 | Significant   |
| X <sub>2</sub> -pH  | 1  | 529,31  | 529,31 | 541,04  | < 0.0001 | Significant   |
| X <sub>3</sub> -%Cu   | 1  | 309,96  | 309,96 | 316,82  | < 0.0001 | Significant   |
| X <sub>4</sub> -Anion                                       | 1  | 453,01  | 453,01 | 463,04  | < 0.0001 | Significant   |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>                               | 1  | 0,1425  | 0,1425 | 0,1457  | 0,7100   | Insignificant |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>                               | 1  | 4,48    | 4,48   | 4,58    | 0,0555   | Insignificant |
| X <sub>1</sub> X <sub>4</sub>                               | 1  | 14,12   | 14,12  | 14,43   | 0,0029   | Significant   |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>                               | 1  | 0,4865  | 0,4865 | 0,4973  | 0,4954   | Insignificant |
| X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>                               | 1  | 0,0014  | 0,0014 | 0,0014  | 0,9704   | Insignificant |
| X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>                               | 1  | 1,62    | 1,62   | 1,66    | 0,2247   | Insignificant |
| X <sub>1</sub> <sup>2</sup>                                 | 1  | 0,0219  | 0,0219 | 0,0224  | 0,8837   | Insignificant |
| X <sub>2</sub> <sup>2</sup>                                 | 1  | 40,74   | 40,74  | 41,64   | < 0.0001 | Significant   |
| X <sub>3</sub> <sup>2</sup>                                 | 1  | 29,09   | 29,09  | 29,73   | 0,0002   | Significant   |
| X <sub>4</sub> <sup>2</sup>                                 | 1  | 1,53    | 1,53   | 1,56    | 0,2375   | Insignificant |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>                | 1  | 4,05    | 4,05   | 4,14    | 0,0667   | Insignificant |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>4</sub>                | 1  | 27,85   | 27,85  | 28,47   | 0,0002   | Significant   |
| X <sub>1</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>                | 1  | 0,6931  | 0,6931 | 0,7084  | 0,4179   | Insignificant |
| X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub>                | 1  | 2,73    | 2,73   | 2,79    | 0,1230   | Insignificant |
| X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> X <sub>3</sub> X <sub>4</sub> | 1  | 0,2280  | 0,2280 | 0,2331  | 0,6387   | Insignificant |
| <b>Résiduel</b>   | 11 | 10,76   | 0,9783 |         |          |               |
| <b>Lack of fit</b>  | 5  | 5,09    | 1,02   | 1,08    | 0,4561   | Insignificant |
| <b>Erreur pure</b>  | 6  | 5,67    | 0,9449 |         |          |               |
| <b>Cor Total</b>  | 30 | 1971,70 |        |         |          |               |

**SC** : (Somme des carrés) : le carré d'écart par rapport au moyen.

**CM** : (Carré moyen) : la somme des carrés du modèle divisée par les degrés de liberté du modèle.

**DF** : Degrés de liberté pour le modèle.

**F-value** : Valeur de Fisher

**P-value** (Prob>F) : Valeur probable suivant le teste de Fisher

**lack-of-fit**: Erreur due au modèle

**Cor Total** : Somme totale des carrés corrigée

**Pure Error** : Erreur due à l'expérimentateur

La signification du modèle, de chaque facteur et des interactions est vérifiée à l'aide d'un test de Fisher F. Plus la valeur F est grande plus la probabilité «Prob>F» est petite, les plus significatifs sont le modèle correspondant et les coefficients principaux. Si la valeur de «Prob>F» est inférieure à 0,05, alors le modèle est significatif à un intervalle de confiance de 95 %.

Les chances que le lack-of-fit soit dû au bruit expérimental doivent être supérieures à 10%. Le lack-of-fit doit être non significatif pour qu'il n'y ait pas de manque d'adéquation au modèle.

L'analyse des résultats fournie par le logiciel indique deux coefficients : le coefficient de corrélation ajusté ( $R^2_{adj}$ ), et le coefficient de corrélation prédictif ( $R^2_{pred}$ ). Pour que la modélisation soit valide, et pour s'assurer ainsi du pouvoir descriptif du modèle, il faut avoir un  $R^2_{adj} > 0,85$ , et  $R^2_{adj} - R^2_{pred} \leq 0,20$ .

### V.3.2.2. Modèle mathématique

Le modèle polynomial quadratique à 4 facteurs à deux niveaux a été présenté comme suit :

$$Y_{BB} (\%) = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_4 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{14}X_1X_4 + a_{23}X_2X_3 + a_{24}X_2X_4 + a_{34}X_3X_4 + a_{123}X_1X_2X_3 + a_{124}X_1X_2X_4 + a_{234}X_2X_3X_4 + a_{1234}X_1X_2X_3X_4 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2 + a_{44}X_4^2 \dots \dots \dots \text{(III.19)}$$

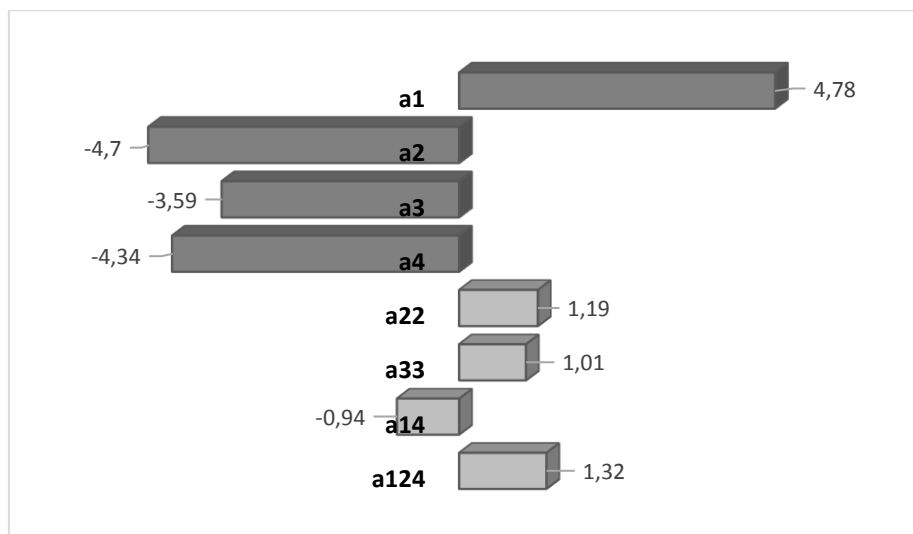
Les calculs statistiques du modèle ont été justifiés par les valeurs de trois indicateurs : la valeur haute de Fisher ( $F= 105,49$ ), la probabilité P ( $P \leq 0,001$ ) (Il y a seulement une chance de 0,01% pour que le modèle puisse se produire à cause du bruit) et le coefficient de détermination  $R^2 = 0,9945$  (proche de 1), indiquant que le modèle proposé est significatif pour l'élimination du colorant bleu de bemacide (BB). La valeur F du manque d'ajustement (lack-of-fit) de 1,08 avec un un ( $p\text{-value} = 0,456$  implique que le lack-of-fit n'est pas significatif par rapport à l'erreur pure (d'où la fiabilité et la adéquation du modèle).

A partir de la matrice expérimentale, le modèle mathématique généré par CCD a été résumé comme une équation polynomiale :

$$Y_{BB} (\%) = 67,24 + 4,78 X_1 - 4,70 X_2 - 3,59 X_3 - 4,34 X_4 - 0,09 X_1X_2 + 0,53 X_1X_3 - 0,94 X_1X_4 - 0,17 X_2X_3 + 0,01 X_2X_4 + 0,32 X_3X_4 + 0,50 X_1X_2X_3 + 1,32 X_1X_2X_4 + 0,21 X_1X_3X_4 - 0,41 X_2X_3X_4 + 0,12 X_1X_2X_3X_4 - 0,03 X_1^2 + 1,19 X_2^2 + 1,01 X_3^2 + 0,23 X_4^2 \dots \dots \dots \text{(III.20)}$$

#### V.4. Influence des différents paramètres sur l'adsorption du BB

D'après le tableau III.17, l'étude statistique du modèle quadratique a révélé que les effets linéaires ( $X_1$ ,  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$ ) et quadratiques du pH ( $X_2^2$ ) et la teneur en cuivre (%Cu) ( $X_3^2$ ) sur le rendement étaient tous significatifs au niveau de confiance de 95%. Également pour les effets d'interaction, un seul effet avec la double interaction  $X_1X_4$  (temps et nature des contre-ions) et une triple interaction  $X_1X_2X_4$  (temps, pH et nature des contre-ions) étaient significatifs dans la même gamme de confiance dans ce modèle. Cependant, aucun effet quadripolaire ( $X_1X_2X_3X_4$ ) des paramètres étudiés n'a été significatif. Les valeurs des coefficients du modèle représentées dans la figure III.61 et le tableau III.18 pour décrire les effets individuels des paramètres, et leurs éventuelles interactions :



**Figure III.61** : Présentation graphique des principaux effets des paramètres sur l'efficacité d'élimination du colorant BB.

**Tableau III.19** : Valeurs des coefficients calculés (unités codées).

| Variable    | Coefficient | Valeur |
|-------------|-------------|--------|
| $X_0$       | $a_0$       | 67,24  |
| $X_1$       | $a_1$       | 4,78   |
| $X_2$       | $a_2$       | -4,7   |
| $X_3$       | $a_3$       | -3,59  |
| $X_4$       | $a_4$       | -4,34  |
| $X_2^2$     | $a_2^2$     | 1,19   |
| $X_3^2$     | $a_3^2$     | 1,01   |
| $X_1X_4$    | $a_1a_4$    | -0,94  |
| $X_1X_2X_4$ | $a_1a_2a_4$ | 1,32   |

En outre, les termes linéaires se sont avérés avoir un impact très significatif sur la performance de l'élimination des colorants BB en raison de la P-valeur plus faible ( $<0,0001$ ). L'ordre de l'effet

significatif sur le rendement peut être représenté par  $X_1 > X_2 > X_4 > X_3$  respectivement. De la même manière, l'effet quadratique du pH  $X_2^2$  ( $P < 0,0001$ ) était plus dominant que la teneur en cuivre  $X_3^2$  (0,0002), tandis que l'effet quadratique du temps de contact ( $X_1^2$ ) et de la nature des contre-ions ( $X_4^2$ ) s'est avéré insignifiant car leur les p-values (0,8837) et p-value (0,2375) étaient supérieures à 0,05. En revanche, les effets synergiques et antagonistes des termes étaient définis par le signe positif ou négatif des termes [210,211]. Il est important de préciser qu'un coefficient avec un signe (+) signifie que le facteur a un effet synergétique, c'est-à-dire que la valeur maximale du facteur entraîne une réponse plus élevée qu'avec la valeur minimale. Par contre, un signe (-) met en évidence un effet antagoniste du facteur [19].

D'après tous ces résultats, il a été observé que l'élimination du colorant BB par la bentonite magnétique augmentait significativement avec le temps de contact ( $X_1$ ) et diminuait avec le pH initial ( $X_2$ ) et le pourcentage de cuivre présent dans les milieux aqueux ( $X_3$ ). L'effet de la nature des contre-ions ( $X_4$ ) sur l'efficacité d'adsorption a été obtenu dans l'ordre suivant :  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  respectivement. En conclusion, le signe négatif des coefficients du terme linéaire  $X_2$ ,  $X_3$  et  $X_4$ , les termes interactifs  $X_1X_4$  affectent de manière antagoniste l'adsorption du colorant bleu de Bemacide. En revanche, les autres termes ( $X_1$ ,  $X_2^2$ ,  $X_3^2$  et  $X_1X_2X_4$ ) du modèle représentent un effet synergique, tandis que les autres interactions ont présenté un effet négligeable.

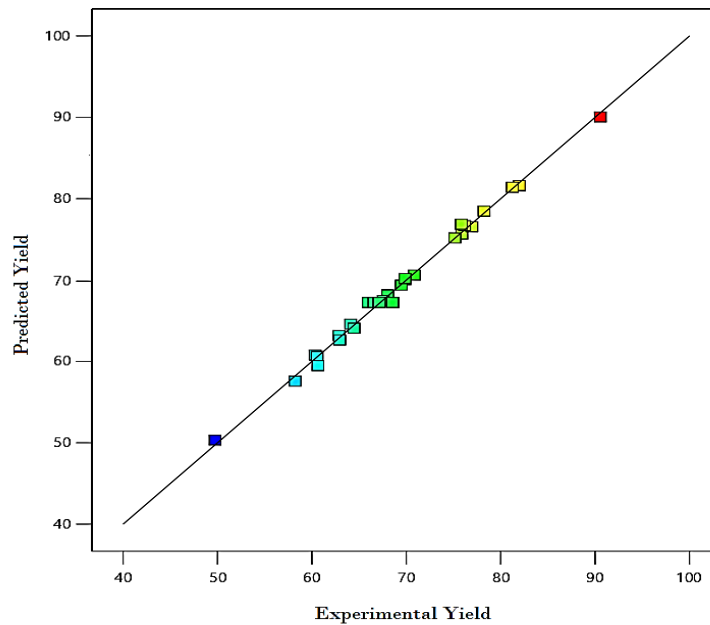
Dans cette recherche, l'analyse de Pareto a été appliquée pour identifier les facteurs qui ont le plus grand effet cumulatif sur le système, et ainsi éliminer les facteurs les moins significatifs [212]. Cela permet de se concentrer sur les facteurs importants impliqués dans le processus de sorption. L'analyse a été effectuée dans la présente étude pour vérifier l'effet en pourcentage (%) de chaque facteur. Les résultats suggèrent que les variables temps de contact (28%), pH initial (27%), nature du contre-ion cuivre (23%) et à un pourcentage moindre de cuivre (15%) présent en solution aqueuse. Ces résultats sont en accord avec l'analyse ANOVA.

Après avoir éliminé les coefficients non significatifs, l'équation devient la suivante :

$$Y_{\text{BB}} (\%) = 67,24 + 4,78 X_1 - 4,70 X_2 - 3,59 X_3 - 4,34 X_4 - 0,94 X_1X_4 + 1,32 X_1X_2X_4 + 1,19 X_2^2 + 1,01 X_3^2 \dots \dots \dots \text{(III.21)}$$

### V.5. Régression de la surface de réponse

La figure III.62 montrait un diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances réelles, a fourni la preuve de la validité de la correspondance entre les valeurs expérimentales et calculées ; indiquant la cohérence du modèle.



**Figure III.62 :** Diagramme de dispersion des performances prévues par rapport aux performances réelles.

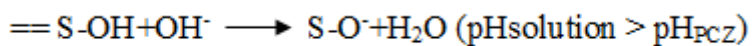
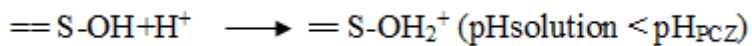
#### V.6. Fiabilité, confiance et adéquation du modèle

L'ANOVA (analyse de variance) a été utilisée pour les analyses statistiques et graphiques des données. La signification statistique a été vérifiée par le test F. La précision du modèle polynomial ajusté a été évaluée par le coefficient  $R^2$  [210,211]. En outre tous les termes significatifs du modèle évalués par la valeur de probabilité (P-value) ( $<0,05$ ) se sont révélés significatifs dans l'intervalle de confiance à 95%, ce qui suggère que le modèle est significatif et peut expliquer de manière appropriée la relation entre la réponse et les variables indépendantes. De plus, les valeurs très satisfaisantes du  $R^2$  prédit (0,9068) et du  $R^2$  ajusté (0,9851) illustrent la grande précision du modèle. La différence entre  $R^2_{\text{prévu}}$  et  $R^2_{\text{ajusté}}$  doit être toujours dans l'intervalle de 0 à 0,200 pour un modèle adéquat. Dans notre cas la différence entre les deux est de 0,08, ce qui indique que le modèle appliqué est adéquat pour la prédiction et l'optimisation du processus d'adsorption de colorant bleu de Bemacide.

#### V.7. Modélisation de la conception expérimentale

Par conséquent, les effets de ces quatre paramètres et leurs interactions ont également été présentés graphiquement. L'influence des interactions d'ordre 2 sont présentés sous forme de chiffres sur les courbes de contour (2D), et des courbes tridimensionnelles (3D), offrant des informations sur l'adsorption de colorant BB. Il a été constaté clairement que l'efficacité d'élimination du colorant BB était fortement influencé par le temps de contact, le pH, la teneur en métal (%Cu) et la nature de l'anion métallique.

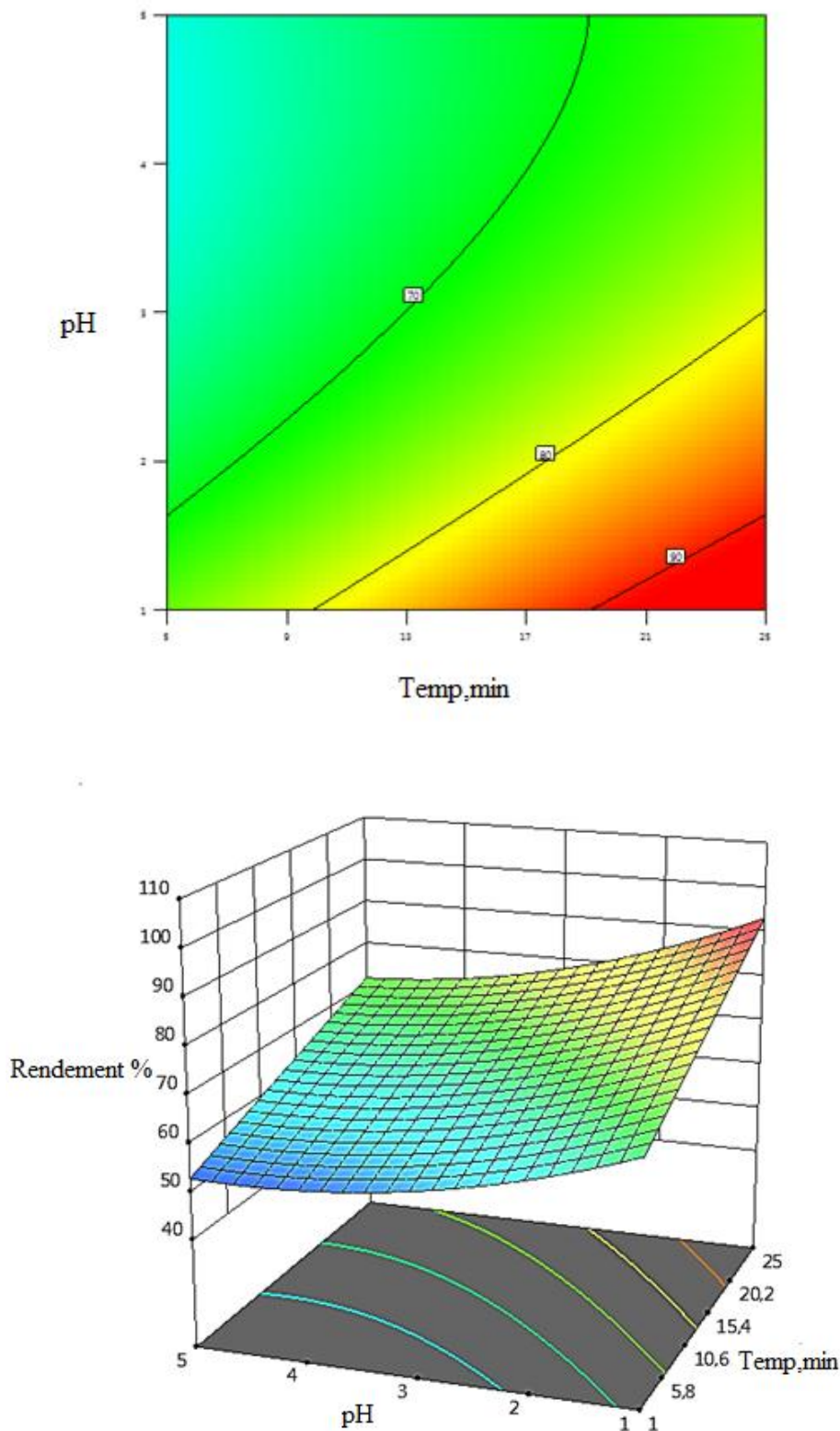
**A-** Le pH est un facteur qui contrôle l'interaction électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbé, d'après les figures (III.63 et III.65) on peut constater que les rendements atteignant un maximum dans un milieu acide signifient que les molécules de colorant BB sont préférentiellement adsorbées par le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt via une forte interaction électrostatique. Le coefficient du terme linéaire X<sub>2</sub> (a<sub>2</sub> = -4,70) indique que le pH a un effet antagoniste sur les performances d'adsorption du colorant BB par la bentonite magnétique. Par conséquent, l'augmentation du pH a entraîné une diminution de la réponse (% d'élimination) (figure III.65). Afin de comprendre l'effet du pH sur le processus d'adsorption, le point de charge nulle (pH<sub>PCZ</sub>) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt a été déterminé 4,5. La protonation et la déprotonation des groupes fonctionnels sont présentées comme suit :



Ceci indique que la présence de nanoparticules à la surface de la bentonite ne modifie pas ses propriétés de charge mais plutôt sa morphologie de surface. L'adsorption des cations est favorisée à pH > pH<sub>pcz</sub>, tandis que l'adsorption des anions est favorisée à pH < pH<sub>pcz</sub>. Aux faibles valeurs de pH (pH < pH<sub>pcz</sub>), le nombre de sites d'adsorption chargés positivement a augmenté, ce qui a favorisé l'adsorption du colorant BB anionique chargé négativement (présence de groupe -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) avec des propriétés attractives élevées [213]. L'augmentation des valeurs de pH a conduit à la déprotonation des sites acides à la surface de l'argile, qui sont devenus chargés négativement, présentant des propriétés de répulsion électrostatique. Des études similaires ont été réalisées sur d'autres colorants et adsorbants [173,214].

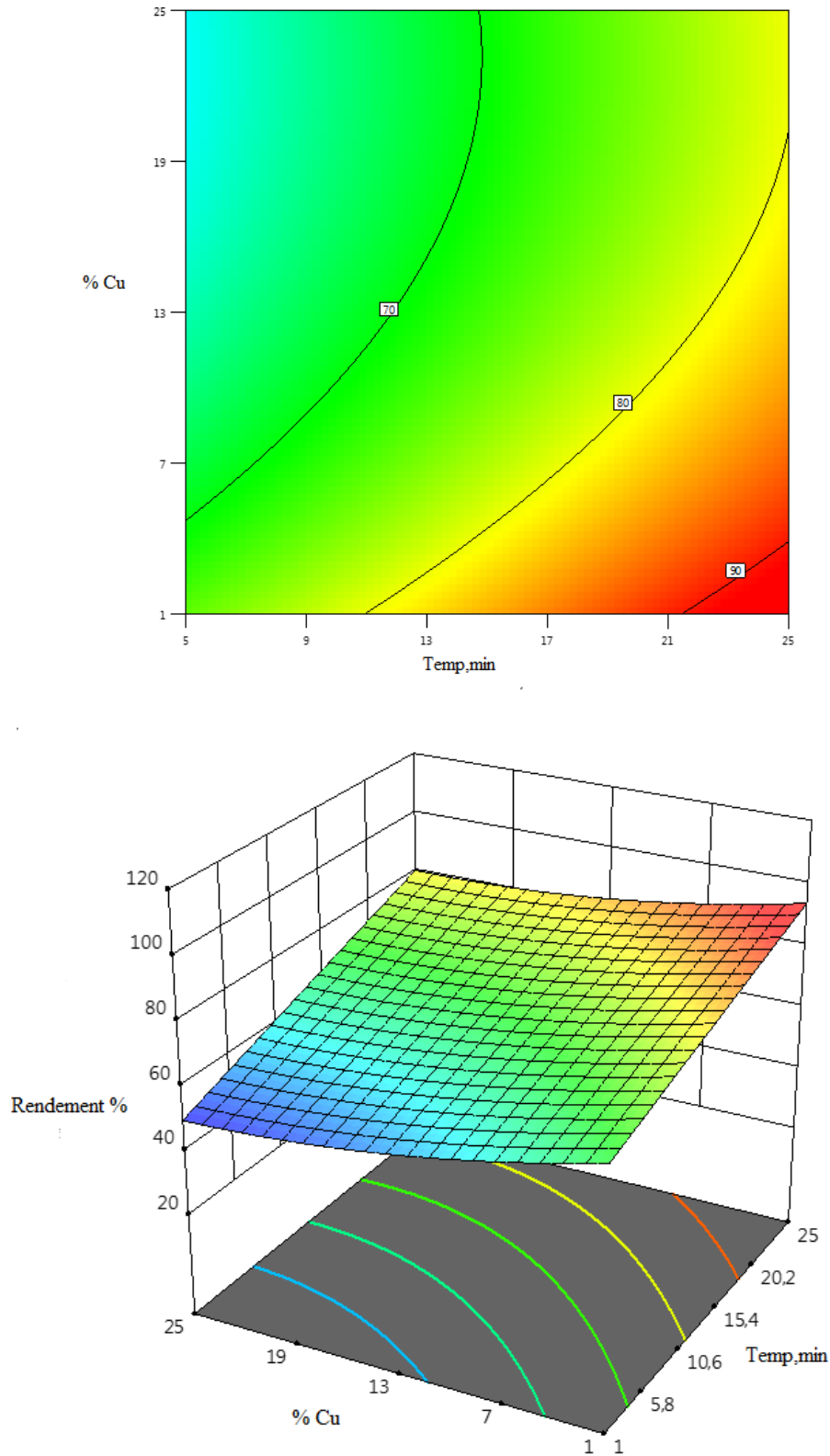
**B-** D'autre part, le temps de contact entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant car la sorption est un processus de transfert du soluté de la phase liquide à la phase solide [215]. La variation de ce facteur sur l'efficacité d'élimination du colorant BB a été étudiée dans la gamme de 5 à 25 min (voir figure III.63 et III.64). Ce résultat est significatif et affecte positivement le rendement d'extraction (P < 0,0001). Le processus d'adsorption rapide indique une forte diffusion des molécules de colorant vers les sites actifs du nanocomposite [216,217]. On peut donc conclure que dans le cas de la bentonite magnétique, le processus de fixation est rapide en raison de la forte affinité du support pour le colorant BB.

- C-** On considère que les métaux lourds et les polluants organiques sont des éléments constitutifs de la contamination des eaux usées industrielles. La présence de traces de métaux lourds affecte significativement le processus d'adsorption des polluants organiques. L'existence de cuivre en solution, l'adsorption du colorant BB a été diminuée, ce qui peut être expliqué par la formation de combinaisons de complexation entre le colorant BB, le cuivre(II) à la surface de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt. La quantité de métal a eu une influence significative antagoniste sur les processus d'adsorption du colorant [218]. L'efficacité de l'élimination du colorant BB a été négativement affectée par le taux de cuivre présent dans la solution aqueuse (voir figure III.64 et III.65).
- D-** L'adsorption du colorant BB a diminué avec l'augmentation de la teneur en cuivre en solution aqueuse. Il y a compétition entre les ions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et le colorant BB et par la saturation des sites disponibles à la surface de la bentonite magnétique. Ces résultats sont en accord avec une étude similaire réalisée sur l'adsorption du phosphate par la silice de balle de riz à travers la polyéthylèneimine ramifiée (silice de balle de riz par polyéthylèneimine ramifié : RSi-bPEI) [219], ils ont montrés que la présence des ions de densité de charge plus élevée (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) avait l'effet le plus inhibiteur sur l'adsorption de phosphate, ce qui a réduit les valeurs correspondantes d'environ 50% par rapport à l'adsorption en présence d'ions Cl<sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> [219]. Une tendance similaire dans d'autre recherche a été observée pour le pourcentage d'élimination et l'effet des ions en compétition dans l'ordre de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>>Cl<sup>-</sup>>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> [220].

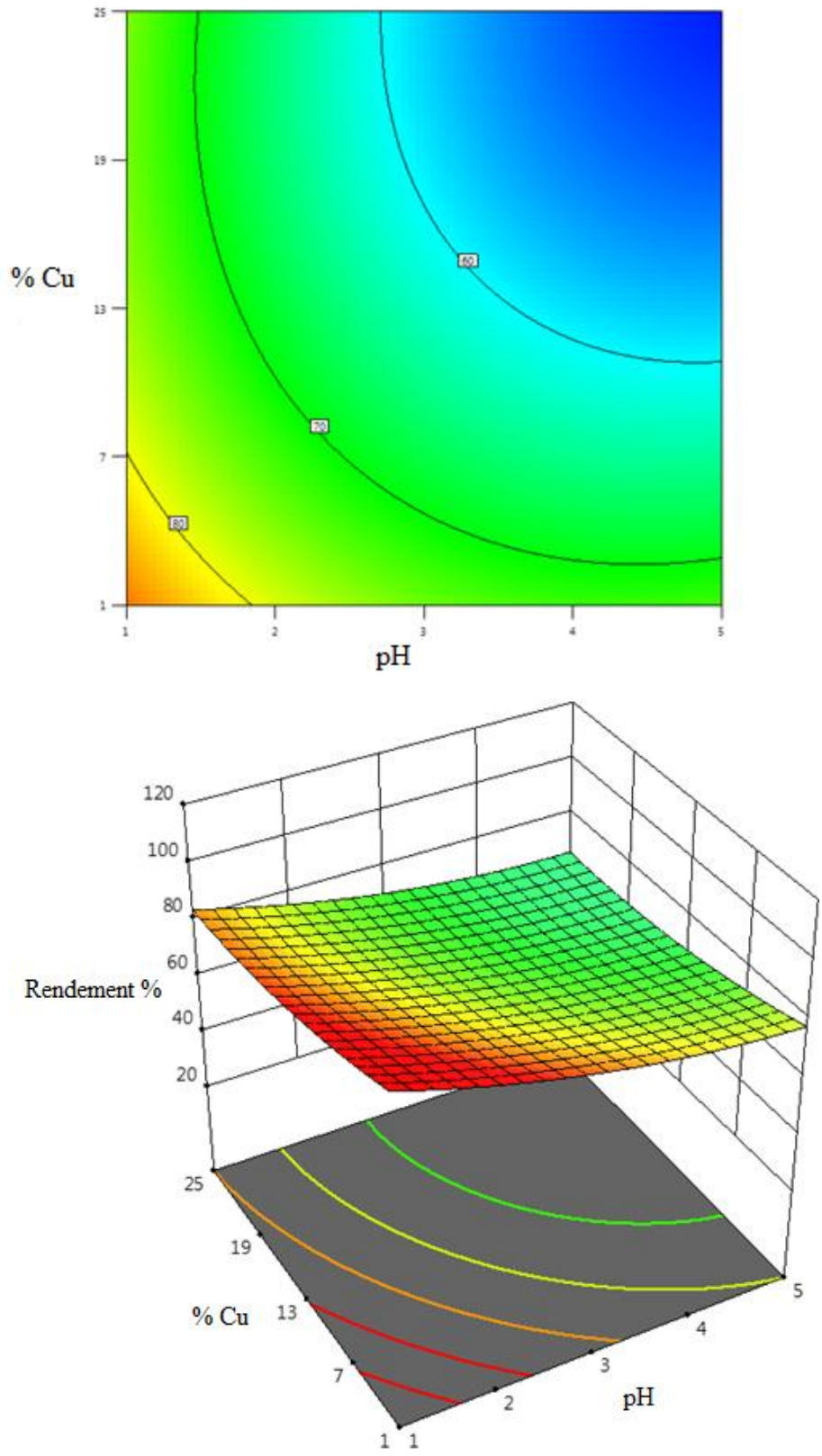


**Figure III.63 :** Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : pH initial en fonction du temps de contact.



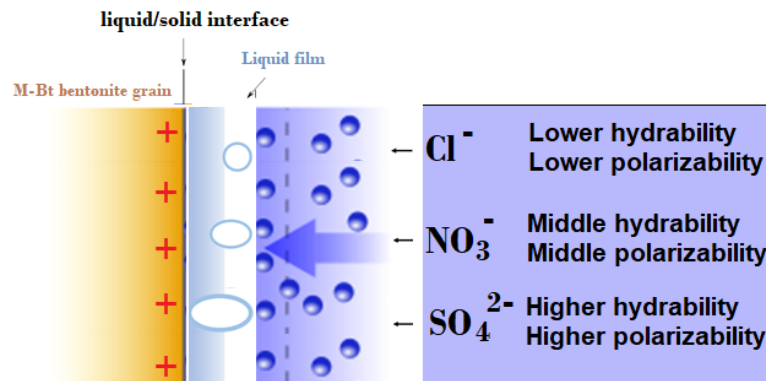


**Figure III.64 :** Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : pourcentage de cuivre en fonction du temps de contact.



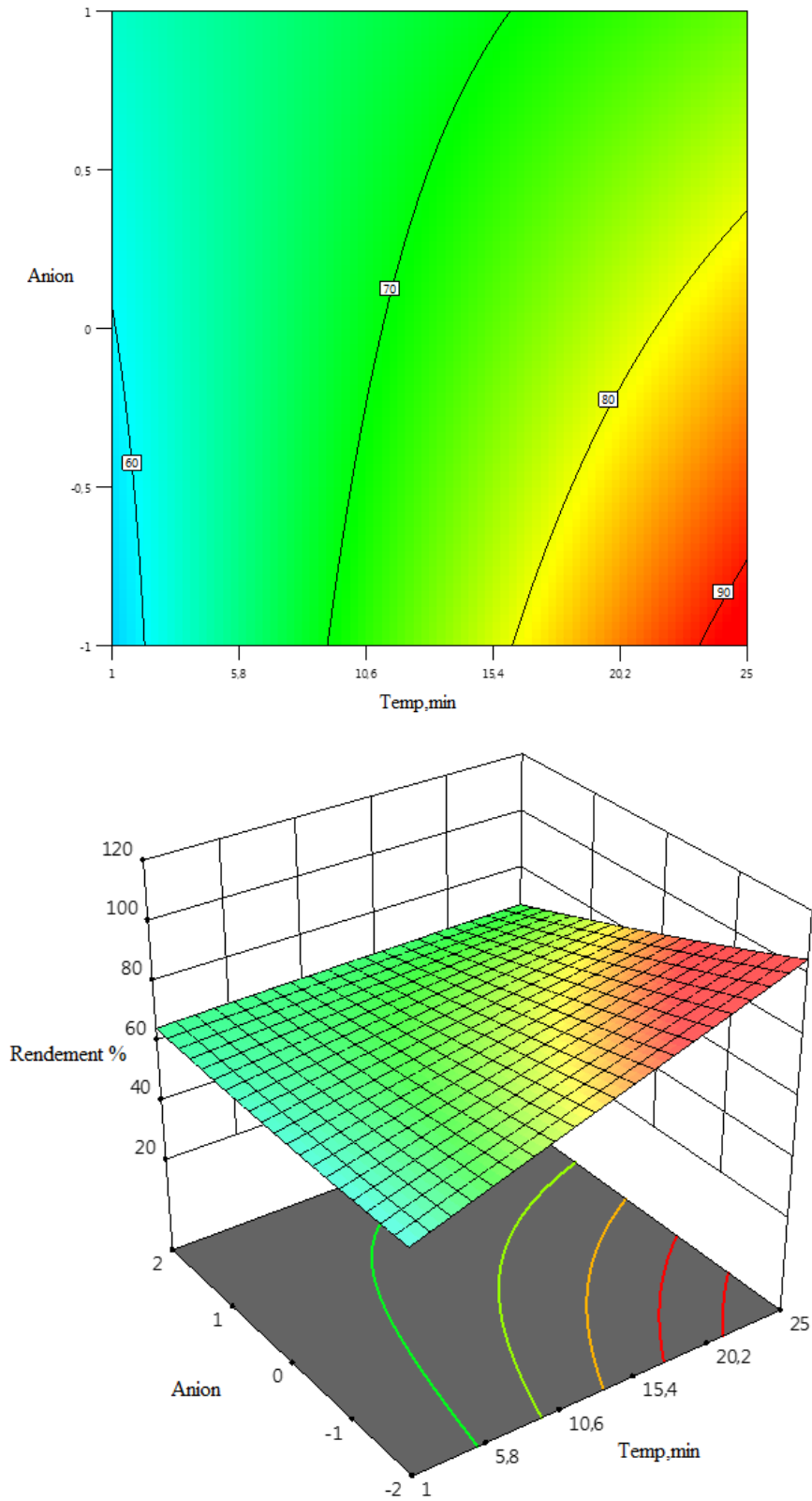
**Figure III.65 :** Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : pourcentage de cuivre par rapport au pH initial.

L'élimination du colorant BB de solutions aqueuses sur des composites magnétiques bentonite/oxyde de fer en présence de cuivre avec différents contre-ions ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{NO}_3^-$ ). Ces ions ont été choisis en raison de leur présence dans l'eau et les eaux usées industrielles. Il a été remarqué que la sorption du colorant BB par la bentonite magnétique était influencée par les anions électrolytiques coexistants (le coefficient du terme linéaire  $X_4$  :  $a_4 = -4,34$ ). Il est connu que la valence du contre-ions, sa taille, sa capacité de polarisation, son hydratation,...etc influencent la distribution des charges électriques à l'interface entre les phases solide et liquide [221]. Par conséquent, la force électrostatique, l'hydratabilité et la polarisabilité des anions (de l'ordre de  $\text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$ ) ont affecté leurs affinités d'adsorption pour le nanocomposite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  (voir figure III.66 et III.67) ; les résultats peuvent s'expliquer par l'interaction complexe de tous ces facteurs énumérés.



**Figure III.66** : Interactions des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  avec des surfaces chargées.

De plus, plus la charge de ces anions est élevée, plus l'attraction électrostatique vers la surface est forte. Ces radicaux acides inorganiques chargés négativement d'ordre de rayon  $\text{Cl}^-$  (1,81 Å),  $\text{NO}_3^-$  (1,89 Å) et  $\text{SO}_4^{2-}$  (2,40 Å) [222] peuvent former des complexes avec des groupes fonctionnels contenant de l'oxygène sur les surfaces magnétiques bentonite/fer composites d'oxydes, conduisant à une diminution de la sorption du colorant BB, ce qui est en accord avec les données rapportées dans la littérature [223]. D'autres études ont montré que l'affinité des quatre anions pour la goethite suit l'ordre de  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$  [224], Dodi et al ont étudié l'élimination des ions chlorure, nitrate et sulfate des solutions aqueuses par un résine macroporeuse de l'ordre d'affinité  $\text{OH}^- < \text{HCO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$  [225]. De plus, une étude a indiqué qu'à pH = 5,0, les anions étaient principalement adsorbés à la surface des particules par attraction électrostatique, diminuant la répulsion électrostatique entre les nanoparticules magnétiques MNP et provoquant une agrégation des particules de l'ordre de  $\text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^-$  [226,227].



**Figure III.67 :** Courbes de contour de réponse du rendement et courbes de réponse isométrique tridimensionnelle pour la récupération du colorant BB en fonction de : nature des contre-ions en fonction du temps de contact.

### V.8. Optimisation à l'aide de la fonction de désirabilité

L'optimisation du modèle développé par CCD peut être très utile pour estimer les paramètres optimaux qui sont souhaitables pour utiliser l'adsorbant magnétique à sa pleine capacité pour l'élimination du colorant BB. Il existe plusieurs techniques d'optimisation ; l'application des fonctions de désirabilité en chimie analytique apporte des avantages tels que l'efficacité, l'économie et l'objectivité dans l'optimisation des durées de réponses multiples [228]. Cette fonction de désirabilité a été utilisée pour évaluer tous les facteurs et la réponse dans les expériences de sorption afin de trouver un point optimal où les conditions souhaitées pourraient être obtenues. La composition d'élimination de colorant BB à haut rendement avait un temps de contact de 21,49 min, un pH de 1,38 et un pourcentage en masse de 12,97 % de  $\text{Cu}(\text{Cl})_2$ . Le rendement optimal dans ces conditions était de 93,28 %. Après une triple série d'expériences, il a été constaté que le rendement moyen réel obtenu à la condition variable optimale suggérée était de 91,12 %. La valeur de désirabilité obtenue (0,999) indique que la fonction estimée peut représenter le modèle mental.

### Conclusion

*Un plan composite centré (CCD) a été appliquée pour l'étude des effets des paramètres tels que le temps de contact, le pH, le pourcentage et la nature des contre-ions de cuivre présents dans le milieu aqueux. Un modèle quadratique a été résolu et développé pour corrélérer les paramètres indépendants avec le système de réponse. Les résultats de l'analyse de la variance ANOVA ont approuvé la précision et la validité du modèle en ce qui concerne la valeur F (105,49), la P-value ( $<0,0001$ ) et la précision adéquate (49,98). L'analyse des surfaces de réponse du plan d'expérience et leur analyse de variance ont montré qu'il était statistiquement significatif ( $R^2 = 0,9945$ ). Les effets linéaires (temps de contact 28 %, pH 27%, pourcentage de cuivre 15% et nature du contre-ion cuivre 23%) et les effets quadratiques du pH et du taux de cuivre ont également été observés comme étant significatifs pour l'efficacité d'élimination du colorant BB. Les effets d'interaction double et triple entre les facteurs étaient insignifiants à l'exception de l'interaction de (temps de contact et nature des contre-ions) et (temps de contact, pH et nature des contre-ions). Pour l'effet des anions, en plus de leur interaction électrostatique avec la bentonite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$ ), des propriétés ioniques spécifiques telles que l'hydratation et la polarisabilité des anions pourraient également avoir contribué à la différence d'adsorption du colorant BB. En atteignant des rendements très élevés, il a été prouvé que le nanocomposite  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  peut être utilisé comme sorbant alternatif pratique, efficace et peu coûteux pour*

*l'élimination des eaux usées textiles colorées. Ces résultats prouvent que la conception et la production d'adsorbants à propriétés magnétiques deviennent très attractives et commencent à trouver des applications dans les domaines de l'environnement.*

---

***CONCLUSION GENERALE***

---

Dans le but de contribuer à la protection de l'environnement en général et au traitement des eaux en particulier, nous avons orienté ce travail vers la rétention de polluants anioniques (colorant bleu bemacide BB et rouge bemacide RB), cationiques (colorant vert Janus JG) et métalliques (ex : cuivre(II)) par un procédé écologique utilisant de la bentonite fonctionnalisée par des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer, synthétisées au laboratoire LTSP (Laboratoire des Technologies de Séparation et de Purification). L'extraction magnétique a permis de déterminer les meilleurs paramètres d'extraction pour chaque polluant.

Ainsi, nous avons établi une étude de modélisation par plan d'expériences pour déterminer les conditions expérimentales optimales, qui nous conduisent à avoir le meilleur rendement d'extraction du colorant Bleu Bemacid BB dans un mélange (colorant/métal (BB/Cu(II)) par la bentonite magnétique Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt, et à étudier les éventuelles interactions des paramètres étudiés.

La première partie de cette recherche a été consacrée à la caractérisation du nanocomposite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt, dont les résultats nous amènent à tirer les conclusions suivantes

- ✓ *Les techniques de XRD et MEB ont prouvé que les nanoparticules de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt ont une bonne cristallinité avec une morphologie de surface irrégulière et poreuse (la présence de fines particules à la surface de la bentonite confirme la modification des particules d'oxyde de fer).*
- ✓ *La spectroscopie IRTF a confirmé la structure des nanoparticules modifiées à la surface du Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt obtenu.*
- ✓ *L'ATG est en accord avec les études FTIR et XRD, qui indique qu'il y a des changements de la feuille de bentonite lors de la modification par l'oxyde de fer (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).*
- ✓ *Selon l'analyse BET, la surface spécifique de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt (113,34 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) a augmenté par rapport à la bentonite N-Bt (50,60 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) ce qui prouve son application potentielle dans le domaine de la science séparative.*
- ✓ *Le point de charge zéro (pH<sub>PCZ</sub>) de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt a été déterminé à 4,5 ± 0,1, tandis que pour le N-Bt, ce point a été défini à 3,8 ± 0,1. Ce matériau a été utilisé comme nouveau matériau adsorbant à faible coût pour l'élimination des colorants et des métaux à partir de solutions aqueuses.*

La deuxième partie de ce travail a permis de définir les conditions optimales de l'extraction des quatre polluants (bleu et rouge de Bemacide, Janus Green et le cuivre Cu(II))

Nous avons étudié l'influence des différents paramètres tels que : le pH, le temps de contact, la concentration initiale en colorants et/ou en métal, la force ionique et la température. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :



- ✓ *L'étude cinétique, à température ambiante, a montré que la capacité d'extraction de RB, JG, BB et Cu(II) par le  $Fe_3O_4$ -Bt augmente avec le temps, l'équilibre est atteint après seulement 10 minutes pour Cu(II), 30 min, 20 min pour BB et JG, respectivement et 60 min pour RB. Il a également été constaté que le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire le processus d'extraction des quatre polluants.*
- ✓ *Le pH optimal de la phase aqueuse pour ce procédé d'extraction magnétique est de 2,5 pour les deux colorants anioniques RB et BB, à pH= 5,5 pour le colorant cationique JG et à pH= 4,8 pour le métal Cu(II).*
- ✓ *La capacité d'adsorption augmente avec la concentration initiale de 5 à 100 mg.L<sup>-1</sup> en RB, BB, JG et Cu(II) et atteint un maximum égal à 22,85 mg.g<sup>-1</sup> pour RB, 17,08 mg.g<sup>-1</sup> pour BB, 18,98 mg.g<sup>-1</sup> pour JG et 38.62 mg.g<sup>-1</sup> pour Cu(II).*
- ✓ *L'application des modèles d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir décrit mieux l'adsorption des quatre polluants, indiquant la formation d'un revêtement monocouche de l'adsorbat sur la surface extérieure de l'adsorbant.*
- ✓ *Les paramètres thermodynamiques ont prouvé que le processus est spontané et exothermique pour les trois colorants BB, RB, JG et que celui de Cu(II) est endothermique.*
- ✓ *D'autre part il a été remarqué que l'addition des sels  $KNO_3$ ,  $KSCN$ ,  $NaCl$  et  $Na_2S_2O_3$  a un effet positif important sur l'augmentation du rendement d'extraction de RB, JG, BB, Cu(II), respectivement.*
- ✓ *Après une saturation de notre adsorbant en RB, BB, JG et Cu(II), la bentonite magnétique  $Fe_3O_4$ -Bt peut être régénérée pour être réutilisée.  $CH_3COOH$  est le meilleur éluant des trois colorants tandis que  $H_2SO_4$  est le meilleur éluant pour les ions métalliques Cu(II) avec un taux de récupération total en une seule étape.*

La troisième partie porte sur l'étude de la sorption d'un mélange binaire (colorant/métal) (BB/Cu(II)) par le nanocomposite magnétique ( $Fe_3O_4$ -Bt) en utilisant la méthodologie de surface de réponse (Response surface methodology : RSM).

Un plan composite centré (CCD) a été appliqué pour l'étude des effets des paramètres tels que le temps de contact, le pH, le pourcentage et la nature des contre-ions de cuivre présents dans le milieu aqueux. Un modèle quadratique a été retenu et développé pour corréler les paramètres indépendants avec le système de réponse.

- ✓ *L'analyse des surfaces de réponse du plan d'expérience et leur analyse de variance ont montré qu'il était statistiquement significatif ( $R^2 = 0,9945$ ). Les effets linéaires (temps de contact 28 %, pH 27%, pourcentage de cuivre 15% et nature du contre-ion de cuivre 23%) et les effets quadratiques du pH et du taux de cuivre ont également été observés comme étant significatifs pour l'efficacité d'élimination du colorant BB. Les effets d'interaction double et triple entre les facteurs étaient insignifiants à l'exception de l'interaction de (temps de contact et nature des contre-ions) et (temps de contact, pH et nature des contre-ions).*
- ✓ *La fonction de désirabilité a été utilisée pour évaluer tous les facteurs et la réponse dans les expériences de sorption afin de trouver un point optimal où les conditions souhaitées pourraient être obtenues. La composition d'élimination de colorant BB à haut rendement avait un temps de contact de 21,49 min, un pH de 1,38 et un pourcentage en masse de 12,97 % de  $\text{Cu}(\text{Cl})_2$ .*

Au vu de tous ces résultats précieux, nous pouvons classer l'adsorbant à propriétés magnétiques  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bt}$  parmi les meilleurs matériaux d'adsorption les plus efficaces et économiques pour l'élimination des polluants dans la réhabilitation environnementale pratique.

Comme perspective : ces résultats méritent d'étaler l'étude sur :

- ✓ *La synthèse des nouveaux oxydes métalliques magnétiques à base de Ni, Co, ..., et leur utilisation dans l'extraction magnétique et*
- ✓ *D'étudier l'optimisation de l'extraction du mélange de colorants par plan d'expérience.*
- ✓ *Application pour d'autres polluants : HAP, pesticides, ....etc.*

*Références*  
*Bibliographiques*

- [1] G. Sriram, M. Kigga, U.T. Uthappa, R.M. Rego, V. Thendral, T. Kumeria & M.D. Kurkuri. Naturally available diatomite and their surface modification for the removal of hazardous dye and metal ions. A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 282, 102198, 2020.
- [2] T.C.R. Bertolini, J.C. Izidoro, C.P. Magdalena & D.A. Fungaro. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. *Orbital Electron J Chem*. 5, 179–191, 2013.
- [3] K.B. Tan, M. Vakili, B.A. Horri, P.E. Poh & A.Z. Abdullah. Adsorption of dyes by nanomaterials: Recent developments and adsorption mechanisms. *Sep Purif Technol*, 150, 229–242, 2015.
- [4] Z. Chen, T. Wang, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj & R. Naidu. Multifunctional kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron used for the adsorption and degradation of crystal violet in aqueous solution. *J Colloid Interface Sci*, 398, 59–66, 2013.
- [5] J.V. Fernandes, A.M. Rodrigues, R.R. Menezes & G.A. Neves. Adsorption of Anionic Dye on the Acid-Functionalized Bentonite. *Materials*, 3600, 13–16, 2020.
- [6] Y. Chergui, A. Iddou, H. Hentit, A. Aziz & J.C. Jumas. Biosorption of textile dye red Bemacid ETL using activated charcoal of grape marc (oenological by-product). In *Key Engineering Materials*, 800, 151-156, 2019.
- [7] H. Zhang, J. Zhou, Y. Muhammad, R. Tang, K. Liu, Y. Zhu & Z. Tong. Citric Acid Modified Bentonite for Congo Red Adsorption. *Front Mater*, 6, 5, 2019.
- [8] M. Mahmoudian, P.G. Balkanloo & E. Nozad. A facile method for dye and heavy metal elimination by pH sensitive acid activated montmorillonite/polyethersulfone nanocomposite membrane. *Chin J Polym Sci*, 36, 49–57, 2018.
- [9] S. Madan, R. Shaw, S. Tiwari & S.K. Tiwari. Adsorption dynamics of Congo red dye removal using ZnO functionalized high silica zeolitic particles. *Applied Surface Science*, 487, 907-917, 2019.
- [10] A.H. Jawad & A.S. Abdulhameed. Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces*, 18, 100422, 2020.
- [11] S. Barakan & V. Aghazadeh. The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 2572-2599, 2021.
- [12] R. Nithya, A. Thirunavukkarasu, A.B. Sathya & R. Sivashankar. Magnetic materials and magnetic separation of dyes from aqueous solutions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 1275-1294, 2021.
- [13] S.K. Panda, I. Aggarwal, H. Kumar, L. Prasad, A. Kumar, A. Sharma, D.V.N. Vo, D.V. Thuan & V. Mishra. Magnetite nanoparticles as sorbents for dye removal: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19, 2487-2525, 2021.
- [14] A. Khalfaoui, Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels : Application aux Peaux d'Orange et de Banane, Thèse de doctorat. Université Mentouri De Constantine, Algérie, 2012.
- [15] J.C. Boeglin & J.L. Roubaty. Pollution industrielle de l'eau Caractérisation, classification, mesure, Techniques de l'Ingénieur, 1210, 1-12, 2007.

- [16] N. Mekaoussi. Comportement des éléments chimiques dans les eaux de surface de Hammam Debagh (est Algérien). Mémoire de Magister. Université de Batna, Algérie, 2014.
- [17] B. Benkaddour. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des sédiments de l'Oued Cheliff (Algérie), Thèse de doctorat. Université De Perpignan VIA Domitia, et Université De Mostaganem, Algérie, 2018.
- [18] A. Lounnas. Amélioration des procédés de clarification des eaux de la station Hamadi-Kroma de Skikda. Mémoire de Magister. Université de Skikda, Algérie, 2009.
- [19] S. Behloul. Contribution à l'étude de l'élimination des micropolluants des eaux par le procédé de coagulation-floculation. Thèse de doctorat. Université Hadj Lakhdar, Batna 1, Algérie, 2021.
- [20] N. Abidi. Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-influence des propriétés de surface des argiles et mécanisme d'adsorption des colorant. Thèse de doctorat, géochimie de l'environnement, Université de Strasbourg, France, 2015.
- [21] Z. Marzougui. Élaboration de Latex magnétique fonctionnalisée pour le traitement des eaux usées par adsorption. Thèse de doctorat. Université de Lyon, France, 2016.
- [22] N. Ouslimani, M. Zine & M. Bouregda. Removal of Directs Dyes from Wastewater by Cotton Fiber Waste. *International Journal of Waste Resources*, 8(2), 1-8, 2018.
- [23] H. Ben-Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira & R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24 (3), 209–238, 2011.
- [24] H. Sharma & P. Shirkot. Bioremediation of azo dyes using biogenic iron nanoparticles. *Journal of Microbiology & Experimentation*, 7(1), 12-15, 2019.
- [25] M. RADJAI. Élimination des colorants de synthèse par adsorption sur des matériaux mésoporeux., mémoire de magister, génie chimique. Université Ferhat Abbas ,Sétif 1 , Algérie, 2014.
- [26] D. R. Merouani. Traitement des colorants azoïques et anthraquinoniques par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de Doctorat. Université de Lille 1, France, 2011.
- [27] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*, 6(1), e03271, 2020.
- [28] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri & A. El Harfi. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(11), e02711, 2019.
- [29] N.K. Subodh, K. Mogha, G. Chaudhary, D.T. Kumar & Masram. Fur-imine-functionalized graphene oxide-immobilized copper oxide nanoparticle catalyst for the synthesis of xanthene derivatives. *ACS omega*, 3(11), 16377-16385, 2018.
- [30] S. Hammami. Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université Paris, France, 2008.
- [31] N. Stasiak, W. Kukula-Koch & K. Glowniak. Modern industrial and pharmacological applications of indigo dye and its derivatives-a review. *Acta Pol Pharm*, 71(71), 215-221, 2014.
- [32] L. Andronic, A. Duta. Photodegradation processes in two-dyes systems-Simultaneous analysis by first-order spectra derivative method. *Journal Chemical Engineering*, 198-199, 468-475, 2012.

- [33] J.W. Namgoong, S.H. Kim, S.W. Chung, Y.H. Kim, M.S. Kwak, J.P. Kim. Aryloxy-and chloro-substituted zinc (II) phthalocyanine dyes: Synthesis, characterization, and application for reducing the thickness of color filters. *Dyes and Pigments*, 154, 128-136,2018.
- [34] M.M. Felista, W.C. Wanyonyi & G. Ongera. Adsorption of anionic dye (Reactive Black 5) using macadamia seed husks: kinetics and equilibrium studies. *Scientific African*, 7, e00283,2020.
- [35] N. Chinthapudi, V.V.D Kommaraju, M.K. Kannan, C.B. Nalluri & S. Varanasi. Composites of cellulose nanofibers and silver nanoparticles for malachite green dye removal from water. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*, 2, 100098,2021.
- [36] S. Guergour. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Mémoire de Magister. Université Ferhat Abbas-Setif-1, Setif, Algérie, 2014.
- [37] A.S. Arun, Prasad, S.V. Satyanarayana & K.V. Bhaskara Rao. Biotransformation of direct blue 1 by a moderately halophilic bacterium *marinobacter* sp. strain HBRA and toxicity assessment of degraded metabolites, *J. Hazard Mater.* 262, 674–684,2013.
- [38] M. Berradi & A. El Harfi. Discoloration of charged models wastewater with reactive and dispersed dyes by the combined process of coagulation-ultrafiltration, *J. Mater. Environ. Sci.* 8 (5),1762–1769,2017.
- [39] B. BENGUELLA. Valorisation des argiles algériennes application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2009.
- [40] Y. XIAOYAN & B. AL-DURI. Kinetic modeling of liquid-phase adsorption of reactive dyes on activated carbon. *J. Colloidi. Inter. Scien.* 287, 25-34, 2005.
- [41] M.M. Biswas, K.E. Taylor, J.K. Bewtra & N. Biswas. Enzymatic Treatment of Sulfonated Aromatic Amines Generated from Reductive Degradation of Reactive Azo Dyes. *Water Environment Research*, 79(4), 351–356,2007.
- [42] B.A. Fil, M.T. Yilmaz, S. Bayar & M.T. Elkoca. Investigation of adsorption of the dyestuff astrazon red violet 3rn (basic violet 16) on montmorillonite clay. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(1), 171–182, 2014.
- [43] G. Crini & P.M. Badot. *Traitement et Epuration des Eaux Industrielles Polluées*. Ed. : Presses Universitaires de Franche-Comté, Besançon, p 353,2007.
- [44] A. Al-Kdasi, A. Idris, K. Saed & C.T. Guan. Treatment of textile wastewater by advanced oxidation processes– A review. *Global Nest Journal*, 6(1), 222–230,2004.
- [45] A.P. Bhat & P.R. Gogate. Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides. *Journal of Hazardous Materials*, 123657, 2020.
- [46] G. Boczkaj & A. Fernandes. Wastewater treatment by means of advanced oxidation processes at basic pH conditions: A review. *Chemical Engineering Journal*, 320, 608–633, 2017.
- [47] M. Hubbe, K.R. Beck, G. O'Neal & Y.C. Sharma. Cellulosic substrates for removal of pollutants from aqueous systems. A review. 2. Dyes. *BioResources*, 7(2), 2592-2687, 2012.
- [48] Z. Ezzeddine. Divalent heavy metals adsorption on various porous materials: removal efficiency and application, Thèse de doctorat. Université DE POITIERS, France, 2014.
- [49] D.C. Adriano. *Trace elements in the environment*. Springer Verlag, New York,1986.

- [50] K. Belbachir. Extraction du Bi(II) et du Cu(II) par la résine XAD 1180 imprégnée par le D2EHPA. Optimisation du procédé, Thèse de magister. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen. Algérie, 2011.
- [51] A. Khenifi. Elaboration de matériaux à base d'argiles, caractérisation, et application à l'élimination des polluants organiques. Thèse de doctorat, Université des Sciences et de La Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Algérie, 2010.
- [52] G.K. Bhattacharyya & S.S. Gupta. Removal of Cu(II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. , 272(1-3), 66–75, 2011.
- [53] E. Eslinger & D. Peaver. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course n°22, Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA, 1988.
- [54] H. CHERIFI-NACI, S. BOUGHRARA & K. LOUHAB. Efficacité des Argiles à Piliers d'oxydes d'Aluminium et de Fer pour l'élimination du Cu (II) à partir des Solutions Aqueuses. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 1, 11-19, 2015.
- [55] S. Caillère, S. Henin & M. Rautureau. Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2). Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris, 1982.
- [56] E. Remon. Tolérance et accumulation des métaux lourds par la végétation spontanée des friches métallurgiques : vers de nouvelles méthodes de bio-dépollution. Thèse de doctorat, Université Jean Monnet, France, 2006.
- [57] A. Maghni. Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structurale. Application dans l'élimination de colorants industriels. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes, Sidi bel Abbes, Algérie, 2020.
- [58] F. BOUAZZA. Adsorption des polluants organiques par des argiles modifiées par la cellulose. Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2019.
- [59] K. Benzaoui. Elaboration et caractérisation de matériaux poreux à base d'argile modifiée. Application à la rétention de polluants. Thèse de doctorat. Université Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie, 2018.
- [60] A. Baron, A. Bernard, F. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, R. Struillou & I. Avoïnovitch, L'analyse minéralogique des sols argileux, édition Eyrolles, 1971.
- [61] M. Déribéré & A. Esme, la bentonite, les argiles colloïdales et leurs emplois, DUNOD, 2ème édition, France, p175, 1943.
- [62] N. BAGHBAN, M. SHABANI & S. DADFARNIA. Solid phase extraction and determination of Trace amounts of cadmium with cetyltrimethylammonium bromide-coated magnetic Nanoparticles/flame atomic absorption, Journal of the Chinese Chemical Society, 58, 782-787, 2012.
- [63] C.S. Yah, G.S. Simate & S.E. Iyuke. Nanoparticles toxicity and their routes of exposures, Pakistan Journal of Pharmaceutical Sciences, 25(2): 477-491, 2012.
- [64] I. Milosevic, L. Motte & F. Mazaleyrat. Ferrofluides - Nanoparticules superparamagnétiques. Techniques de l'Ingénieur, Editions T.I., pp.N 4 590 1-14, 2011,
- [65] D. Jiles. Introduction to magnetism and magnetic materials, CRC Press. 2016.
- [66] A. NGOMSIK. Nouveau concept de séparation à base de nanoparticules magnétiques. Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2006.
- [67] C.T. Laetitia. Cinétique de réactions ligand-récepteur en surface – étude fondée sur l'utilisation de colloïdes magnétiques. Thèse de doctorat, Université Paris VI, France, 2006.

- [68] L. Obeid. Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, France, 2014.
- [69] A. MIRAOU. Analyse et extraction liquide-solide de polluants inorganiques (Th (IV), Nd (III) et Sm(III)) par des extractants magnétiques. Thèse de doctorat, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2016.
- [70] M. Petit. Contribution à l'étude des systèmes de refroidissement basés sur le couplage magnétothermique dans les ferrofluides à faible température de Curie : mise en place d'outils de caractérisation et de modélisation. Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2012.
- [71] F. GAZEAU & C. WILHELM. Nanoparticules et stimuli magnétiques pour l'imagerie médicale et la thérapie, nanomagnetism for medical imaging and therapy, Université Paris Diderot, France, 2012.
- [72] N. Tabaja. Nanoparticules d'oxydes de fer et de ferrites obtenues par nano-réplication : réactivité chimique et application en dépollution des eaux. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie- Paris VI, France, 2015.
- [73] J.L. Kirschvink, D.S. Jones & B.J. MacFadden. Magnetite Biomineralization and Magnetoreception in Organisms: A New Biomagnetism, Springer Science & Business Media, 679, 2013.
- [74] A.S. Teja & P.Y. Koh. Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 55(1-2), 22-45, 2009.
- [75] M. Mahdavi, M.B. Ahmad, M.J. Haron, F. Namvar, B. Nadi, M.Z. Ab Rahman & J. Amin. Synthesis, surface modification and characterisation of biocompatible magnetic iron oxide nanoparticles for biomedical applications, Molecules, 18(7), 7533-7548, 2013.
- [76] M. Kumari, C.U. Pittman Jr & D. Mohan. Heavy metals [chromium (VI) and lead (II)] removal from water using mesoporous magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanospheres. Journal of colloid and interface science, 442, 120-132, 2015.
- [77] K.A. Al-Saad, M.A. Amr, D.T. Hadi, R.S. Arar, M.M. AL-Sulaiti, T.A. Abdulmalik, N.M. Alsahamary & J.C. Kwak. Iron oxide nanoparticles: applicability for heavy metal removal from contaminated water. Arab Journal of Nuclear Sciences and Applications, 45(2), 335-346, 2012.
- [78] D. Wang & D. Astruc. Ast-growing field of magnetically recyclable nanocatalysts. Chemical reviews, 114(14), 6949-6985, 2014.
- [79] Y. Chen, J. Wei, M.S. Duyar, V.V. Ordonsky;Andrei, Y. Khodakov & J. Liu. Carbon-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis. Chemical Society Reviews, 50, 2337, 2021.
- [80] L. Dengxin, G. Guolong, M. Fanling & J. Chong. Preparation of nano-iron oxide red pigment powders by use of cyanided tailings. Journal of Hazardous Materials, 155(1-2), 369-377, 2008.
- [81] C. Wu, P. Yin, X. Zhu, C. OuYang & Xie. Synthesis of hematite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanorods: diameter-size and shape effects on their applications in magnetism, lithium ion battery, and gas sensors. The Journal of Physical Chemistry B, 110(36), 17806-17812, 2006.
- [82] T.P. Almeida, T. Kasama, A.R. Muxworthy, W. Williams, L. Nagy, T.W. Hansen, P.D. Brown & R.E. Dunin-Borkowski. Visualized effect of oxidation on magnetic recording fidelity in pseudo-single-domain magnetite particles. Nature Communications, 5, 5154, 2014.



- [83] L. Sophie, F. Delphine, P. Marc, R. Alain, R. Caroline, V.E. Luce & R.N. Muller. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Stabilization, Vectorization. *Physicochemical Characterizations, and Biological Applications*, 108(6), 2064–2110, 2008.
- [84] R. Massart. Preparation of aqueous magnetic liquids in alkaline and acidic media. *IEEE Transactions on Magnetics*, 17(2), 1247-1248, 1981.
- [85] G. Gnanaprakash, S. Mahadevan, T. Jayakumar, P. Kalyanasundaram, J. Philip & B. Raj. Effect of initial pH and temperature of iron salt solutions on formation of magnetite nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 103(1), 168-175, 2007.
- [86] A. NGOMSIK, A. BEE, J.M. SIAUGUE, D. TALBOT, V. CABUIL & G. COTE. Co(II) removal by magnetic alginate beads containing Cyanex 272. *Journal of hazardous materials*, 166(2-3), 1043-1049, 2009.
- [87] V. ROCHER, J.M. SIAUGUE, V. CABUIL & A. BEE. Removal of organic dyes by magnetic alginate beads. *Water research*, 42(4-5), 1290-1298, 2008.
- [88] G. CECILE. Colloïdes magnétiques : auto-organisation et applications biologiques. Thèse de doctorat. Université ParisVI, France, 2004.
- [89] P. Mirzapour, B. Kamyab Moghadas, S. Tamjidi & H. Esmaeili. Activated carbon/bentonite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for treatment of wastewater containing Reactive Red 198. *Separation Science and Technology*, 56(16), 2693-2707, 2021.
- [90] T. Mahlangu, R. Das, L.K. Abia, M. Onyango, S.S. Ray & A. Maity. Thiol-modified magnetic polypyrrole nanocomposite: An effective adsorbent for the adsorption of silver ions from aqueous solution and subsequent water disinfection by silver-laden nanocomposite. *Chemical Engineering Journal*, 360, 423-434, 2019.
- [91] S.J. Peighambaroust, R. Foroutan, S.H. Peighambaroust, H. Khatooni & B. Ramavandi. Decoration of Citrus limon wood carbon with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> to enhanced Cd<sup>2+</sup> removal: a reclaimable and magnetic nanocomposite. *Chemosphere*, 282, 131088, 2021.
- [92] N. Nasseh, B. Barikbin, L. Taghavi & M.A. Nasser. Adsorption of metronidazole antibiotic using a new magnetic nanocomposite from simulated wastewater (isotherm, kinetic and thermodynamic studies). *Composites Part B: Engineering*, 159, 146-156, 2019.
- [93] A. Vahdat, B. Ghasemi & M. Yousefpour. Synthesis of hydroxyapatite and hydroxyapatite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite for removal of heavy metals. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, 12, 100233, 2019.
- [94] M.E. Mahmoud, M.M. Osman, H. Abdel-Aal & G.M. Nabil. Microwave-assisted adsorption of Cr (VI), Cd (II) and Pb (II) in presence of magnetic graphene oxide-covalently functionalized-tryptophan nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds*, 823, 153855, 2020.
- [95] Y. Wang, C. Lin, Z. Wang, Z. Chen, J. Chen, Y. Chen & J. Fu. Magnetic hollow poly (cyclotriphosphazene-co-4, 4'-sulfonyldiphenol)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocapsules for adsorbing Safranin T and catalytic oxidation of 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine. *Journal of colloid and interface science*, 556, 278-291, 2019.
- [96] F. Piri, A. Mollahosseini & M.M. Hosseini. Enhanced adsorption of dyes on microwave-assisted synthesized magnetic zeolite-hydroxyapatite nanocomposite. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(5), 103338, 2019.

- [97] A.A. Alqadami, M. Naushad, Z.A. ALOthman, M. Alsuhybani & M. Algamdi. Excellent adsorptive performance of a new nanocomposite for removal of toxic Pb (II) from aqueous environment: adsorption mechanism and modeling analysis. *Journal of hazardous materials*, 389, 121896, 2020.
- [98] M. Sun, J. Ma, M. Zhang, Y. Xiao, Y. Zhu & S. Zhang. Thiourea-modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/graphene oxide nanocomposite as an efficient adsorbent for recycling Coomassie brilliant blue from aqueous solutions. *Materials Chemistry and Physics*, 241, 122450, 2020.
- [99] F.S. Hashem. Removal of methylene blue by magnetite covered bentonite nanocomposite. *Eur. Chem. Bull*, 2(8), 524-529, 2013.
- [100] C. Zou, W. Jiang, J. Liang, X. Sun & Y. Guan. Removal of Pb (II) from aqueous solutions by adsorption on magnetic bentonite. *Environmental Science and Pollution Research*, 26(2), 1315-1322, 2019.
- [101] S. Heydari, L. Zare & H. Ghiassi. Plackett–Burman experimental design for the removal of diazinon pesticide from aqueous system by magnetic bentonite nanocomposites. *Journal of Applied Research in Water and Wastewater*, 6(1), 45-50, 2019.
- [102] H. Guedidi. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de doctorat. Université Grenoble Alpes, France et université de Tunis El Manar, Tunisie, 2015.
- [103] N. Barka. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Thèse de doctorat. Université D'Agadir, Maroc, 2008.
- [104] R. BOUDIA. Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturel et activé. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes, Sidi bel Abbes, Algérie, 2021.
- [105] Y. BENTAHAR. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse de Doctorat, Université De Nice-Sophia Antipolis - UFR Sciences Ecole Doctorale de sciences Fondamentales et appliquées, France, 2016.
- [106] S.K. Lagergren. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar*, 24, 1-39, 1898.
- [107] Y.S. Ho & G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34, 451–465, 1999.
- [108] W. Weber & J. Morris. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31–60, 1963.
- [109] Y. Wang, C. Lin, Z. Wang, Z. Chen, J. Chen, Y. Chen & J. Fu. Magnetic hollow poly(cyclotriphosphazene-co-4,4'-sulfonyldiphenol)-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid nanocapsules for adsorbing Safranin T and catalytic oxidation of 3,3',5,5'-tetramethylbenzidine. *J Colloid Interface Sci*, 556, 278–291, 2019.
- [110] P. Adrian Iacomì. Exploring sources of variability in metal organic frameworks through high throughput adsorption and calorimetric methods. Thèse de doctorat. Université Aix Marseille, France, 2018.
- [111] B. MEROUFEL. Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de *Calotropis procera* et Noyaux de dattes. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. France. 2015.

- [112] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American chemical society*, 40, 1361–1403, 1918.
- [113] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Andreas & V. Theodore. Pore- and Solid-Diffusion Kinetics in Fixed-Bed Adsorption under Constant-Pattern Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 5(2), 212–223, 1966.
- [114] H.M.F. Freundlich. Über die adsorption in losungen. *Z Phys Chem*, 57, 385–470, 1906.
- [115] N. DALI. Influence des cations échangés sur la Modification Structurale des Argiles et des Bentonites. Thèse de doctorat, Université Mustapha Stambouli Mascara, Algérie, 2021.
- [116] V.J. Inglezakis. Solubility-normalized Dubinin–Astakhov adsorption isotherm for ion-exchange systems. *Microporous Mesoporous Mater*, 103, 72–78, 2007.
- [117] G. Limousin, J.P. gaudet, L. Charlet, S. Szenknet, V. Barthèse & M. Krimissa, Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22, 294-275, 2007.
- [118] N.G. Rincon-Silva, J.C. Moreno-Pirajan & L.G. Giraldo. Thermodynamic study of adsorption of phenol, 4-chlorophenol, and 4-nitrophenol on activated carbon obtained from eucalyptus seed. *J Chem*, 2015, 1–12, 2015.
- [119] L.M. SUN, F. MEUNIER. Adsorption - Aspects théoriques, Procédés de traitement des eaux potables, industrielles et urbaines, *Techniques DE l'Ingénieur*,1, 2730, 2003.
- [120] J.P. LESZCZAK. Synthèse d'esters de l'acide benzoïque par catalyse enzymatique en milieu hétérogène microaqueux. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, France, 1998.
- [121] J. Goupy. Introduction aux plans d'expériences, 3 e Ed Dunod, France, 2006.
- [122] J. Goupy. Modélisation par les plans d'expériences, *Techniques de l'ingénieur*, R275, page 54, 2016.
- [123] J. Goupy. Plan d'expériences pour surface de réponse, Ed Dunod, Paris, France, 2000
- [124] R. Linder. Les plans d'expériences « un outil indispensable à l'expérimentateur », Paris, France, page 1,15, 2005.
- [125] R.B. Chen, Y.J. Tsai & D.K.J. Lin. Conditionally optimal small composite designs. *Statistics and Applications* ,6, 35-56, 2008.
- [126] J. PLARD. Apport de la chimiométrie et des plans d'expériences pour l'évaluation de la qualité de l'huile d'olive au cours de différents processus de vieillissement. Thèse de Doctorat, Université Aix Marseille, France, 2014.
- [127] M. Cavazzuti. Optimization methods: from theory to design scientific and technological aspects in mechanics. Springer Science & Business Media, 2012.
- Partie II
- [128] M. Djebbar, F. Djafri, M. Bouchekara & A. Djafri. Adsorption of phenol on natural clay. *Applied Water Science*, 2(2), 77-86, 2012.
- [129] S. Liu, B. Yu, S. Wang, Y. Shen & H. Cong. Preparation, surface functionalization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 281, 102165, 2020.
- [130] R. Massart & V. Cabuil. Effect of some parameters on the formation of colloidal magnetite in alkaline-medium-yield and particle-size control. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 84, 967-973,1987.

- [131] S. ARRIS. Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales. Thèse de doctorat, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2008.
- [132] M. Ghayaza. Réactivité argiles- polluants métalliques : simulation des barrières argileuse des sites de stockage de déchets. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, France, 2012.
- [133] E.N. Bakatula, D. Richard, C.M. Neculita & G.J. Zagury. Determination of point of zero charge of natural organic materials. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 7823-7833, 2018.
- [134] M. K. Dahri, M. R. R. Kooh & L. B. Lim. Application of *Casuarina equisetifolia* needle for the removal of methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution. *Alexandria Engineering Journal*, 54(4), 1253-1263, 2015.
- [135] E.K. Shirazi, J.W. Metzger, K. Fischer & A.H. Hassani. Removal of textile dyes from single and binary component systems by Persian bentonite and a mixed adsorbent of bentonite/charred dolomite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 598, 124807, 2020.
- [136] K. Ouкеbdane. Extraction et analyse des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) et de leurs dérivés nitrés dans différentes matrices environnementales. Thèse de doctorat, Université de Rouen, France, 2006.
- [137] S.A. Al-Saydeh, M.H. El-Naas & S.J. Zaidi. Copper removal from industrial wastewater: A comprehensive review. *Journal of industrial and engineering chemistry*, 56, 35-44, 2017.
- [138] Y.B. Onundi, A.A. Mamun, M.F.A. Khatib & Y.M. Ahmed. Adsorption of copper, nickel and lead ions from synthetic semiconductor industrial wastewater by palm shell activated carbon. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 7, 751-758, 2010.
- [139] S. Achour, S. Amokrane, S. Chegrouche, D. Nibou & O. Baaloudj. Artificial neural network modeling of the hexavalent uranium sorption onto chemically activated bentonite. *Research on Chemical Intermediates*, 47, 4837-4854, 2021.
- [140] B.E. Şans, F. Esenli, S. Kadir & W.C. Elliott. Genesis of smectite in siliciclastics and pyroclastics of the Eocene İslambeyli Formation in the Lalapaşa region, NW Thrace, Turkey. *Clay Minerals*, 50, 459-483, 2015.
- [141] R. Grim & N. Guven. *Bentonite: Geology, Clay Mineralogy Properties and Users*. Elsevier Science Publishing, 256, 1978.
- [142] A. Decarreau, O. Grauby & S. Petit. The actual distribution of octahedral cations in 2:1 clay minerals", Results from clay synthesis. *Applied Clay Science*, 7, 147-167, 1992.
- [143] L.M. Wu, D.S. Tong, L.Z. Zhao, W.H. Yu, C.H. Zhou & H. Wang. Fourier transform infrared spectroscopy analysis for hydrothermal transformation of microcrystalline cellulose on montmorillonite. *Applied Clay Science*, 74-82, 2014.
- [144] N. Belachew, D.R. Devi & K. Basavaiah. Facile green synthesis of L-methionine capped magnetite nanoparticles for adsorption of pollutant Rhodamine B. *J. Mol. Liq*, 224, 713-720, 2016.
- [145] L. Yan, S. Li, H. Yu, R. Shan, B. Du & T. Liu. Facile solvothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technology*, 301, 632-640.

- [146] S. Yaghoobi-Rahni, B. Rezaei & N. Mirghaffari. Bentonite surface modification and characterization for high selective phosphate adsorption from aqueous media and its application for wastewater treatments. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 7(2), 175-186
- [147] V.K. Gupta, S. Agarwal and T.A. Saleh. Chromium removal by combining the magnetic properties of iron oxide with adsorption properties of carbon nanotubes. *Water research*, 45(6), 2207-2212, 2011.
- [148] T.R. Ravindra, S. Kaneko, T. Endo & S.R. Lakshmi. Spectroscopic characterization of bentonite. *J. Lasers Opt. Photonics*, 4, 1-4, 2017.
- [149] N. Moradi, S. Salem & A. Salem, Optimizing adsorption of blue pigment from wastewater by nano-porous modified Na-bentonite using spectrophotometry based on response surface method. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 193, 54-62, 2018.
- [150] D. Wan, G. Wang, W. Li & X. Wei. Investigation into the morphology and structure of magnetic bentonite nanocomposites with their catalytic activity. *Applied Surface Science*, 413, 398-407, 2017.
- [151] N. Belachew & G. Bekele. Synergy of magnetite intercalated bentonite for enhanced adsorption of congo red dye. *Silicon*, 12, 603-612.10, 2020.
- [152] Q.U. Ain, U. Rasheed, M. Yaseen, H. Zhang & Z. Tong. Superior dye degradation and adsorption capability of polydopamine modified Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-pillared bentonite composite. *Journal of hazardous materials*, 397, 122758, 2020.
- [153] S.A.M. Ziabari, M. Babamoradi, Z. Hajizadeh & A. Maleki. The effect of magnetic field on the magnetic and hyperthermia properties of bentonite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite. *Physica B: Condensed Matter*, 588, 412167
- [154] B. Bananezhad, M.R. Islami, E. Ghonchepour, H. Mostafavi, A.M. Tikdari & H.R. Rafiei. Bentonite clay as an efficient substrate for the synthesis of the super stable and recoverable magnetic nanocomposite of palladium (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite-Pd). *Polyhedron*, 162, 192-200, 2019.
- [155] J. Chang, J. Ma, Q. Ma, D. Zhang, N. Qiao, M. Hu & H. Ma. Adsorption of methylene blue onto Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 119, 132-140, 2016
- [156] T. Jiang, X. Zhou, S. Liang, H. Liu & B. Han. Hydrogenolysis of glycerol catalyzed by Ru-Cu bimetallic catalysts supported on clay with the aid of ionic liquids. *Green Chemistry*, 11(7), 1000-1006, 2009.
- [157] M. Khatamian, B. Divband & R. Shahi. Ultrasound assisted co-precipitation synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite: Performance for nitrate, BOD and COD water treatment. *Journal of Water Process Engineering*, 31, 100870, 2019.
- [158] M. Hassan & N.A. Abdel-Khalek, *Appl. Clay Sci* 13, 99 (1998). doi:10.1016/s0169-1317(98) 00021-0.
- [159] S.M. Devi, A. Nivetha & I. Prabha. Superparamagnetic properties and significant applications of iron oxide nanoparticles for astonishing efficacy-a review. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 32, 127-144, 2019.
- [160] Z. Lou, Z. Zhou, W. Zhang, X. Zhang, X. Hu, P. Liu & H. Zhang. Magnetized bentonite by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles treated as adsorbent for methylene blue removal from aqueous solution:

Synthesis, characterization, mechanism, kinetics and regeneration. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 49, 199-205, 2015.

[161] Y. Wei, B. Han, X. Hu, Y. Lin, X. Wang & X. Deng. Synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia engineering*, 27, 632-637, 2012.

[162] L.Q. Long, T.T.B. Hue, N.X. Hoan, L.V. Cuong, P.D. Thang, T. Hoang & T.A. Truc. Growth mechanism and stability of magnetite nanoparticles synthesized by the hydrothermal method. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 16(7), 7373-7379, 2016.

[163] E. Shabani, F. Salimi & A. Jahangiri. Removal of arsenic and copper from water solution using magnetic iron/bentonite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite). *Silicon*, 11, 961-971, 2019.

[164] F.S. Hashem. Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Bentonite Nanocomposite. *Hydrology Current. Research*, 3, 1000143, 2012.

[165] S.H. Javed, A. Zahir, A. Khan, S. Afzal & M. Mansha. Adsorption of Mordant Red 73 dye on acid activated bentonite: Kinetics and thermodynamic study. *J Mol Liq*, 254, 398-405, 2018.

[166] A.A. Mohammed & I.S. Samaka. Bentonite coated with magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a novel adsorbent for copper (II) ions removal from water/wastewater. *Environ Technol Innov*, 10, 162-174, 2018.

[167] M. Vhahangwele & G.W. Mugeru. The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> ions. *J Environ Chem Eng*, 3, 2416-2425, 2015.

[168] S. Neupane, S.T. Ramesh, R. Gandhimathi & P.V. Nidheesh. Pineapple leaf (*Ananas comosus*) powder as a biosorbent for the removal of crystal violet from aqueous solution. *Desalin Water Treat*, 54, 2041-2054, 2014.

[169] O.M. Bernstein, T.E. Mcgee, L.E. Silzel & J.W. Silzel. Fluorescent pseudorotaxanes of a quinodicyanocyanine dye with gamma cyclodextrin. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 202-214, 2018.

[170] A. Ahmad, M. Rafatullah, O. Sulaiman, M.H. Ibrahima & R. Hashim. Scavenging behaviour of meranti sawdust in the removal of methylene blue from aqueous solution. *J Hazard Mater*, 170, 357-365, 2009.

[171] Q. Sun & L. Yang. The adsorption of basic dyes from aqueous solution on modified peat-resin particle. *Water Research*, 37, 1535-1544, 2003.

[172] A. Aarfane, A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E.K. Lhadi & M. Bensitel. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium). *J. Mater. Environ*, 5, 1927-1939, 2014.

[173] M.A. Akl, A.M. Youssef & M.M. Al-Awadhi. Adsorption of Acid Dyes onto Bentonite and Surfactant-modified Bentonite. *J Anal Bioanal Tech*. 4, 174, 2013.

[174] Q. Li, Q.Y. Yue, H.J. Sun, Y. Su, B.Y. Gao. A comparative study on the properties, mechanisms and process designs for the adsorption of non-ionic or anionic dyes onto cationic-polymer/bentonite. *J Environ Manage*, 91, 1601-1611, 2010.

[175] Z. Orolinova, A. Mockovčiakova & J. Škvarla. Sorption of cadmium (II) from aqueous solution by magnetic clay composite. *Desalin Water Treat*, 24, 284-292, 2010.

- [176] O. Gok, A.S. Ozcan & A. Ozcan. Adsorption behavior of a textile dye of Reactive Blue 19 from aqueous solutions onto modified bentonite. *Appl Surf Sci*, 256, 5439–5443, 2010.
- [177] A. Reghioia, D. Barkat, A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed, A.A. Al-Kahtani & Z.A. ALOthman (2021) Parametric optimization by Box–Behnken design for synthesis of magnetic chitosan-benzil/ZnO/ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite and textile dye removal. *J Environ Chem Eng*, 9, 105166, 2021.
- [178] N. Bouanimba; Modélisation et Optimisation de la Cinétique de Dégradation Photo catalytique De Polluants Organiques en solution aqueuse. Mémoire de magister. Université de Constantine, Algérie. 2009.
- [179] A. Masoumi & M. Ghaemy. Removal of metal ions from water using nanohydrogel tragacanth gum-g-polyamidoxime: Isotherm and kinetic study. *Carbohydrate Polymers*, 108, 206–215, 2014.
- [180] L.A. Rodrigues & M.L.C.P. Da Silva. An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by co-precipitation method. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 334, 191–196, 2009.
- [181] C.A. Andrade, L.A. Zambrano-Intriago, N.S. Oliveira, J.S. Vieira, L.S. Quiroz-Fernandez & J.M. Rodriguez-Diaz (2020) Adsorption Behavior and Mechanism of Oxytetracycline on Rice Husk Ash: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics of the Process. *Water Air Soil Pollut*, 231, 103, 2020.
- [182] M.N. Zafar, Q. Dar, F. Nawaz, M. Iqbal & M.F. Nazar. Effective adsorptive removal of azo dyes over spherical ZnO nanoparticles. *J Mater Res Technol*, 8, 713–725, 2018.
- [183] F. Zhang, X. Chen, F. Wu & Y. Ji. High adsorption capability and selectivity of ZnO nanoparticles for dye removal. *Colloids Surf A: Physicochem Eng Asp*, 509, 474–483, 2016.
- [184] A.S. Abdulhameed, A.T. Mohammad & A.H. Jawad. Application of response surface methodology for enhanced synthesis of chitosan tripolyphosphate/TiO<sub>2</sub> nanocomposite and adsorption of reactive orange 16 dye. *J Clean Prod*, 232, 43–56, 2019.
- [185] K. Gayathri & N. Palanisamy. Methylene blue adsorption onto an eco-friendly modified polyacrylamide/graphite composites: Investigation of kinetics, equilibrium, and thermodynamic studies. *Sep Sci Technol*, 55, 266–277, 2019.
- [186] I.A. Mohammed, A.H. Jawad, A.S. Abdulhameed & M.S. Mastulia. Physicochemical modification of chitosan with fly ash and tripolyphosphate for removal of reactive red 120 dye: statistical optimization and mechanism study. *Int J Boil Macromol* 161:503–513, 2020.
- [187] K. Oukebdane, I. Lacene Necer & M.A. Didi. Binary comparative study adsorption of anionic and cationic Azo-dyes on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite magnetic nanocomposite: Kinetics, Equilibrium, Mechanism and Thermodynamic study. *Silicon*, 1-14, 2022.
- [188] E. Errais, J. Duplay, F. Darragi, I. M'Rabet, A. Aubert, F. Huber & G. Morvan. Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275, 74-81, 2011.
- [189] K. Chinoune, K. Bentaleb, Z. Boubberka, A. Nadim & U. Maschke. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. *Applied clay science*, 123, 64-75, 2016.
- [190] Q. Liu, B. Yang, L. Zhang & R. Huang. Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite. *International journal of biological macromolecules*, 72, 1129-1135, 2015.

- [191] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye & O.S. Bello. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied water science*, 7, 543–568, 2017.
- [192] M. Ferrah Nacer. Fonctionnalisation de Matrices Polymériques et leurs Applications dans la Rétention de Cd(II), Cu(II), U(VI) et Eu(III).Thèse de doctorat. Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie, 2013.
- [193] V. Garg, R. Kumar & R. Gupta. Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of *Prosopis cineraria*. *Dyes and Pigments*, 62(1), 1–10, 2004.
- [194] E.K. Guechi & O. Hamdaoui. Sorption of malachite green from aqueous solution by potato peel: kinetics and equilibrium modeling using non-linear analysis method. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, 416-424, 2016.
- [195] F.S. Hashem & M.S. Amin. Adsorption of methylene blue by activated carbon derived from various fruit peels. *Desalination and Water Treatment*, 57, 22573-22584, 2016.
- [196] M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad & A. Ahmad. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wastes. *Water Research*, 32, 3085–3091, 1998.
- [197] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh & G.M. Walker. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. *Dyes and pigments*, 77(1), 16-23, 2008.
- [198] G. Alberghina, R. Bianchini, M. Fichera & S. Fisichella. Dimerization of Cibacron Blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature. *Dyes and Pigments*, 46, 129e37, 2000.
- [199] M. Gheju, I. Balcu & G. Mosoarca. Removal of Cr (VI) from aqueous solutions by adsorption on MnO<sub>2</sub>. *Journal of hazardous materials*, 310, 270-277, 2016.
- [200] A. Snik, I. Jioui, M. Larzek, A. Assabbane & M. Zahouily. Cationic Dye Removal (Methylene Blue) from Aqueous Solution Using the Ecologically Friendly Alginate/Hydroxyapatite/Graphene Oxide Nanocomposite Hydrogel Beads. *Water, Air, & Soil Pollution*, 233, 1-30, 2022.
- [201] S. Shojaei, S. Shojaei & M. Pirkamali. Application of Box–Behnken design approach for removal of acid black 26 from aqueous solution using zeolite: modeling, optimization, and study of interactive variables. *Water Conservation Science and Engineering*, 4, 13-19, 2019.
- [202] S. Shojaeia & S. Shojaeib. *Soft Computing Techniques in Solid Waste and Wastewater Management*, edited by Rao Karri, R., Gobinath, R., Hadi Dehghani, M., Application of soft computing techniques for process modeling, optimisation and control of waste water and solid waste, Elsevier - 1st Edition, 23, 381–392 (2021).
- [203] S. Shojaei, S. Shojaei, A. Nouri & L. Baharinikoo. Application of chemometrics for modeling and optimization of ultrasound-assisted dispersive liquid–liquid microextraction for the simultaneous determination of dyes. *NPJ Clean Water*, 4(1), 23, 2021.
- [204] R. Ghelich, M.R. Jahannama, H. Abdizadeh, F.S. Torknik & M.R. Vaezi (2019). Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB<sub>2</sub>-based composite nanofibers. *Composites Part B: Engineering*, 166, 527-541, 2019.
- [205] A. Pourabadeh, L. Baharinikoo, S. Shojaei, B. Mehdizadeh, M. Davoodabadi Farahani & S. Shojaei. Experimental design and modelling of removal of dyes using nano-zero-valent iron: a simultaneous model. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 100(15), 1707-1719, 2020.



- [206] S. Shojaei, S. Shojaei, S.S. Band, A.A.K. Farizhandi, M. Ghoroghi & A. Mosavi. Application of Taguchi method and response surface methodology into the removal of malachite green and auramine-O by NaX nanozeolites. *Scientific reports*, 11(1), 16054, 2021.
- [207] S. Shojaei, M. Rahmani, M. Khajeh & A.R. Abbasian. Magnetic-Nanoparticle-Based Dispersive Micro-Solid Phase Extraction for the Determination of Crystal Violet in Environmental Water Samples. *ChemistrySelect*, 6(19), 4782-4790, 2021.
- [208] F. Portet-Koltalo, K. Oukebdane, F. Dionnet & P.L. Desbène. Optimisation of supercritical fluid extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and their nitrated derivatives adsorbed on highly sorptive diesel particulate matter. *Analytica chimica acta*, 651(1), 48-56, 2009.
- [209] M. Bilal, J.A. Shah, T. Ashfaq, S.M.H. Gardazi, A.A. Tahir, A. Pervez, H. Haroon & Q. Mahmood. Waste biomass adsorbents for copper removal from industrial wastewater—a review. *Journal of hazardous materials*, 263, 322-333, 2013.
- [210] S. Shojaei & S. Shojaei. Optimization of process variables by the application of response surface methodology for dye removal using nanoscale zero-valent iron. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(8), 4601-4610, 2019.
- [211] S. Shojaei, A. Nouri, L. Baharinikoo, M. Davoodabadi Farahani & S. Shojaei. Removal of the hazardous dyes through adsorption over nanozeolite-X: Simultaneous model, design and analysis of experiments. *Polyhedron*, 196, 114995, 2021.
- [212] S. Alizadeh, H. Sadeghi, M. Vosoughi, A. Dargahi & S.A. Mokhtari. Removal of humic acid from aqueous media using Sono-Persulphate process: optimization and modelling with response surface methodology (RSM). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(16), 3707-3721, 2022.
- [213] J.E. Aguiar, B.T.C. Bezerra, A.C.A. Siqueira, D. Barrera, K. Sapag, D.C.S. Azevedo, S.M.P. Lucena & I.J. Silva. Improvement in the adsorption of anionic and cationic dyes from aqueous solutions: A comparative study using aluminium pillared clays and activated carbon. *Separation Science and Technology*, 49(5), 741-751.
- [214] D. Shen, J. Fan, W. Zhou, B. Gao, Q. Yue & Q. Kang. Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems. *Journal of hazardous materials*, 172(1), 99-107, 2009.
- [215] C.E. Farias Silva, B.M.V. da Gama, A.H. da Silva Gonçalves, J.A. Medeiros & A.K. Souza. Basic-dye adsorption in albedo residue: Effect of pH, contact time, temperature, dye concentration, biomass dosage, rotation and ionic strength. *Journal of King Saud University-Engineering Sciences*, 32(6), 351-359, 2020.
- [216] R. Chakraborty, A. Asthana, A.K. Singh, B. Jain & A.B.H. Susan. Adsorption of heavy metal ions by various low-cost adsorbents: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(2), 342-379, 2022.
- [217] B. Mavumengwana-Khanyile, Z. Katima, E.A. Songa & J.O. Okonkwo. Recent advances in sorbents applications and techniques used for solid-phase extraction of atrazine and its metabolites deisopropylatrazine and deethylatrazine: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 99(11), 1017-1068, 2019.
- [218] M. Özacar & İ.A. Şengil. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource technology*, 96(7), 791-795, 2005.

- [219] N.D. Suzaimi, P.S. Goh, N.A.N. Malek, J.W. Lim & A.F. Ismail. Enhancing the performance of porous rice husk silica through branched polyethyleneimine grafting for phosphate adsorption. *Arabian Journal of Chemistry*, 13(8), 6682-6695, 2020.
- [220] A. Sowmya & S. Meenakshi. Effective removal of nitrate and phosphate anions from aqueous solutions using functionalised chitosan beads. *Desalination and Water Treatment*, 52(13-15), 2583-2593, 2014.
- [221] P. Koelsch, P. Viswanath, H. Motschmann, V.L. Shapovalov, G. Brezesinski, H. Möhwald, D. H. Roland, R. Netz, K. Giewekemeyer, T. Salditt, H. Schollmeyer, R. Klitzing, J. Daillant & P. Guenoun. Specific ion effects in physicochemical and biological systems: Simulations, theory and experiments. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 303(1-2), 110-136, 2007.
- [222] C. Hannachi, F. Guesmi, W. Bouguerra & B. Hamrouni. Adsorption of F<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on AFN Anionic Membrane: Kinetics and Thermodynamics Studies. *American Journal of Analytical Chemistry*, 2013, 2013.
- [223] H. Wang, X. Han, Y. Chen, W. Guo, W. Zheng, N. Cai & F. Wu. Effects of F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> on the colloidal stability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in the aqueous phase. *Science of The Total Environment*, 757, 143962, 2021.
- [224] S. Maneepong & S.L. Wada. Stability of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> surface complexes at synthetic goethite/aqueous electrolyte interfaces. *Soil science and plant nutrition*, 37(1), 141-150, 1991.
- [225] J. Dron & A. Dodi. Comparison of adsorption equilibrium models for the study of Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> removal from aqueous solutions by an anion exchange resin. *Journal of hazardous materials*, 190(1-3), 300-307, 2011.
- [226] B.A. Deyerle and Y. Zhang. Effects of Hofmeister anions on the aggregation behavior of PEO-PPO-PEO triblock copolymers. *Langmuir*, 27(15), 9203-9210, 2011.
- [227] T. Oncsik, G. Trefalt, M. Borkovec & I. Szilagy. Specific ion effects on particle aggregation induced by monovalent salts within the Hofmeister series. *Langmuir*, 31(13), 3799-3807, 2015.
- [228] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar & L.A. Escaleira. Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965-977, 2008.

# *Annexe 1*

## DECRETS

### **Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.**

-----

Le Chef du Gouvernement,

Sur le rapport du ministre de l'aménagement du territoire et de l'environnement,

Vu la Constitution, notamment ses articles 85-4° et 125 (alinéa 2) ;

Vu la loi n° 90-08 du 7 avril 1990, complétée, relative à la commune ;

Vu la loi n° 90-09 du 7 avril 1990, complétée, relative à la wilaya ;

Vu la loi n° 03-10 du 19 Joumada El Oula 1424 correspondant au 19 juillet 2003 relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable ;

Vu la loi n° 04-04 du 5 Joumada El Oula 1425 correspondant au 23 juin 2004 relative à la normalisation ;

Vu la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005 relative aux hydrocarbures ;

Vu le décret présidentiel n° 04-136 du 29 Safar 1425 correspondant au 19 avril 2004 portant nomination du Chef du Gouvernement ;

Vu le décret présidentiel n° 05-161 du 22 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 1er mai 2005 portant nomination des membres du Gouvernement ;

Vu le décret exécutif n° 93-160 du 10 juillet 1993 réglementant les rejets d'effluents liquides industriels ;

#### **Décète :**

Article 1er. — En application des dispositions de l'article 10 de la loi n° 03-10 du 19 juillet 2003, susvisée, le présent décret a pour objet de définir les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

#### SECTION 1

##### **DES DISPOSITIONS PRELIMINAIRES**

Art. 2. — Au sens du présent décret on entend par rejet d'effluents liquides industriels tout déversement, écoulement, jet et dépôt d'un liquide direct ou indirect qui provient d'une activité industrielle.

Art. 3. — Les valeurs limites de rejets d'effluents liquides industriels sont celles fixées en annexe du présent décret.

Toutefois, en attendant la mise à niveau des installations industrielles anciennes dans un délai de cinq (5) ans, les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels prennent en charge l'ancienneté des installations industrielles en déterminant une tolérance pour les rejets d'effluents liquides industriels émanant de ces installations. Ces valeurs sont fixées et annexées au présent décret.

Pour les installations pétrolières, le délai est de sept (7) ans conformément aux dispositions législatives en vigueur, et notamment celles de la loi n° 05-07 du 19 Rabie El Aouel 1426 correspondant au 28 avril 2005, susvisée,

En outre et en raison des particularités propres aux technologies utilisées, des tolérances particulières aux valeurs limites sont également accordées selon les catégories industrielles concernées. Ces tolérances sont annexées au présent décret.

#### SECTION 2

##### **DES PRESCRIPTIONS TECHNIQUES RELATIVES AUX REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS**

Art. 4. — Toutes les installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent être conçues, construites et exploitées de manière à ce que leurs rejets d'effluents liquides industriels ne dépassent pas à la sortie de l'installation les valeurs limites des rejets définies en annexe du présent décret et doivent être dotées d'un dispositif de traitement approprié de manière à limiter la charge de pollution rejetée.

Art. 5. — Les installations de traitement doivent être conçues, exploitées et entretenues de manière à réduire à leur minimum les durées d'indisponibilité pendant lesquelles elles ne peuvent assurer pleinement leur fonction.

Si une indisponibilité est susceptible de conduire à un dépassement des valeurs limites imposées, l'exploitant doit prendre les dispositions nécessaires pour réduire la pollution émise en réduisant ou en arrêtant, si besoin, les activités concernées.

#### SECTION 3

##### **DU CONTROLE DES REJETS D'EFFLUENTS LIQUIDES INDUSTRIELS**

Art. 6. — Au titre de l'autocontrôle et de l'autosurveillance les exploitants d'installations générant des rejets d'effluents liquides industriels doivent tenir un registre où sont consignés la date et les résultats des analyses qu'ils effectuent selon des modalités fixées par arrêté du ministre chargé de l'environnement et, le cas échéant, du ministre chargé du secteur concerné.

Les mesures sont effectuées sous la responsabilité de l'exploitant et à ses frais dans les conditions fixées par la réglementation en vigueur.

Art. 7. — Les résultats des analyses doivent être mises à la disposition des services de contrôle habilités.

Art. 8. — Les services habilités en la matière effectuent des contrôles périodiques et ou inopinés des caractéristiques physiques, chimiques et biologiques des rejets d'effluents liquides industriels visant à s'assurer de leur conformité aux valeurs limites fixées en annexe du présent décret.

Art. 9. — Le contrôle des rejets comporte un examen des lieux, des mesures et analyses opérées sur place et des prélèvements d'échantillons aux fins d'analyses.

Art. 10. — L'exploitant de l'installation concernée est tenu d'expliquer, commenter ou fonder tout dépassement éventuellement constaté et fournir les actions correctives mises en œuvre ou envisagées.

# *Annexe 2*



# Binary comparative study adsorption of anionic and cationic Azo-dyes on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite magnetic nanocomposite: Kinetics, Equilibrium, Mechanism and Thermodynamic study

K. Oukebdane<sup>1,1</sup> · I. Lacene Necer<sup>1</sup> · M. A. Didi<sup>1</sup>

Received: 19 September 2021 / Accepted: 21 January 2022  
© Springer Nature B.V. 2022

## Abstract

A magnetic nanocomposite synthesized by co-precipitation of bentonite and iron oxide was used for the selective removal of cationic and anionic azo-dyes from water samples. The structural and morphological characteristics of this composite adsorbent were studied by powder X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Brunauer–Emmett–Teller (BET) experiment and point of zero charge pH ( $pH_{pzc}$ ) analysis. Batch adsorption experiments were carried out for the removal of Bemacid Red dye (BR) and Janus Green dye (JG) from aqueous solutions using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Intercalated Bentonite nanocomposite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt). Effect of contact time, pH, initial dye concentration, temperature and mass of the adsorbent on the adsorption efficiency were investigated. The results showed that the adsorption capacities of BR and JG on Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt were 59.88 and 30.30 mg. g<sup>-1</sup> respectively, and that the adsorption capacities decreased with increasing adsorbent mass. The extraction efficiency reaches the maximum in the range of  $pH_1 = 2.5$  for the anionic dye BR and  $pH_1 = 5.5$  for the cationic dye JG. Adsorption kinetics and adsorption isotherms were in good agreement with the pseudo 2<sup>nd</sup> order kinetic equation and Langmuir equation. Increasing the temperature leads to a decrease in the adsorption capacity of both dyes. Also, the thermodynamic study showed that the sorption of dyes is a spontaneous and exothermic process. From all these results, it was deduced that the dual function of the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt nanocomposite at different pH values allowed it to remove both anionic and cationic dyes. These nano-magnetically modified bentonites with super performance would be used to treat dye-laden wastewater.

**Keywords** Magnetic Separation · Bemacid Red · Adsorption · Janus Green · Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite Nanocomposite

## Highlights

- A Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> intercalated Bentonite nanocomposite was prepared by a coprecipitation method.
- Characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bentonite by SEM, FT-IR, BET and X-ray techniques.
- The adsorption followed pseudo-second-order kinetic model and Langmuir isotherm.
- Thermodynamic analysis shows that process is spontaneous, exothermic and physical.
- The eventual mechanism of the adsorption system was carefully examined.
- Electrostatic interaction plays a key role in the selective adsorption of dyes.
- Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> intercalated bentonite nanocomposite is an efficient adsorbent for the removal of anionic and cationic dyes from aqueous streams.

✉ K. Oukebdane  
oukebdane.khalil@yahoo.fr

Extended author information available on the last page of the article

## 1 Introduction

Wastewater from textile industries is a major source of pollutants causing contamination of water resources [1]. Dyes are common pollutants in the effluents of several industries such as textile processing, paper, leather tanning, cosmetics, and pharmaceutical industries ...etc. [2]. Due to their toxicity, carcinogenicity, mutagenic and teratogenic properties, these dyes have become a major environmental worry [3, 4], so treatment will be essential to eliminate them. Several techniques have been developed to remove them from wastewater, such as oxidation/ozonation, coagulation/flocculation, membrane separation, photo-degradation and biological process, but most of these conventional methods are already proving to be insufficient, and they are also very expensive [4, 5]. The adsorption process has greater economic potential for dye removal due to its efficiency, low energy consumption and simplicity of use [6]. Activated

## Enhanced Removal of Bemacid Blue Anthraquinone Dye by Magnetic Nanocomposite Bentonite-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies

Imane Lacene Nacer, Khalil Oukebdane\* and Mohamed Amine Didi

Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Box 119, Algeria.

\*Corresponding author (e-mail: oukebdane.khalil@yahoo.fr)

Magnetic nanocomposite materials have attracted increasing interest for their use in various scientific applications, including separation processes. The present study investigated the adsorption of the anthraquinone dye Bemacid Blue (BB-dye) on magnetic bentonite (M-Bt) intercalated with iron oxide (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). The structural and morphological characteristics of the adsorbent were analysed by SEM, XRD, FTIR, BET, and pH<sub>zpc</sub> techniques. Batch kinetic and equilibrium experiments were conducted to assess the effect of the system variables, i.e., contact time, initial pH, adsorbent dosage, initial dye concentration and temperature. The results showed that the adsorption of the BB-dye was maximal in an acidic medium at pH ≤ 2.5. The adsorption was analysed using Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich (D-R) isothermal models. Adsorption kinetics and isotherms were found to be in good agreement with pseudo 2<sup>nd</sup> order kinetics and the Langmuir model. From the calculated thermodynamic parameters, the sorption was a spontaneous and exothermic process. Regeneration tests revealed that the magnetic sorbent could be recycled and reused for up to three successive cycles. These results indicate that the prepared nanocomposite M-Bt could be used for BB-dye removal in wastewater treatment considering its advantages such as cost, simplicity of preparation and environmental friendliness.

**Keywords:** Sorption, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, bentonite, bemacid blue dye, magnetic nanocomposite

Received: October 2022; Accepted: January 2023

Water pollution is dangerous for public health and the environment. Human activities, whether industrial, urban or agricultural, are at the root of this pollution [1-3]. For instance, synthetic dyes used in the textile industry are discharged directly into nature without any prior treatment, causing serious damage [4]. To overcome this, many studies have been carried out on water depollution during the last few years [2-6].

Textile dyes are classified as refractory and non-biodegradable organic compounds. The treatment of dye-laden effluent is necessary considering its negative impact on human health and aquatic ecosystems, due to its polluting nature and toxicity [4, 6, 7].

To decrease its impact on the environment, a wide range of methods have been developed for the removal of synthetic dyes from waters and wastewaters, such as chemical precipitation, ion exchange, reverse osmosis, electrochemical treatment and membrane technologies. The application of these processes is often limited due to technical or economic constraints [7, 8]. Currently, solid-liquid phase adsorption is one of the most widely-used treatment separation technologies due to its practical operation, recyclability, economy and other advantages [8, 9]. This technique has also been shown in the literature to be very effective in removing dyes from effluent [10, 11]. Researchers

have confirmed the presence of a wide variety of natural materials [12] that have the capacity to fix quantities of organic pollutants present in water, such as activated carbon [13], biosorbents [14], paper mill sludge [15], zeolitic silica [16] etc.

One such material is bentonite, a type of aluminium phyllosilicate clay found naturally that consists mainly of montmorillonite or smectite [17]. It can be used effectively as an adsorbent for the retention of many pollutants and has been given greater consideration due to its low cost, availability, high specific surface area and environmental friendliness [8, 18]. Nevertheless, these natural clays sometimes offer low adsorption affinity for some pollutants such as dyes due to weak adsorbent-adsorbent interactions [19]. An alternative approach would be to use other efficient and more economical adsorbent materials such as magnetic nanocomposites. The use of magnetic materials for the separation of pollutants in effluent is an innovative technology that is gaining attention [2, 20, 21]. It is a promising method which can be used for rapid removal of pollutants from hazardous waste solutions due to its optimal efficiency, lower cost and simplicity [3, 20]. Magnetic nanocomposites have received increased attention due to the presence of multiple active sites and numerous micro-, meso- and macropores for improved adsorption efficiency. They have certain



## Central composite design optimization study of the sorption of Bemacid blue Anthraquinone dye by Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-bentonite from a cupric medium

Imane Lacene Necer, Khalil Oukebdane and Mohamed Amine Didi

Laboratory of Separation and Purification Technology, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Tlemcen University, Algeria

### ABSTRACT

The present research was devoted to the optimisation of the sorption of Bemacid Blue Anthraquinone dye (BB) in a cupric medium by a magnetic bentonite intercalated with iron oxide 'Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>' (M-Bt). The structural and morphological characteristics of adsorbent was studied by scanning electron microscopy (SEM), powder X-ray diffraction (XRD), BET specific surface area and Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis. A quadratic model was applied to assess and correlate the influential experimental variables using the central composite design (CCD) method. The results of the batch design experiments indicated that the four factors studied initial pH of the solution (1–5), contact time (5–25 min), concentration of copper (1–25% by weight) and the nature of counter ions (Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) play an important role in the sorption process. The R<sup>2</sup> = 0.9945 showed the consistency of the model with the experimental data; the predicted (R<sub>pred</sub><sup>2</sup> = 0.9851) and fitted (R<sub>adj</sub><sup>2</sup> = 0.9068) reflected the robustness of the model. The analysis of variance (ANOVA) of the quadratic model showed that the model is highly significant and its percentage contribution in descending order is as follows: contact time (28%) > pH (27%) > nature of counter ions (23%) > copper concentration (15%). Applying the desirability function, an optimal removal efficiency of the BB dye by the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite nanocomposite of 93.28% was obtained for a contact time of 21.49 min, a pH of 1.38 and a mass percentage of 12.97% Cu(Cl)<sub>2</sub>. The three-dimensional graphs confirmed the relationships between the sorption of the BB dye and the factors studied, describing the behaviour of the sorption system in a batch process. However, the synthesis of bentonite intercalated with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> could be considered as a potential adsorbent for the removal of Bemacid Blue dye in wastewater treatment.

### ARTICLE HISTORY

Received 8 February 2022  
Accepted 4 March 2022

### KEYWORDS

Bemacid blue dye; central composite design; copper; Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/bentonite; magnetic sorption

## 1. Introduction

Currently, the increased use of synthetic dyes in the tanning, textile, food and pharmaceutical industries present a major environmental threat due to the huge amount of untreated dye effluents discharged by these industries [1]. Consequently, these effluents present many problems for the ecological system, because of their toxicity [2]. Hence,

**CONTACT** Khalil Oukebdane  oukebdane.khalil@yahoo.fr

© 2022 Informa UK Limited, trading as Taylor & Francis Group



## المخلص

الهدف من هذا البحث هو دراسة إمكانية استخدام عملية الفصل لاستخلاص الصبغة الزرقاء "BB Bemacide", الحمراء "Bemacide RB", الخضراء "Janus JG" والنحاس (II) في وسط مائي بتقنية الاستخلاص السائل والصلب باستخدام المركب النانوي المغناطيسي "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt". تم إجراء توصيف هذه المادة بواسطة IRTF SFX و SEM و DRX و BET و ATG. أجريت الدراسات التجريبية مع الأخذ بعين الاعتبار تأثير معايير تشغيل معينة (تأثير الأس الهيدروجيني، تأثير الكتلة، وقت التلامس، والتركيز، .. إلخ). من أجل التحقق من صحة أداء المستخلص المستخدم، قمنا بدراسة الجانب الحركي والانتشار والديناميكية الحرارية لامتناس الملوثات الأربعة. أخيراً، قمنا بتصميم تجربة (CCD) لإظهار تأثير كل متغير بشكل مستقل وتبعياتهم.

الكلمات المفتاحية: الاستخلاص المغناطيسي، Janus Green JG، Bemacide red RB، Bemacide blue BB، النحاس (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، (II)-Bt، الحركية، الديناميكا الحرارية، التصميم التجريبي (CCD).

## Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'étude de l'extraction de colorant bleu de Bemacide BB, rouge de Bemacide RB, Janus Green JG et de Cuivre(II) dans un milieu aqueux par la technique d'extraction liquide-solide en utilisant un nanocomposite magnétique le Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt. La caractérisation de ce matériau est faite par SFX, IRTF, MEB, DRX, ATG et BET. Les études expérimentales ont été réalisées en tenant compte de l'influence de certains paramètres opératoires (effet de pH, effet de masse, temps de contact, concentration,..etc). Afin de valider la performance de l'extractant utilisés, nous avons étudié l'aspect cinétique, diffusionnel et thermodynamique d'adsorptions des quatre polluants. Le travail est clôturé par un plan d'expérience (CCD) permet de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et leurs dépendances.

**Mots clés :** Extraction magnétique, bleu de Bemacide BB, rouge de Bemacide RB, Janus Green JG, Cuivre(II), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt, Cinétique, Thermodynamique, plan d'expérience (CCD).

## Abstract

The objective of this work concerns the study of the extraction of Bemacid blue dye BB, Bemacid red RB, Janus Green JG and Copper (II) in an aqueous medium by the technique of liquid-solid extraction using a magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt nanocomposite. The characterization of this material is made SFX, IRTF, SEM, DRX, ATG and BET. The experimental studies were carried out taking into account the influence of certain operating parameters (pH effect, mass effect, contact time, concentration, etc.). In order to validate the performance of the extractant used, we studied the kinetic, diffusional and thermodynamic aspect of the adsorptions of the four pollutants. The work is closed by an experimental design (CCD) to show the influence of each parameter independently and their dependencies.

**Keywords:** Magnetic extraction, Bemacide blue BB, Bemacide red RB, Janus Green JG, Copper(II), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Bt, Kinetics, Thermodynamics, experimental design (CCD).