

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI OUZOU



Faculté des sciences
Département de CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER2

Spécialité : Chimie
Option : Chimie de l'environnement

Réalisé par :

M^{elle} SINIKarima

M^{elle} TIGHILT FERHAT Kahina

Sujet:

***Adsorption des composés phénoliques
des margines sur des bentonites
modifiées***

Membres du jury:

Mr AÏDEN Mohand

Maitre de conférences

UMMTO président

Mr ELIAS Abdelhamid

Maitre de conférences

U M M T O Promoteur

Mr CHAOUCHI Ahcene

Maitre de conférences

UMMTO examinateur

M^{me} DERRIDJ Fazia

Maitre de conférences

UMMTO examinatrice

***Année Universitaire
2010 - 2011***

REMERCIEMENT

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique (**LCAGC**) de l'Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou.

À l'issue de ce travail, nous tenons tout particulièrement à remercier *DIEU* pour nous avoir donné la volonté et la foi nécessaire pour mener à terme ce travail.

Nous tenons tous d'abord à remercier l'encadreur, *Monsieur* ABDELHAMID Elias, maître de conférences chargé de cours à la faculté des sciences pour tous les efforts qu'il a consentis tous au long de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils, la confiance qu'il nous a toujours témoignée nous ont été d'une grande aide et pour tous ce qu'on a appris de lui.

Nous remercions *Mr* S. TAZKRATT, Maître de conférences à l'Université de Tizi-Ouzou qui a bien voulu nous accueillir au sein de son Laboratoire.

Mr AÏDEN Mohand, Maître de conférences chargé de cours à la faculté des sciences d'avoir accepté de présider le jury.

Mme DERRIDJ Fazia, Maître de conférences chargé de cours à la faculté des sciences d'avoir accepté de juger notre travail.

Mr CHAOUCHI AHCÈNE Maître de conférences chargé de cours à la faculté des sciences d'avoir accepté de juger notre travail.

Enfin, nous présentons nos remerciements à nos familles qui nous ont afféré toujours un appui par leur soutien et leur encouragement ainsi qu'à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'aboutissement de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale.....	1
-----------------------------------	----------

I. PARTIE THEORIQUE

I.1. Huile d'olive.....	3
--------------------------------	----------

I.1.1. Les margines.....	3
--------------------------	---

I.1.2. Composition chimique des margines.....	4
---	---

I.1.3. Les composés phénoliques.....	5
--------------------------------------	---

a) Composés phénoliques monomères.....	5
--	---

b) Composés phénoliques à haut poids moléculaire.....	7
---	---

c) Toxicité des composés phénoliques.....	7
---	---

I.2. Les argiles.....	7
------------------------------	----------

I.2.1. Structure des minéraux argileux.....	8
---	---

I.2.2. Classification des minéraux argileux	9
---	---

a- Minéraux à 7 Å	9
-------------------------	---

b- Minéraux à 10 Å.....	9
-------------------------	---

c- Minéraux à 14 Å	10
--------------------------	----

I.2.3. La bentonite	10
---------------------------	----

a) Origine de la bentonite.....	10
b) Propriétés de la bentonite.....	11
c) Domaine d'utilisation.....	12
I.2.4. Les argiles pontées.....	12
❖ Les liquides ioniques.....	12
I.2.5. Propriétés des argiles.....	13
a) L'échange cationique	13
b) Phénomène de gonflement	14
c) L'adsorption	15
❖ Phénomène d'adsorption liquide /solide	15
❖ Types d'adsorption.....	15
♦ Les différents mécanismes d'adsorption	16
I.3. Le micro-onde	19
I.3.1. Historique	19
I.3.2. Techniques et mise en œuvre des micro-ondes.....	19
I.3.3. Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique.....	19
I.3.4. Description et fonctionnement de four micro-onde	20
I.3.5. Interactions micro-ondes –matière	21
➤ Le transfert de chaleur.....	21

I.3.6. Application des micro-ondes en chimie.....	22
I.4. Méthode de planification d'expériences.....	22
I.4.1. Buts d'utilisation.....	23
I.4.2. Les plans factoriels	23
a) Les plans factoriels complets.....	23
b) Plan factoriel à deux niveaux.....	24
c) Notion d'interaction.....	24
d) Plan complet sans interaction. Calculs des effets	24
• Construction de la matrice d'expérience : algorithme de Yates.....	24
I.4.3. Calculs statistiques et interprétation des résultats.....	25
a) Test de signification des effets du modèle.....	25
b) Choix des points expérimentaux.....	26
I.4.4. La modélisation mathématique.....	26
a) Modèle postulé ou modèle a priori.....	27
b) Le modèle de l'expérimentateur.....	27
B. PARTIE EXPERIMENTALE.....	28
II.1. Caractéristiques des adsorbants.....	28

II.1.1. Bentonites de Maghnia Naturelle (BN) et purifiée (BNa).....	28
II.1.2. Bentonite SAZ-1 d'origine américaine.....	29
II.2. Préparation des bentonites intercalées par des cations organiques.....	30
II.2.1 Caractéristiques du sel C10Br.....	31
– Nomenclature et formule: Bromure de 1- décyl-3-méthylimidazolium, $C_{14}H_{27}N_2^+Br^-$	31
II.2.2. Procédure de modification de la bentonite BNa	31
II.3. Appareillage et procédures d'analyse.....	32
II.3.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	32
II.3.2. Spectroscopie UV-Visible.....	32
II.3.3. Procédure de dosage des composés phénoliques.....	32
II.4. Préparation de la margine – Délipidation	34
II.5. Expériences d'adsorption des composés phénoliques sur des bentonites modifiées.....	35
II.5.1. Cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite modifiée B-C10Br...35	
a) Cinétique d'adsorption dans les conditions classiques.....	35
b) Cinétique d'adsorption sous irradiations micro-ondes.....	35
c) Détermination de la température finale à l'arrêt de l'irradiation.....	37
II.6. Etude paramétrique sous irradiations micro-onde.....	37
III. RESULTATS ET INTERPRETATION.....	39
III.1. Modification de la bentonite sodique (BNa).....	39
III.1.1. Etude du spectre de la bentonite sodique BNa.....	39
a) Vibrations des liaisons O-H de structure (eau de constitution).....	40
b) Vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al et Si-O-Mg.....	40

c) Vibrations des liaisons O-H de l'eau adsorbée.....	40
III.1.2. Etude du spectre infrarouge du sel C10Br.....	40
III.1.3. Etude du spectre infrarouge de la bentonite modifiée.....	41
III.2. Etude de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques.....	43
III.2.1. Cinétique d'adsorption dans les conditions classiques.....	43
III.2.2. Cinétique d'adsorption sous irradiations micro-ondes.....	45
III.3. Etude paramétrique.....	46
III.3.1. Effet du pH.	47
III.3.2. Effet de la concentration initiale en composés phénoliques	47
III.3.3. Etude comparatif du pouvoir d'adsorption des différentes bentonites modifiées....	47
III.3.3. Evaluation des effets des paramètres – Calcul des effets.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	51
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	52
LISTE DES FIGURES.....	56
LISTE DES TABLEAUX.....	58
ANNEXE.....	59

Introduction générale

Les pays producteurs d'huile d'olive sont confrontés actuellement à un sérieux problème environnemental généré par les effluents d'huileries d'olive (margines). Il y'a un siècle en arrière, le problème des margines ne se posait pas encore. Les quantités d'huile d'olive produites alors, de manière traditionnelle, étaient bien moins importantes que les quantités actuelles; la nature pouvait donc absorber et épurer les déchets de la production d'huile d'olive. De nos jours, des procédés modernes d'extraction d'huile d'olive ont été développés afin d'extraire un maximum d'huile. Ces nouveaux procédés engendrent plus de margines que les méthodes traditionnelles. Les usines dotées d'équipement modernes, génèrent des quantités de margines importantes (1-1.5 litres/Kg d'olives traités), rejetés soit dans des cours d'eau, soit épandues sur le sol.

Fortement chargées en matières organiques, ces margines exigent une forte consommation d'oxygène, affectent la qualité des eaux et dégradent les sols. Le rejet de ces effluents dans les égouts et dans les rivières, sans traitement préalable, pose aussi de sérieux problèmes pour le système aquatique. Leur effet nocif dérive en partie de leur contenu en composés phénoliques qui peuvent inhiber la croissance des micro-organismes, particulièrement les bactéries, ce qui diminue la décomposition biologique naturelle.

Cependant, le développement des techniques de remédiassions aux problèmes de contamination des eaux usées est en cours de progression, et ce par le biais des résultats de travaux de plusieurs recherches à l'échelle internationale. Parmi les méthodes de décontamination étudiées, celle qui utilise les matériaux d'origine naturelle ou synthétique qui ont la capacité de séparer divers composés chimiques à partir des solutions liquides par adsorption.

Notre travail s'inscrit dans le cadre de cette thématique, qui constitue une partie d'un projet de recherche développé au sein du Laboratoire de Chimie Appliquée et Génie Chimique et dont l'objet est d'élaborer et de tester des matériaux adsorbants pouvant séparer les constituants organiques des margines, particulièrement les composés phénoliques.

Ainsi, des argiles, notamment deux types de bentonites dont l'une est d'origine algérienne (B) et l'autre d'origine américaine (SAZ), sont modifiées et testées dans la séparation des composés phénoliques à partir des margines par adsorption. Les essais de modification des argiles, en utilisant des liquides ioniques (sels alkylimidazolium), sont effectués au cours de ce travail pour la bentonite B et dans des travaux antérieurs pour la

bentonite SAZ. Cependant, l'ensemble des échantillons de bentonites modifiées sont testés dans l'adsorption des composés phénoliques au cours de cette étude, présentées dans les trois parties de ce mémoire:

La première partie est une synthèse bibliographique concernant: l'huile d'olive, les margines, les composés phénoliques, les argiles dont les bentonites, l'utilisation des micro-ondes dans les transformations physico-chimiques et les méthodes de planification d'expériences.

Dans la deuxième partie (partie expérimentale), sont présentés: les matériaux, les produits chimiques, l'appareillage, les méthodes d'analyse et les expériences de modification des bentonites et d'adsorption des composés phénoliques utilisés dans ce travail.

La troisième partie rassemble les résultats expérimentaux et leurs interprétations.

I. PARTIE THEORIQUE

I.1. Huile d'olive

L'huile d'olive est un mélange de nombreuses substances chimiques appartenant à différentes familles de composés chimiques, notamment: les Lipides, la vitamine E, la provitamine A (carotène), les acides gras saturés, les acides gras insaturés, l'acide oléique et l'acide linoléique.

L'acide oléique réduit le taux de " mauvais " cholestérol dans le sang (cholestérol LDL) et maintient le taux de " bon " cholestérol (HDL). L'huile d'olive contient également des quantités nécessaires d'acides gras essentiels polyinsaturés (de 5 à 15 %), lesquels ne peuvent pas être produits par le corps humain et doivent donc être fournis par notre alimentation. Elle ne contient qu'une faible quantité d'acides gras saturés (AGS) (de 8 à 20 %), connus pour augmenter le taux de mauvais cholestérol.

L'huile d'olive est aussi riche en anti-oxydants, comme la vitamine E et les polyphénols, qui permettent de prévenir les maladies cardio-vasculaires, les cancers et le vieillissement de certains tissus et organes : cerveau, foie, globules sanguins, muscles et parois artérielles. Les polyphénols sont des composants mineurs des végétaux que l'on trouve essentiellement dans les légumes et les fruits.

I.1.1. Les margines

Les margines sont les déchets de l'huilerie d'olive issus du processus de production de l'huile.

Ce résidu aqueux est un liquide rougeâtre sombre et très vite, en raison d'une série de processus enzymatiques, il se dégrade et se transforme en liquide noir et nauséabond fortement polluant [1]. La quantité et la qualité de la marge générée est variable. Elle dépend du système de trituration, du type d'olive, de l'eau utilisée, etc. Ainsi, le mode de pressage traditionnel ne produit que 400 à 600 kg de marge par tonne d'olive alors que les nouvelles techniques de pressage produisent pour la même quantité d'olive entre 1000 à 1500 L de marge dont 94% d'eau.

Le pouvoir polluant des margines est dû à des causes diverses parmi lesquelles nous soulignons les principales [2]:

- L'acidité qui est la première cause directe de la mort des poissons lorsque la marge est déversée dans le lit des fleuves ou en mer,
- la teneur en matière grasse, qui provoque la formation d'une couche à la surface de l'eau empêchant l'oxygénation et le passage de la lumière ce qui nuit au développement normal de la faune et de la flore,
- les composés phénoliques toxiques qui se fixent au sol et qui inhibent l'activité microbienne et

- les résidus de pesticides fixés au sol qui nuisent aux plantes.

Le pouvoir polluant de la margine est évaluable en terme de DBO5. En le comparant aux autres industries, l'industrie oléicole est de loin la plus polluante. Elle équivaut à une pollution produite par 6 millions d'habitants (moyenne de 60 g de DBO5 par jour par personne).

I.1.2. Composition chimique des margines

Les margines ont une couleur brune à brune-rougeâtre, d'aspect trouble avec un fort pouvoir tampon [3]. Ces effluents ont une forte charge saline et sont très acides, riches en matières organiques et en polyphénols peu biodégradables. Ces eaux sont caractérisées par un pH de 4.5 à 5 et une conductivité de l'ordre de 10 mS/cm, due surtout aux ions potassium, chlorure, calcium et magnésium. La DCO et la DBO5 peuvent respectivement dépasser les 100 et 200 g/l.

La composition chimique des margines est assez variable. Elle est due essentiellement aux facteurs suivants :

- Stade de maturation des olives,
- Conditions climatiques,
- Variété des oliviers,
- Système de culture,
- Situation géographique,
- Temps de stockage des olives avant la trituration,
- Techniques et lieu de stockage,
- Nature de conservation des olives,
- Procédé d'extraction d'huile d'olive qui représente l'élément le plus important.

La composition chimique moyenne des margines est donnée dans les tableaux 1 et 2 suivants :

Tableau I.1. Composition chimique des margines [4, 6].

Composant	Teneur [%] massique
Eau	83 – 88
Matière organique	10.5 – 15
Matières minérales	1.5 – 2
Matières azotées totales	1.25 – 2.4
Matières grasses	0.03 – 1
Polyphénols	1.0 – 1.5

La matière organique présente dans la margine représente 10 à 15 % de la masse totale avec une composition variable:

Tableau I.2. Composition de la matière organique de la margine [7].

Composants	Procédés	
	Pressoirs (Quantité en ppm)	Système à 3 phases (Quantité en ppm)
Sucres totaux	20 000 à 80 000	5 000 à 26 000
Substances azotées	5 000 à 20 000	1700 à 4 000
Acides organiques	5 000 à 10 000	2 000 à 4 000
Polyalcools	1 000 à 1500	3 000 à 5 000
Pectines, mucilages	1 000 à 1500	2 000 à 5 000
Polyphénols	1 000 à 2400	3 000 à 2300
Matières grasses	300 à 1 000	5 000 à 23 000

En général, ces constituants qui attribuent au profil polluant des margines sont responsables des sérieux dégâts environnementaux. La toxicité et la coloration brune-rougeâtre à noire des margines est attribuée aux composés phénoliques non biodégradables qui empêchent le processus d'autoépuration. Ces caractéristiques confèrent aux margines une pollution au moins 100 fois plus que celle des eaux usées urbaines [8].

I.1.3. Les composés phénoliques

Les composés phénoliques sont en quantité appréciable (3 à 12 g.l⁻¹ de margines) dans les effluents des huileries d'olive. Ils proviennent de l'hydrolyse enzymatique des glucides et des esters de la pulpe d'olive au cours du processus d'extraction. Leur solubilisation dans l'huile est cependant bien inférieure à celle dans les eaux de végétation, ce qui explique leur concentration élevée détectée dans les margines. Les caractéristiques organoleptiques de l'huile d'olive vierge dépendent de la présence des composés phénoliques et des substances volatiles. La teneur en composés phénoliques dans les margines dépend du système d'extraction de l'huile d'olive [5].

On distingue des composés phénoliques monomères et des composés phénoliques à haut poids moléculaire (polyphénols).

a) Composés phénoliques monomères

Parmi les composés phénoliques monomères, on cite :

◆ Plusieurs **acides phénoliques** dont :

- Acide caféique (trans), acide caféique (cis), acide p-coumarique, acide protocatechique,

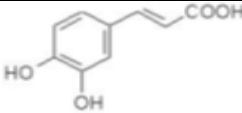
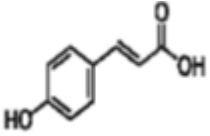
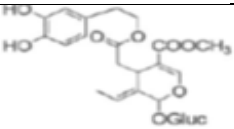
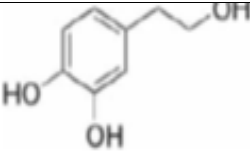
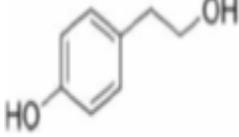
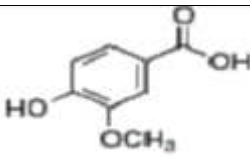
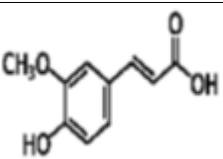
- acide 4-hydroxyphenylacétique, acide vanillique, acide syringique et acide p-hydroxybenzoïque,

- acide p-hydroxyphénylacétique, acide vanillique et acide 3,4,5-triméthoxybenzoïque [9,10].

♦ Les **alcools phénoliques** tels que : le 4-hydroxyphényl alcool, 3,4-dihydroxyphényl. Ces alcools sont parfois associés à des glucosides comme le 4-diglucoside 1,3 (3,4 dihydroxyphényl) éthanol.

♦ D'autres composés phénoliques comme: l'oleuropeine, L-caféyl- glucose, tyrosol, hydroxytyrosol, apéginine, luteoline. L'oleuropeine est très abondant dans les margines et se caractérise par un goût amer.

Tableau I.3. Structure et teneur de quelques monomères phénoliques rencontrés dans les margines [11, 15].

Composés phénoliques	Structures	Concentrations
Acide caféique		0,32-1,36 (mM)
Acide p-coumarique		0,19-0,57 (mM)
Oleuropéine		0,056 (mM)
Hydroxytyrosol		37,9 - 143,34 (mg.L ⁻¹)
Tyrosol		8,51 – 9,43 (mg.L ⁻¹)
Acide vanillique		20 (mg.L ⁻¹)
Acide ferullique		95 (mg.L ⁻¹)

b) Composés phénoliques à haut poids moléculaire

Les polyphénols identifiés dans les margines sont essentiellement les anthocyanes et les tanins dont la concentration peut atteindre 12 g/l [16].

Les tanins sont des polyphénols dont les structures sont complexes, conventionnellement classés en tanins hydrolysables et tanins condensés.

- ◆ Les tanins hydrolysables renferment deux groupes:
 - Esters d'acides phénoliques et sucres.
 - Glucosides, c'est le groupe le plus abondant et l'acide gallique est le plus important.
- ◆ Les tanins condensés, appelés aussi flavotanins, sont formés par la polymérisation de la catéchine à différents degrés. Leur poids moléculaire est compris entre 500 et 3000 et ils sont souvent associés aux anthocyanes. Traités par HCl 5N en milieu alcoolique, ils sont dégradés en pigments anthocyaniques de coloration rouge (cyanidine).

En ce qui concerne la lignine, aucun auteur n'a cité la présence de ce polymère dans les margines, bien que les pulpes d'olives soient très riches en composés lignocellulosiques [17].

c) Toxicité des composés phénoliques

Les margines posent de sérieux problèmes de pollution par leurs concentrations élevées en matière organique et en polyphénols. Des études de toxicité et de biodégradabilité ont montré que les composés phénoliques qui sont de nature humique et responsables de la coloration noire, sont très peu toxiques et très difficilement biodégradables. Par contre, les composés taniques sont très toxiques mais biodégradables.

Dans les margines d'olive, seuls quelques microorganismes arrivent à se développer. Ce sont essentiellement des levures et des moisissures. Dans la plupart des cas, il y a absence de microorganismes pathogènes et ils ne posent alors aucun problème de point de vue sanitaire. Le pouvoir antimicrobien des margines est lié essentiellement à l'action exercée par les phénols monomériques et les pigments bruns ou catéchol-mélaninique. Ces effluents agissent sur les bactéries en dénaturant les protéines cellulaires et en altérant les membranes. Ils peuvent inhiber également l'activité des bactéries symbiotiques fixatrices d'azote dans le tube digestif des ruminants en inhibant leur activité enzymatique [6, 17].

I.2. Les argiles

Le mot argile provient du mot grec « Argos » ou de latin « argilo » qui veut dire Blanc. C'est une matière première utilisée depuis longtemps dans les différentes activités de la vie humaine. Ce sont des roches constituées d'une variété de minéraux très fins, plus ou moins définis, et dont la forme est généralement aplatie. Elles peuvent être constituées aussi par d'autres espèces dont les plus fréquentes sont la Silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des Carbonatés [18]. Les minéraux

argileux sont surtout des silicates d'alumine, dont la forme cristallographique se traduit par l'existence d'empilements de feuillets ou agrégats fibreux, dont la dimension moyenne est de $2\mu\text{m}$ environ [19]. Ils possèdent certaines caractéristiques qui les distinguent en tant que groupe. L'analyse chimique montre que l'argile est composée essentiellement de silice, d'alumine, d'eau et souvent de quantités non négligeables de fer (Fe), magnésium (Mg) et de faibles quantités de sodium (Na) et de potassium (K) [20].

I.2.1. Structure des minéraux argileux

Les argiles sont des phyllosilicates dans lesquels les tétraèdres de SiO_4 forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires. Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure 1. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O^{2-} et OH^-) et tétraédriques O^{2-} . Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}) en position tétraédrique ou octaédrique [21,22].

Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, Fe^{3+}) et /ou octaédrique ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} , ou $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.

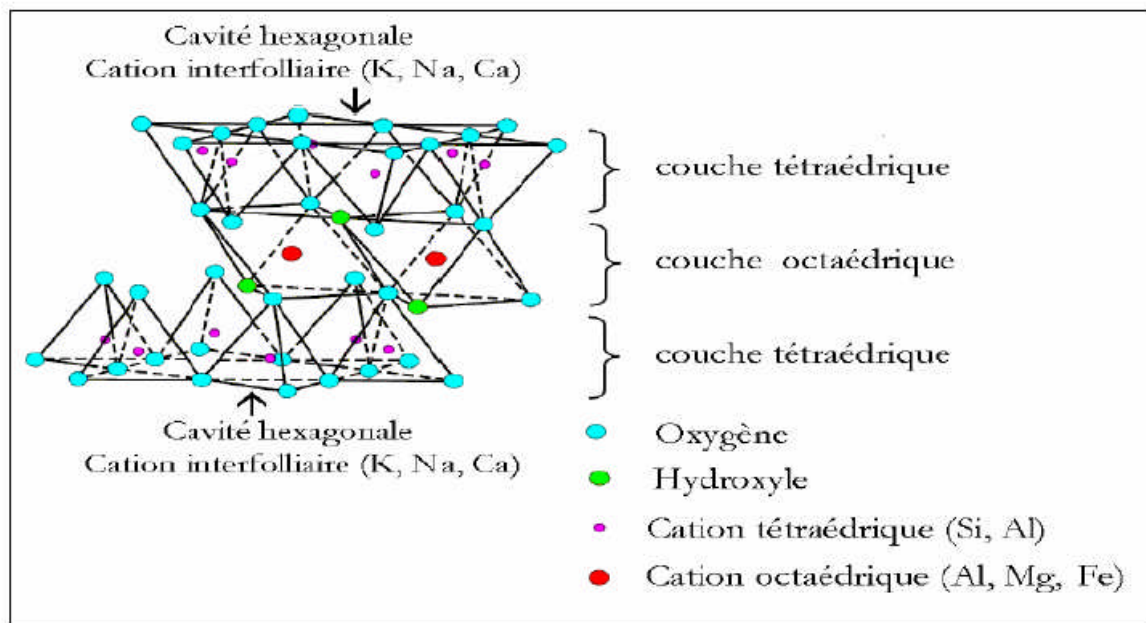


Figure I.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1.

I.2.2. Classification des minéraux argileux

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

a- Minéraux à 7 Å

Chaque feuillet est constitué par l'association d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, le représentant de cette famille et le plus commun est la kaolinite, c'est un minéral dioctaédrique où il se produit très peu de substitutions isomorphiques [19].

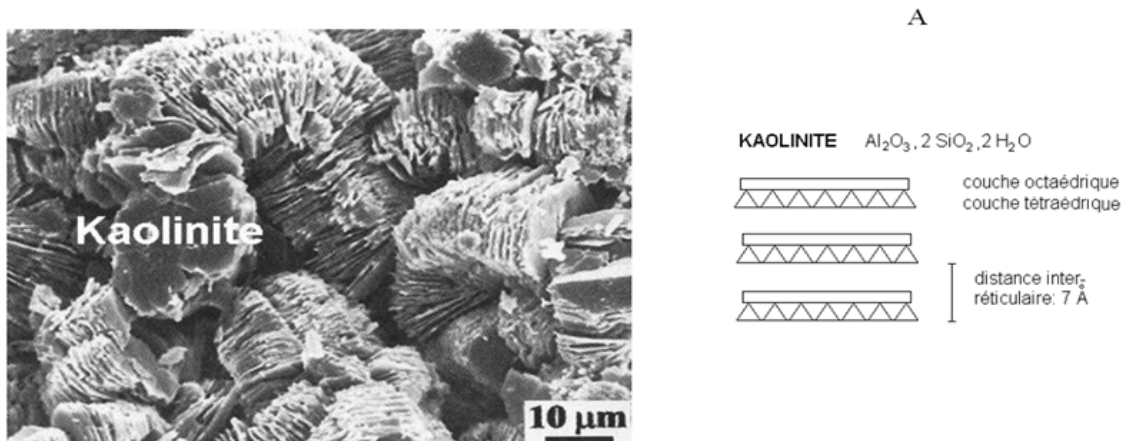


Figure I.2. Structure d'une minérale argileuse (Kaolinite).

b- Minéraux à 10 Å

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich par deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette famille, sont en trop, les micas (illites) et la glauconite.

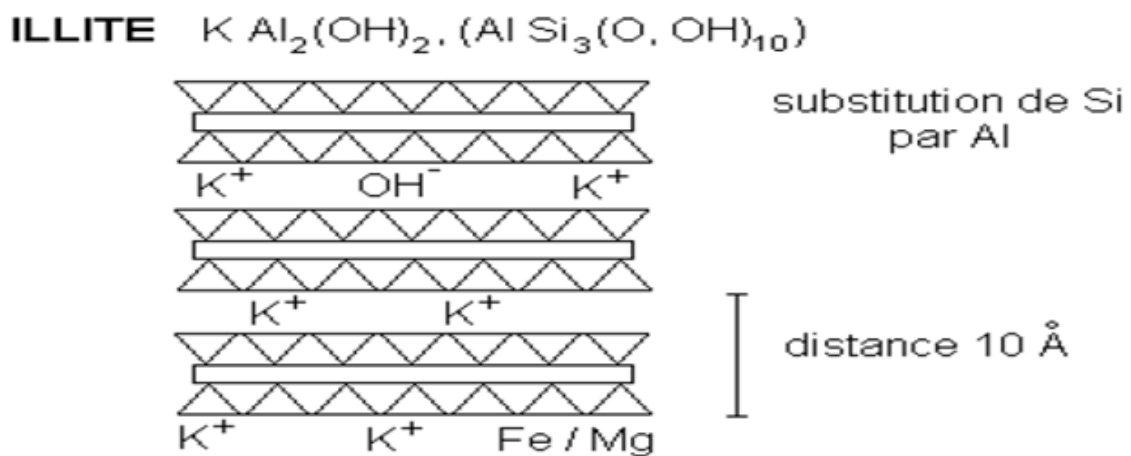


Figure I.3: Structure d'une minérale argileuse (ILLITE).

c- Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué par l'alternance de feuillets T:O:T. Son épaisseur est d'environ 14 Å. Les éléments appartenant à cette famille sont appelés généralement les chlorites vrais. Lorsque ces chlorites présentent un déficit de charge, La substitution peut se faire par la présence des cations hydratés entre deux feuillets, ce qui conduit à des chlorites gonflants [20].

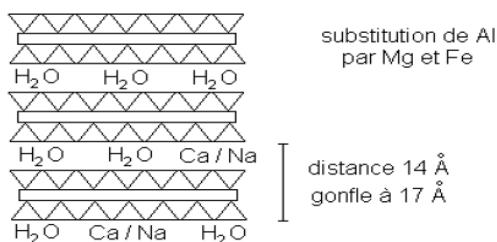
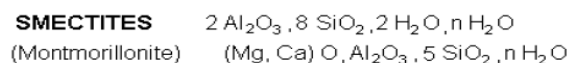
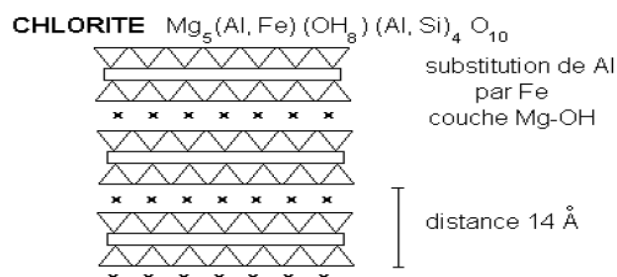
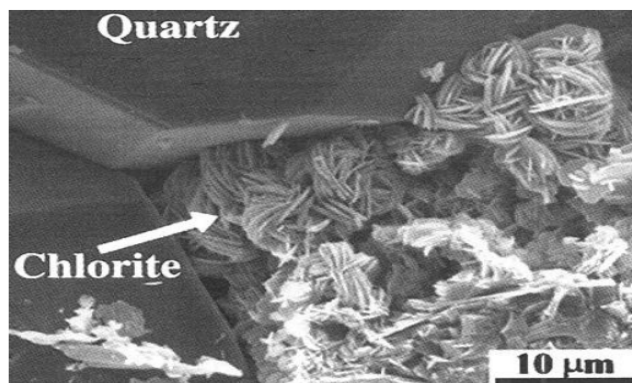


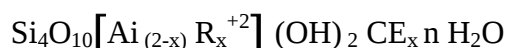
Figure I.4. Structure de minéraux argileux « Chlorite, la montmorillonite ».

I.2.3. La bentonite

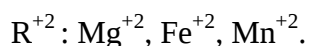
a) Origine de la bentonite

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 la Vienne (France).

La formule générale de la montmorillonite :



Avec :



Ai : peut-être Fe^{+3} , Cr^{+3} .

x : charge du feuillet.

CE : cations interfoliaire : Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2}

R : est constitué de Magnésium (Mg) dans les montmorillonites types, aussi il existe un nombre de variétés chimiques où R est remplacé par différents cations divalents Fe, Mn, Cr.

Nous avons précédemment vu que le feuillet de la montmorillonite est du type 2/1. (Chaque couche octaédrique est comprise entre deux couches tétraédriques), l'équidistance entre feuillets est de $10\text{\AA}$, les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles reliés à l'atome d'aluminium central par des liaisons de coordinance. Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par des atomes d'oxygène à l'atome de silicium central et aux atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons covalence. On constate que deux cavités hexagonales peuvent se trouver superposées et dont certains ions métalliques de grande dimension tels que le Calcium de $1.06\text{\AA}$, ou le Sodium $0.98\text{\AA}$ peuvent y prendre place, ces derniers, demeurent à l'extérieur au réseau et échangeables et leur fixation permet la compensation d'un déficit électrique dû à la substitution partielle dans le réseau cristallin de Al^{+3} par Mg^{+2} [20].

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 Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'sila) avec des réserves de deux millions de tonnes.

b) Propriétés de la bentonite

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

1. La faible cohésion entre les feuillets, le clivage est aisé et spontané dans l'eau (une grande dispersion).

Lorsqu'il n'y a pas de clivage, l'eau et ses électrolytes pénètrent entre les feuillets et les font écarter, cette propriété est celle du gonflement et elle est spécifique.

2. La dispersion étant grande, la réactivité de surface est également grande est particulièrement vis-à-vis des ions OH^- .

3. Les suspensions de bentonite très finement divisées sont, très sensibles à la valeur du pH, à la nature et à la concentration des électrolytes, présentent une grande partie des propriétés des suspensions colloïdales.

4. Les cations fixés à la surface des feuillets ont des propriétés particulières, ils sont remplaçables par d'autres cations suivant une réaction d'échange d'ions entre deux sels. Il s'agit en réalité d'une réaction réversible à laquelle sont applicables toutes les lois classiques des équilibres chimiques (lois d'action de masse, lois du déplacement d'équilibre, etc.) [23].

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des smectites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption.

c) Domaine d'utilisation

La structure particulière de la bentonite et son exploitation peu onéreuse lui confèrent certaines propriétés. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement, aussi par des propriétés rhéologiques particulières (thixotropie) qui rendent son application très utile dans divers domaines. On peut citer son emploi comme terre décolorante dans l'industrie des matières grasses, en tant que liant dans le génie civil et comme catalyseur et échangeur d'ions dans l'industrie chimique et pétrolière.

Aussi, elle est utilisée dans l'industrie du papier, textile, et du cuir, comme adsorbant adéquat dans l'épuration des eaux résiduaires contaminées par les métaux lourds, et dans les produits cosmétiques [24].

Dans le domaine de forage elle constitue un support colloïdal des boues à base d'eau et un allégeant dans les laitiers de ciment. Elle est utilisée sous forme d'argile pontée avec la formation des matrices inorgano-organo argileuses par procédé d'intercalation des différentes substances organiques parmi eux le monomère d'acide acrylique.

I.2.4. Les argiles pontées

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire. Divers types de composé sont utilisés dans le pontage des argiles, notamment des sels comme les liquides ioniques.

❖ Les liquides ioniques

Les liquides ioniques (LI) sont des sels liquides se différenciant de l'ensemble des sels fondus par une température de fusion inférieure à 100°C (arbitrairement fixée en référence à la température d'ébullition de l'eau) mais un grand nombre d'entre eux sont liquides à température ambiante. Les LI sont constitués d'un cation le plus souvent organique, associé à un anion organique ou inorganique [25].

Les cations rencontrés sont généralement volumineux et dissymétriques. Les plus classiques sont des ammoniums ou phosphoniums quaternaires, tels que les tétraalkylammoniums ou tétraalkylphosphoniums mais de nombreux LI sont à base de systèmes hétéroaromatiques comme les alkylpyridiniums, les triazoliums ou encore des

alkylpyrrolidiniums. Les plus étudiés sont les sels d'imidazoliums diversement substitués sur les atomes d'azote et de carbone.

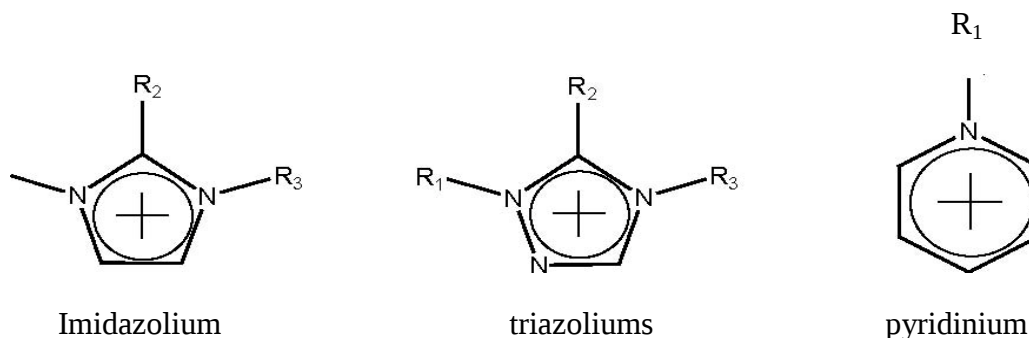


Figure I.5. Cations des LI

Les anions mis en œuvre sont des anions inorganiques ou organiques tels que les anions tétrafluoroborate (BF_4^-) et hexafluorophosphate (PF_6^-) très utilisés en chimie organique ou organométallique pour conférer une solubilité recherchée aux espèces ioniques sont à la base de très nombreux sels liquides. Pour ce qui est des anions organiques, les anions fluorés (CF_3CO_2^-) sont très intéressants notamment en catalyse organométallique.

A cause de la grande performance des bentonites intercalées et surtout leurs stabilités thermiques et dans une dynamique de recherches scientifiques, de nombreux laboratoires de recherches scientifiques de différents horizons et de différentes spécialités se sont intéressés aux argiles pontées. Dans le domaine de l'adsorption et malgré leurs instabilités thermiques, les complexes organo-argileux (COA), hydrophobes et organophiles, ont été largement utilisés dans la dépollution des eaux contaminées par certains micropolluants organiques tels que des phénols, des pesticides, des colorants, ...

I.2.5. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales: leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement, et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

a) L'échange cationique

Le phénomène d'échange d'ions peut être invoqué quand :

- ❖ La phase solide (constituant l'échangeur d'ions) imprégnée de liquide, développe à sa surface des charges positives ou négatives qui sont alors exactement compensées par des charges de signe opposé apportées par les ions de la solution. L'ensemble (solide, ions compensateurs) constitue la phase échangeuse d'ions. Sa charge totale nette doit être nulle.
- ❖ Les charges portées par le solide sont soit localisées au niveau de groupements fonctionnels ionisés (par exemple les groupes silanol ou aluminol en bordure des feuillets d'argile), soit délocalisées (par exemple la charge permanente résultant de substitutions isomorphiques au sein du cristal argileux).

On considère que les zones de surface où sont concentrées les charges électrostatiques constituent des sites d'échange d'ions. En général, quand il y a substitution avec déficit de charges dans la couche tétraédrique, la compensation peut se faire par l'introduction de cations dans les cavités hexagonales de sa couche élémentaire d'oxygènes, donc sur l'une des faces basales du feuillet. Dans ce cas les cations sont énergiquement liés et peuvent être communs à deux feuillets successifs, ils donnent une grande stabilité aux empilements de feuillets comme pour le cas des illites.

Quand la substitution a lieu dans une couche octaédrique enfermée entre deux couches tétraédriques, les charges d'appoint se placent également dans les cavités hexagonales de l'une des couches tétraédrique. Ainsi les cations étant éloignés de la couche déficitaire, seront très faiblement liés, c'est le cas de la montmorillonite...

Les cations échangeables sont donc constitués principalement par les porteurs de charges de compensation faiblement fixés sur les plans basaux des feuillets et aussi, dans une certaine mesure, par ceux retenus latéralement dont les charges satisfont les valences rompues aux limites du cristal. La quantité de cations susceptibles d'être échangée, représente la capacité d'échange de cations (C.E.C), exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile calcinée à 1000 C°. Pour les montmorillonites, selon leurs origines, elle varie selon certains auteurs de 80 à 150 méq/100g, [21].

b) Phénomène de gonflement

Mise en suspension aqueuse, l'argile et plus particulièrement la montmorillonite, fixe une quantité notable d'eau sous différentes formes :

*Eau libre : c'est l'eau qui n'a aucun lien avec l'argile elle s'élimine par évaporation aux conditions atmosphériques normales.

*Eau liée : Elle comprend l'eau d'imbibition (eau d'humidité), et l'eau interfeuillet. Concernant la première, le grain présente une surface chargée électriquement, autour de laquelle s'orientent les dipôles d'eau. Par chauffage, cette eau sera éliminée d'autant plus facilement que sa distance à la surface est grande. Quand la deuxième, elle représente l'eau qui pénètre dans le grain entre chaque feuillet et augmente ainsi la distance réticulaire.

(Figure 6) [22].

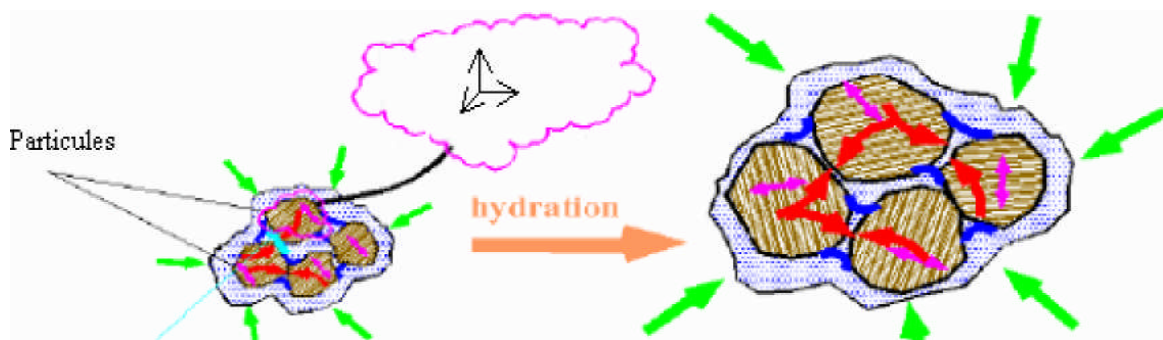


Figure I.6. Argile gonflante

c) L'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles [26].

Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës :

Gaz/Liquide, Liquide/Liquide, gaz/solide, liquide/solide et solide /solide.

❖ Phénomène d'adsorption liquide /solide

L'adsorption liquide/solide étant un phénomène localisé à l'interface liquide-solide, la structure et les propriétés de cet interface seront déterminantes [27]. Elle consiste en une adhésion des molécules à la surface d'une matière absorbante grâce à l'attraction moléculaire, cela implique que seules les molécules se trouvant à la surface de la matière absorbante sont actives, tandis que celles qui se trouvent au sein de celle-ci n'y participent pas, parce que leurs forces d'attraction sont neutralisées par celles des molécules voisines [28].

Le terme surface, doit s'étendre à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide en grains non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par les fissures, cavernes, capillaires et les pores accessibles aux molécules de la phase liquide. Le solide est appelé adsorbant, le liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat. L'adsorption s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un phénomène exothermique.

❖ Types d'adsorption

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

◆ Adsorption physique

La fixation est due à des forces d'interaction physique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ces forces d'interactions, qui font intervenir les forces de Van der Waals, ainsi que les liaisons hydrogène sont de nature physique sans transformation de la surface. Cette physisorption est un processus qui ne requiert que les énergies de l'ordre de quelques Kilocalories par mole, elle est favorisée par un abaissement de la température [29].

◆ Adsorption chimique

Elle est accompagnée par une réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat ; c'est-à-dire avec une transformation de la surface. Il en résulte que dans la chimisorption l'adhésion des molécules est beaucoup plus forte que dans l'adsorption physique. Elle met en jeu des énergies en général supérieures à 10Kcal/mole. Elle est favorisée en général par un accroissement de la température. L'adsorption physique est un phénomène exothermique [29].

Les modèles de sorption

Les interactions solides/solution sont à la base des phénomènes de sorption par des solides minéraux. Deux types de modélisation des phénomènes d'interaction des ions avec les argiles ont été relevés dans la littérature.

✓ Le premier s'intéresse à l'aspect moléculaire de l'adsorption, en considérant des mécanismes de complexation de surface entre les ions et la surface chargée du matériau. Ce type met en jeu des sites acides localisés en bordure des feuillets argileux, et dépend donc du pH de la solution.

✓ Le deuxième type de modélisation rend compte des phénomènes au niveau macroscopique, c'est la théorie des échangeurs d'ions, ce type fait intervenir la charge structurale des smectites, dont les contre-ions sont notés cations compensateurs.

Les modèles de complexation de surface

Les complexes qui se forment entre des groupements fonctionnels de surface et des constituants d'une solution aqueuse peuvent se classer en deux grandes catégories. Si aucune molécule d'eau ne s'interpose entre le groupement fonctionnel de surface et la molécule ou l'ion auquel il est lié, le complexe est dit de sphère interne. Si une molécule d'eau au moins s'interpose entre eux, le complexe est dit de sphère externe (Fig.7).

De manière générale, les complexes de sphère externe mettent en jeu des mécanismes électrostatiques, et sont souvent moins stables que les complexes de sphère interne, qui eux mettent en jeu des liaisons ioniques, voire covalentes. L'importance relative des deux mécanismes de sorption, dépend de la composition chimique de la solution [26].

♦ Les différents mécanismes d'adsorption

Trois principaux mécanismes d'adsorption ont pu être clairement identifiés [28].

- Tout d'abord il peut se former des complexes de sphère interne, qui mettent alors en jeu la cavité hexagonale des argiles.
- Ensuite, les cations adsorbés peuvent apparaître sous forme de complexes de sphère externe, qui incluent la sphère de solvation des cations.
- Enfin, si l'ion solvaté ne forme pas de complexe avec un groupement fonctionnel chargé de la surface, mais interagit avec la surface seulement de façon délocalisée, il se trouve alors dans ce qu'on appelle une couche diffuse. Ce dernier mécanisme "d'adsorption" met en jeu des ions qui demeurent totalement dissociés de la surface et sont libres de se déplacer dans la solution aqueuse environnante.

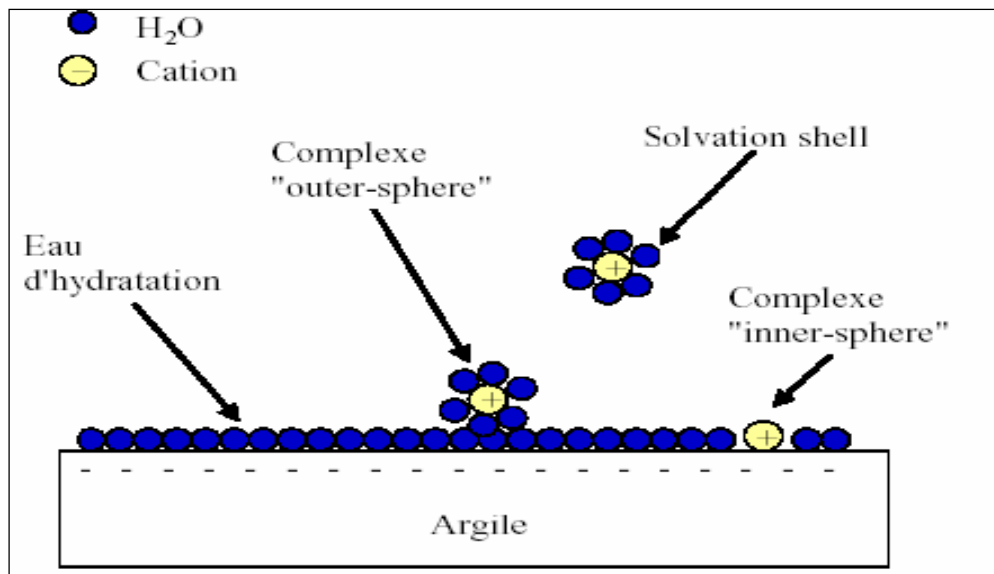


Figure I.7. Représentation des complexes "sphère interne" et "sphère externe".

Modèles des isothermes d'adsorption

- Isothermes de Freundlich

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q = K_f \cdot C_e^{1/n}$$

Avec: K_f : capacité d'adsorption

n : intensité d'adsorption.

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

(mg/g) C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

Ce modèle a été très utilisé pour décrire l'adsorption des traces de métaux et des pesticides. Les coefficients K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéarisée de l'isotherme :

$$\log Q = \log K_f + (1/n) \log C_e$$

L'expression de l'isotherme de Freundlich suppose la possibilité d'une adsorption infinie. Dans la mesure où il s'agit de fonctions puissantes, elles ne tendent pas, en effet, vers une valeur asymptotique lorsque la concentration s'élève. Les argiles ayant un déficit de charge fini (exprimé par la valeur de la CEC), ce modèle ne peut théoriquement pas s'appliquer à une description complète de l'adsorption sur les minéraux argileux.

- Isothermes de Langmuir

Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation :

$$Q = Q_m \cdot b \cdot C_e / (1 + b) \cdot C_e$$

Avec : b : constante d'équilibre [1/mg].

Q_m : capacité maximale d'adsorption [mg/g].

Q : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)
 C_e : concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l)

Cette formulation est obtenue à partir de la constante d'un équilibre d'adsorption et d'une équation de conservation du nombre total de sites. Cette approche est conceptuellement satisfaisante mais requiert les hypothèses suivantes :

- Un seul type de sites de surface,
- Un seul type d'adsorbant,
- Réaction instantanée et réversible,
- Pas d'interaction entre les espèces adsorbées.

- Isotherme de B.E.T

L'isotherme de B.E.T est un modèle d'adsorption en multicouches basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque couche adsorbée obéit à l'équation de Langmuir
- La chaleur d'adsorption à partir de la 2^{ème} couche est égale à la chaleur de condensation de vapeur
- La chaleur d'adsorption de la première couche est différente de celle des couches suivantes.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$Q = Q_m \cdot A \cdot C_e / [(C_s - C_e)[1 + (A - 1) C_e/C_s]]$$

Où :

Q : Quantité de soluté adsorbée (mg)

C_e : Concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l)

C_s : Concentration du soluté dans la phase liquide à la saturation de l'adsorbat (mg/l)

A : Constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_m : Quantité ultime de soluté adsorbé (mg).

I.3. Le micro-onde

I.3.1. Historique

La découverte du phénomène d'échauffement par rayonnement micro-onde remonte aux années 1950, lorsqu'il a été constaté que des objets, situés à proximité d'antennes utilisées en télédétection radar, connaissaient un échauffement intense et en profondeur sous l'effet des rayonnements électromagnétiques à très haute fréquence. Dans les fours à micro-ondes, les fréquences usuelles sont situées entre 800 et 3000 MHz, soit des longueurs d'onde de l'ordre du décimètre.

Cette technique, qui a connu son principal essor avec le développement des fours domestiques dans les années 1960, est à présent amplement appliquée dans des opérations de séchage, de désinsectisation, protection des récoltes et dans de nombreux procédés industriels déjà cités, grâce à ses performances en termes de rapidité et d'amélioration de la qualité ; Parmi les développements récents, il convient de souligner l'utilisation des micro-ondes dans des procédés de synthèse de produits chimiques, et notamment en chimie médicinale. Elle mène, par rapport aux techniques de chauffage conventionnel, à des améliorations considérables en matière de rendements des procédés, de diminution des temps de réaction et de pureté accrue des produits obtenus.

I.3.2. Techniques et mise en œuvre des micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques qui couvrent, dans le spectre électromagnétique, la gamme des ondes allant de 1 mm jusqu'à 1 m avec des fréquences comprises entre 300 MHz et 300 GHz.

Les micro-ondes résultent de la superposition d'un champ électrique et d'un champ magnétique, se propageant dans l'espace et variant dans le temps [30]. Elles sont le plus souvent générées par l'intermédiaire d'un magnétron.

Le magnétron est un tube à vide, de symétrie circulaire, dont le fonctionnement est basé sur le principe de la modulation de la vitesse d'un faisceau électronique. L'espace d'interaction, situé entre l'anode et la cathode, est soumis à un vide très poussé. L'anode est formée de cavités résonnantes et est munie d'un système de refroidissement. Le faisceau électronique généré suit une trajectoire incurvée sous l'effet d'un champ électrique et d'un champ magnétique perpendiculaires appliqués entre l'anode et la cathode. Le tube convertit l'énergie électrique en énergie cinétique des électrons puis en énergie électromagnétique [30].

I.3.3. Les micro-ondes dans le spectre électromagnétique

Les ondes hertziennes utilisent divers types de propagation. Une des particularités des micro-ondes est qu'elles se propagent comme la lumière et qu'elles ne sont pas absorbées par l'atmosphère lorsque leur fréquence est inférieure à 12 GHz. Dans ce domaine de fréquence, elles sont utilisées pour les télécommunications terrestres et spatiales. Au-delà, l'énergie électromagnétique peut être transférée aux molécules et atomes qui résonnent à certaines fréquences avec absorption. C'est ce domaine de fréquence qui nous intéresse pour le

chauffage et le séchage par micro-ondes. Il a donc été nécessaire d'attribuer plusieurs bandes de fréquences à l'usage exclusif des applications industrielles, scientifiques et médicales (I. S. M).

I.3.4. Description et fonctionnement de four micro-onde

Les installations micro-ondes comprennent un générateur, un applicateur et des circuits de liaison et de mesure. A 915 et à 2450 MHz, les générateurs industriels sont des magnétrons dont la puissance nominale s'échelonne entre 1.5 et 70 kW. L'alimentation la plus simple d'un magnétron comprend un transformateur à flux de fuites, une diode et une capacité. Le filament du tube est chauffé par un enroulement supplémentaire isolé haute tension. Le magnétron émet ainsi les micro-ondes en impulsion à la fréquence de 50 Hz. La puissance émise est réglée en agissant sur la durée et l'amplitude des impulsions. Les magnétrons sont protégés, des ondes réfléchies intenses, par un circuit d'adaptation, comme les génératrices hautes fréquences ou par un circuit spécial appelé isolateur qui dévie l'onde réfléchie et la puissance non consommée dans l'applicateur vers une charge d'eau. Les applicateurs les plus simples reviennent à placer le produit dans un guide d'ondes rectangulaire standard ou de section différentes.

Pour le traitement de produits de formes et de dimensions variées, on procède avec une **cavité monomode ou multimode**. Dans le cas d'un traitement précis et ponctuel, la cavité monomode sera très utile puisqu'elle permet de connaître avec précision la répartition du champ électromagnétique. Dans le cas d'un applicateur cylindrique monomode, on montre que le champ électrique est parallèle à l'axe du cylindre et est maximum sur cet axe.

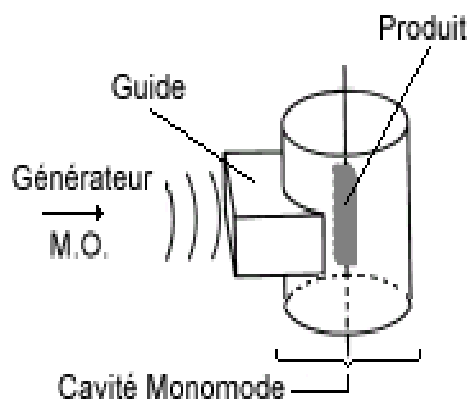


Figure I.8. Cavité monomode

Cylindrique.

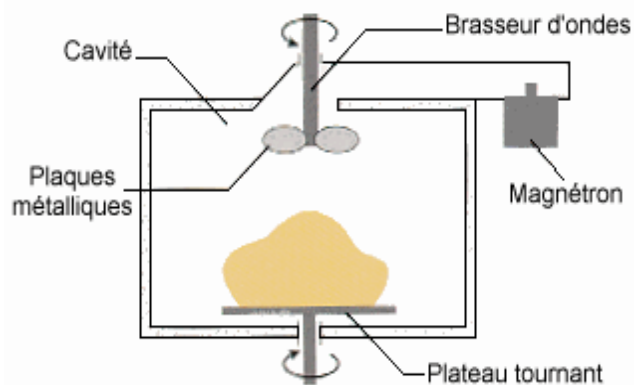


Figure I.9. Four à cavité multimode.

Les cavités multimodes sont des cavités dans lesquelles le champ est brassé à l'aide de plaques de métal mobiles, comme dans les fours domestiques. Ceci contribue à créer une répartition du champ électrique, donc de l'énergie utile, aussi uniforme que possible. On

pourra donc appliquer cette méthode au traitement simultané de plusieurs produits pour les applications discontinues (en batch), il peut être avantageux d'utiliser une cavité dite multimode, munie d'un brasseur d'ondes comme dans les fours domestiques. Une même cavité multimode peut être alimentée par plusieurs générateurs fonctionnant simultanément ou en temps partagé.

I.3.5. Interactions micro-ondes –matière

L'interaction onde -matière se traduit par le chauffage de la matière irradiée. Ce chauffage résulte de la dégradation directe de l'énergie électromagnétique en chaleur au sein d'un matériau diélectrique polaire.

Gedey et Giguere ont montré que les molécules polaires absorbent fortement l'énergie micro-ondes et que les molécules non polaires n'en absorbent pas ou absorbent faiblement. Des études ont été effectuées et ont montré l'existence d'une relation linéaire entre la polarité des molécules et l'augmentation de la température par irradiation micro-ondes.

Lorsque le champ électrique appliqué est brusquement supprimé, la polarisation passe d'une certaine valeur (orientation d'ensemble des dipôles) à la valeur zéro, caractérisée par la distribution aléatoire des dipôles, on assistera alors au phénomène de relaxation diélectrique, caractérisée par le temps de relaxation diélectrique τ . Ainsi sous le champ électrique alternatif, les dipôles s'orientent dans le sens du champ sur une demi-alternance, se désorientent lorsque le champ repasse à la valeur zéro et se réorientent en sens opposé à la seconde demi-alternance. La libre rotation des dipôles est perturbée par l'existence des forces d'interaction entre molécules et par la force perturbatrice du champ électrique, il naît ainsi une friction qui engendre un dégagement de chaleur au sein du matériau qui peut être très intense sous l'effet d'une onde de forte puissance (jusqu'à 10°C/S). Il s'ensuit un chauffage de l'intérieur avec une répartition finale de température plus régulière qu'en chauffage classique.

➤ Le transfert de chaleur

Le chauffage micro-ondes est un chauffage volumique, complètement différent des modes de chauffages conventionnels. Le flux de chaleur est dirigé de l'intérieur vers l'extérieur, le dégagement de chaleur pouvant être considéré comme instantané. La conductivité thermique ne joue quasiment pas de rôle pour ce type de chauffage. La profondeur δ de pénétration de l'onde peut expliquer la rapidité du chauffage micro-onde

Le dégagement de chaleur par chauffage micro-ondes dépend de plusieurs paramètres les uns sont liés au matériau chauffé comme la capacité de la molécule à être polarisée dans le champ électrique et celle de transformer l'énergie électromagnétique en énergie thermique. La capacité calorifique des matériaux semble être impliquée aussi dans la potentialité de ceux-ci à absorber le rayonnement micro-onde; certains produits (méthanol, propanol) s'échauffent plus rapidement que l'eau malgré leurs constantes diélectriques plus faibles, ceci grâce à leurs capacités calorifiques de valeurs inférieures à celles de l'eau. Les autres paramètres sont liés à l'appareillage utilisé, comme la puissance, qui plus elle est importante, plus le dégagement de chaleur est grand [31,33].

I.3.6. Application des micro-ondes en chimie

L'activation des réactions chimiques par les micro-ondes est une technique relativement récente qui s'ajoute à d'autres méthodes déjà existantes comme l'activation thermique proprement dite, la catalyse et l'activation par les rayonnements ultraviolet et visible. Les avantages spécifiques à l'utilisation des micro-ondes dans l'activation des réactions chimiques sont:

- la rapidité; les réactions deviennent extrêmement rapides et peuvent atteindre dans certains cas des vitesses mille fois plus importantes que dans les conditions classiques de chauffage.
- Une vitesse de montée en température accrue même là où les autres modes de chauffage traditionnels sont peu efficaces, notamment avec les mauvais conducteurs de chaleur.
- La pureté des produits sont accrues, cela résulte du moindre séjour à haute température des produits d'où l'absence de décomposition locale, croulage ou grillage ce qui permet, par exemple, la régénération facile des catalyseurs (alumine, silice, argiles) même après plusieurs cycles d'utilisation.
- Les rendements de synthèse et la sélectivité sont souvent nettement meilleurs par rapport aux conditions de chauffage classique. Ainsi, l'activation par micro-ondes des réactions chimiques est très recommandée dans la chimie organique et organométallique [30, 34,35].

I.4. Méthode de planification d'expériences

Les bases de cette technique d'expérimentation datent des années 1925 (Ronald A.FISHER). Dans le secteur Industriel, cette technique est restée confidentielle jusqu'après la deuxième guerre mondiale. Elle est développée au Japon entre les années 1950 et 1960 grâce notamment aux travaux de TAGUCHI qui sont diffusés aux Etats Unis et appliqués à grande échelle vers les années 1970. En Europe, les grandes Entreprises industrielles utilisent les plans expérimentaux à partir des années 1980. Actuellement cette méthode d'expérimentation est utilisée par l'ensemble des petits et grands Industriels.

On nomme plan d'expérience la suite ordonnée d'essais d'une expérimentation, chacune permettant d'acquérir de nouvelles connaissances en contrôlant un ou plusieurs paramètres d'entrée pour obtenir des résultats validant un modèle avec une bonne économie (nombre d'essais le plus faible possible, par exemple).

Les plans d'expériences consistent à sélectionner et ordonner les essais expérimentaux afin d'identifier, à moindres coûts, les effets des paramètres sur la réponse du produit. Il s'agit de méthodes statistiques faisant appel à des notions mathématiques simples. Ils jouent un rôle prépondérant dans différents secteurs industriels comme la chimie, l'agroalimentaire, l'automobile et l'électronique. Ils permettent d'optimiser des procédés ou des produits aussi bien au stade du développement, de la production ou du contrôle de la qualité. Leur utilisation permet d'obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences. Les plans d'expériences sont d'ailleurs à la base des protocoles industriels modernes [36, 37].

I.4.1. Buts d'utilisation

Les buts de l'utilisation des plans d'expériences sont la connaissance et le contrôle. La connaissance du système étudié : les plans d'expériences permettent d'identifier toutes les synergies ou interactions entre les paramètres et ce en un minimum d'expériences. Ils minimisent votre effort expérimental pour un maximum d'exactitude. Le contrôle du système: le choix du meilleur ensemble de paramètres permet d'optimiser votre production. Les plans d'expériences permettent une recherche rationnelle de cet optimum avec une grande efficacité et un minimum de coût car seules les expériences indispensables sont réalisées. Le traitement des résultats se fait à l'aide de la régression linéaire multiple et l'analyse de variance.

➤ Une fois le modèle choisi, l'étape suivante est de définir l'ensemble d'essais qui permettra d'en identifier les coefficients. Dans le cadre de la conception ou de la validation d'un produit industriel, il est rarement judicieux d'utiliser une approche "naïve" (du type "faire varier un facteur à la fois"). En effet, les études expérimentales sont généralement coûteuses ; les concepteurs souhaitent donc les réaliser de manière :

- *efficace*, c'est-à-dire en effectuant le moins d'essais possible pour aboutir au résultat,
- *robuste*, c'est-à-dire en minimisant l'impact des erreurs de mesure et de modélisation sur les résultats.

Or, l'efficacité et la robustesse dépendent d'une part du *choix* des combinaisons testées (c'est-à-dire des niveaux affectés aux différents facteurs), et d'autre part de l'*ordre* dans lequel ces tests sont effectués. C'est précisément l'objet des plans d'expériences ; un plan d'expériences n'est rien d'autre qu'une liste ordonnée d'essais à effectuer, permettant d'identifier les coefficients d'un modèle donné de manière efficace et robuste.

I.4.2. Les plans factoriels

a) Les plans factoriels complets

Un plan est dit factoriel quand, dans une même expérimentation, il est étudié plusieurs facteurs dont les niveaux sont croisés. Il est dit complet si tous les croisements possibles figurent dans l'expérimentation, fractionnaire dans le cas contraire [38, 39].

Une première catégorie des plans d'expériences est destinée à fournir une information la plus complète possible sur des systèmes présentant relativement peu de facteurs. Ces plans consistent à tester toutes les combinaisons possibles, en faisant varier tous les facteurs à tous leurs niveaux de manière exhaustive, donc chaque modalité du premier facteur est associée avec chaque modalité du second facteur dans une unité expérimentale et ce dans le but de :

- Etudier de nombreux facteurs,
- Chercher à trier l'influence de ces facteurs,
- S'intéresser peu à la linéarité des effets,
- Chercher les facteurs les plus importants (facteurs clés) et
- S'intéresser aux interactions entre les facteurs.

b) Plan factoriel à 2 niveaux

Les plans factoriels à 2 niveaux sont les plus simples, ils permettent de bien comprendre le principe de la méthode, et ont de nombreuses applications. Le nombre d'expériences est 2^p où p est le nombre de paramètres étudiées.

Les niveaux sont représentés par les signes + et - symbolisant la valeur haute et basse d'un facteur. Grâce à cette modélisation les différentes variables se transforment en variables centrées réduites, ce qui permet de comparer des variables de grandeurs totalement différentes. La formule qui permet le passage des variables courantes aux variables centrées réduites est la suivante [40, 41] :

$$a = (A - A_0) / \text{pas}$$

a : est la variable centrée réduite (codée), c'est le passage d'une variable réelle à une variable codée qui donnera a .

A : est la variable courante (réelle).

A_0 : est la valeur moyenne (centrale) des variables courantes.

pas : est la variation entre la position moyenne de la variable et une extrémité du domaine.

c) Notion d'interaction

On dit qu'il y a interaction entre deux facteurs si l'effet moyen de l'un n'est pas le même suivant que l'on se place au niveau bas ou au niveau haut de l'autre. L'interaction entre deux facteurs X_1 et X_2 sera, dans la suite, considérée comme un nouveau facteur que l'on notera X_1X_2 . Du point de vue du vocabulaire, une interaction entre deux facteurs sera qualifiée d'interaction d'ordre 2, une interaction entre trois facteurs sera une interaction d'ordre 3, etc...

d) Plan complet sans interaction. Calculs des effets

– Construction de la matrice d'expérience : algorithme de Yates

Pour k variables (ou facteurs), la matrice d'expérience comporte k colonnes et 2^k lignes. On alterne les -1 et le +1 toutes les lignes pour la première colonne, toutes les deux lignes pour la seconde colonne, toutes les quatre lignes pour la troisième, etc. Plus généralement :

- Toutes les colonnes commencent par -1.
- On alterne les -1 et les +1 toutes les 2^{j-1} lignes pour la $j^{\text{ème}}$ colonne.

Chaque estimation d'un coefficient du modèle est égal à la somme algébrique des réponses expérimentales y_i affectés des signes de la colonne de la matrice X correspondant au facteur X_i divisé par le nombre d'expérience.

Pour un plan 2^2 construit avec l'algorithme de Yates, les coefficients du modèle sont, en fait, les effets des facteurs. Nous en profiterons pour montrer la disposition pratique des

résultats. Nous faisons apparaître en même temps la matrice d'expérience et la matrice des effets en ajoutant, dans la matrice d'expérience une colonne à gauche de la colonne du premier facteur, colonne que nous appellerons "Moyenne" et que nous remplirons uniquement avec des +1 (rappelons que cette colonne sert à déterminer le terme constant du modèle) [42].

Exp	Moy	X ₁	X ₂	Y
1	+1	-1	-1	y ₁
2	+1	+1	-1	y ₂
3	+1	-1	+1	y ₃
4	+1	+1	+1	y ₄
Diviseur	4	4	4	4

En appliquant le résultat énoncé plus haut, on obtient :

$$a_0 = \text{_____}$$

$$a_1 = \text{_____}$$

$$a_2 = \text{_____}$$

On obtient ainsi les coefficients du modèle et on peut constater que a_1 et a_2 sont bien les effets principaux des facteurs X_1 et X_2 . Le coefficient a_0 est bien la réponse théorique au centre du domaine expérimental (tous les facteurs sont alors à 0).

I.4.3. Calculs statistiques et interprétation des résultats.

a) Test de signification des effets du modèle.

Les calculs statistiques qui permettent de savoir si les effets sont significatifs, de calculer les intervalles de confiance ou de valider la linéarité du modèle font intervenir d'une part les résidus e_i , et d'autre part un estimateur sans biais de la variance commune des résidus. Cet estimateur est donné par :

$$s^2 = \frac{\text{_____}}{(\text{_____})} \times$$

Où n est le nombre d'expériences réalisées et p le nombre de coefficients du modèle. Dans ces conditions, on peut montrer que tous les effets ont la même variance donnée par :

$$= - \quad (N=2^p: \text{nombre d'expériences réalisées}).$$

b) Choix des points expérimentaux

Nous allons étudier le cas où nous avons 2 facteurs à 2 niveaux [43].

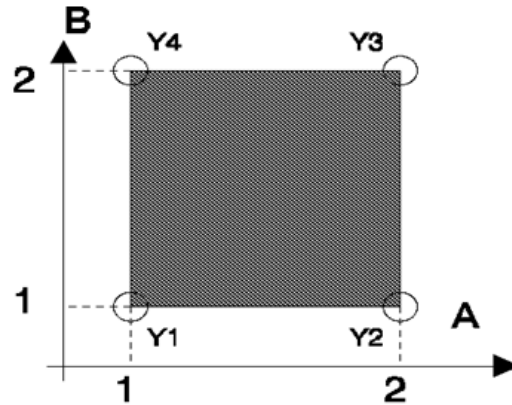


Figure I.10. Emplacement des points expérimentaux.

La méthode des plans d'expériences consiste à prendre les mesures aux extrémités du domaine expérimental (Y1, Y2, Y3, Y4). L'effet du facteur A est calculé à partir des 4 mesures. En réalité, l'effet de A est la différence entre la moyenne de Y1 Y4 et la moyenne de Y2 Y3. Avec cette méthode tous les points de mesure sont utilisés pour estimer un effet. Grâce à cette répartition, il est également possible de calculer l'interaction entre les facteurs, ce qui était impossible auparavant.

Pour qu'un plan d'expériences soit utilisable, il est nécessaire qu'il remplisse certaines conditions, dont la première est l'orthogonalité: En effet, il est essentiel pour ne pas introduire de biais dans le calcul des effets, que chaque niveau d'un facteur soit associé à tous les niveaux de l'autre, le même nombre de fois. Cette condition d'orthogonalité, est indispensable pour pouvoir calculer les effets d'un facteur, indépendamment des autres.

En conclusion, on peut dire que les plans d'expériences offrent un moyen simple et efficace de réduire le coût et d'augmenter la robustesse des études expérimentales effectuées lors de la conception ou de la validation d'un produit industriel. Ils permettent d'utiliser toute la connaissance du produit dont le concepteur peut disposer *a priori*, offrent un cadre de modélisation rigoureux, et leur mise en œuvre ne nécessite que des connaissances mathématiques élémentaires.

I.4.4. La modélisation mathématique

L'étude d'un phénomène peut, le plus souvent, être schématisé de la manière suivante: on s'intéresse à une grandeur Y que nous appellerons par la suite réponse qui dépend d'un grand nombre de variables, $X_1, X_2, \dots, X_n$, que nous appellerons par la suite facteurs. La modélisation mathématique consiste à trouver une fonction f telle que $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$. Une méthode classique d'étude consiste en la mesure de la réponse Y pour plusieurs valeurs

de la variable X_i tout en laissant fixe la valeur des $(n - 1)$ autres variables. On itère alors cette méthode pour chacune des variables.

a) Modèle postulé ou modèle a priori

On choisit une fonction mathématique reliant la réponse aux facteurs (développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin). Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme.

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \quad \{1\}$$

Où: y est 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 estime même que ce niveau est déterminé sans erreur.

a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii} sont les coefficients du modèle mathématique choisi a priori. Ils doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

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

b) Le modèle de l'expérimentateur

On doit soutenir le modèle précédemment par deux additifs:

o Le premier est le "manque d'ajustement" entre le modèle réel le modèle a priori.

o Le second est les "erreurs expérimentales"; On constate que si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même, point expérimental, on aura des résultats dispersés.

Ces deux écarts sont fréquemment assemblés dans un seul écart, notée e . Le modèle utilisé par l'expérimentateur se note alors :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z + e \quad \{2\}$$

La planification d'expériences a pris un essor considérable avec le développement de l'informatique et la puissance de calcul qui l'accompagne. La grande nouveauté de la méthode des plans d'expériences est qu'elle propose une expérimentation factorielle, c'est-à-dire que tous les facteurs varient simultanément.

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Caractéristiques des adsorbants

Les caractéristiques des bentonites naturelle BN et sodique BNa, utilisés comme adsorbants dans ce travail, ont été préalablement déterminées dans des travaux antérieurs [44]. Celles de la bentonite américaine commerciale SAZ-1 sont données dans la référence [45].

II.1.1. Bentonites de Maghnia Naturelle (BN) et purifiée (BNa)

La bentonite sodique (BNa), utilisée dans ce travail, est une montmorillonite homoionique sodique, obtenue par traitement d'une bentonite naturelle BN, prélevée du gisement de Hammam Boughrara (Maghnia) situé au Nord-ouest de l'Algérie. Le traitement est effectué selon une procédure connue et décrite dans la littérature [44, 47]. La bentonite sodique est caractérisée par des fractions granulométriques inférieures à 2 micromètres. Elle est débarrassée des phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), considérées comme impuretés. Ses cations échangeables de natures diverses sont échangés par des cations de sodium (homo-ionisation sodique). D'autres caractéristiques sont mentionnées dans le tableau suivant:

Tableau II.1. Quelques caractéristiques de la bentonite naturelle BN

Paramètres	H (%)	pH	IG (%)	D	C (%)	PAF (%)
Valeurs	22,48	9,50	7,45	2,83	58	12

H: taux d'humidité, IG: indice de gonflement, d: densité, C: colloïdalité, PAF: perte au feu.

- Le tableau II.2 montre les résultats obtenus pour la capacité d'échange cationique des deux échantillons BN et BNa.

Tableau II.2. Valeurs des Capacités d'échange cationique CEC des bentonites BN et BNa

Echantillons	Bentonite naturelle BN	Bentonite sodique BNa
CEC (méq/100g)	69,99	82,68

Les résultats de l'analyse chimique des échantillons de bentonites naturelle brute et sodique purifiée, sont donnés par le tableau II.3.

Tableau II.3. Résultats des analyses chimiques des bentonites brute et sodique purifiée

Composés	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
% mas. (BN)	65,2	14,1	2,3	2,2	1,35	1,15	0,8	0,2
% mas. (BNa)	68,8	15,7	1,21	2,08	0,58	2,13	1,09	0,14

BN: bentonite naturelle brute, BNa: bentonite sodique purifiée

L'examen des diffractogrammes des échantillons de bentonites BN et BNa, révèle que le minéral argileux prépondérant constituant ces argiles est la montmorillonite. Mais on note aussi la présence des minéraux suivants: Illite (I), Quartz (Q), Dolomite (D) et Calcite (C) [44].

Les spectres infrarouges des deux bentonites BN et BNa font apparaître les bandes caractéristiques de ces argiles II.4 [48, 52]:

Tableau II.4. Fréquences des vibrations de liaisons dans les bentonites BN et BNa

Liaisons → Echantillons ↓	Nombre d'onde (cm ⁻¹)				
	O-H(structure) (O-H, H ₂ O)	Si-O-Si	Al- OH	(Mg, Al)-OH	Si-O-Al
BN	3620,1 ; 3421,5 1637,5	1035,7	914,2	842,8	460-520
BNa	3620,1 ; 3448,5 1637,5	1033,8	912,3	844,8	460-520

(cm⁻¹) ≈

3620 cm⁻¹: allongement O-H libres de structure (eau de constitution) coordonnés à deux atomes d'aluminium dans la couche octaédrique, 3421-3448: allongement O-H de l'eau, 1637: allongement O-H de l'eau de constitution et déformation O-H des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets, 1033-1035 cm⁻¹: allongement de la liaison Si-O en mode longitudinal, 912-914: déformation AlAlO-H (O-H est partagé entre deux atomes d'aluminium en position octaédrique), 842-844: déformation (Mg ou Fe)AlO-H ou OH est partagé entre les atomes de Fe ou Mg et Al en position octaédrique, 520: déformation Si-O-Al 466: déformation Si-O-Mg.

II.1.2. Bentonite SAZ-1 d'origine américaine

La bentonite SAZ-1 est une argile calcique d'origine américaine (CHETO bentonite, Arizona, USA) et dont les caractéristiques sont données dans les tableaux II.5- II.7 suivants [48]:

Tableau II.5. Caractéristiques de la bentonite SAZ-1

Composition minéralogique	CEC (meq/ 100g de SAZ-1)	S (m ² /g)
Smectites: 99 %, autres: 1 %.	123	76.21

autres: quartz, feldspath, mica, magnétite, CEC: Capacité d'échange cationique [8],

S: surfaces spécifiques.

Tableau II.6. Composition chimique de la bentonite SAZ-1 non modifiée

Oxyde	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	PF-1	PF-2		
% mas.	59.65	19.98	1.77	0.25	6.73	3.15	0.06	0.19	0.01	4.58	3.59		
Concentration des éléments en traces (ppm)													
Co	Ni	Cu	Rb	Sr	Y	Mo	Sn	Sb	La	Ce	Pr	Pb	U
1.06	2.58	3.09	4.19	304.02	15.51	0.478	3.37	0.372	82.36	51.16	14.28	34.79	1.19
Nd	Sn	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Tl	Th	
44.69	5.96	0.726	4.69	0.577	3.01	0.523	1.57	0.215	1.56	0.294	0.178	24.29	

% mas.: pourcentage massique, PF-1: pertes au feu entre 110-550 °C, PF-2: pertes au feu entre 550-1000 °C.

Tableau II.7. Bandes d'absorption IR de la bentonite SAZ-1

Types de vibrations [5]	ν (Cm ⁻¹)
al. O-H des hydroxyles de structure (de la couche octaédrique liés à 2 atomes de Al)	3610
al. O-H de l'eau	3391
déf. O-H de l'eau adsorbée entre feuillets et al. O-H de l'eau de constitution	1633
al. Si-O (mode longitudinal)	1100 ép.
al. Si-O	995
déf. AlAlOH	912
déf. AlMgOH	837
al. Si-O	790 et 675

ép. : épaulement, al. : allongement, déf. : déformation

II.2. Préparation des bentonites intercalées par des cations organiques

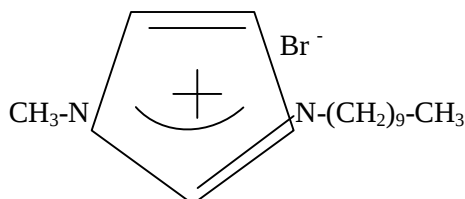
Les essais de modification (intercalation ou pontage) de la bentonite ont été effectués sur l'échantillon BNa en utilisant le sel de bromure 1-décyl-3-méthylimidazolium; liquide ionique qu'on note C10Br.

II.2.1 Caractéristiques du sel C10Br

La synthèse et la caractérisation du sel C10Br ont été effectuées par notre équipe de recherche dans un travail antérieur. Ces caractéristiques sont les suivantes:

Nomenclature et formule: Bromure de 1- décyl-3-méthylimidazolium, $C_{14}H_{27}N_2^+Br^-$,

M= 303.3 g/mole, $T_f = 28^\circ C$, Apparence à $\approx 20^\circ C$: gel très dense marron soluble dans l'eau.



RMN- 1H : (δ : PPM / TMS, Solvant: $CDCl_3$)

0.78 (CH_3 , 3 H, t), 1.16 (CH_2 , 14 H, m), 1.82 (CH_2 , 2 H, qt), 4.05 (NCH_3 , 3 H, S), 4.24 (NCH_2 , 2 H, t), 7.42 (NCH , 1 H, S), 7.61 (NCH , 1 H, S), 10.21 ($NCHN$, 1 H, S).

RMN- ^{13}C : (δ : PPM / TMS, Solvant: $CDCl_3$)

13.76 (CH_3 , S), 22.26 (CH_2 , S), 25.87 (CH_2 , S), 27.77 (CH_2 , S), 28.64 (CH_2 , S), 28.85 (CH_2 , S), 29.07 (CH_2 , S), 30.01 (CH_2 , S), 31.44 (CH_2 , S), 36.39 (NCH_3 , S), 49.7 (NCH_2 , S), 122 (NCH , S), 123.69 (NCH , S), 136.55 ($NCHN$, S).

FT-IR: ν (cm^{-1})

3057 (al. $=C-H$ du cycle imidazole), 2955 (al. asy. C-H dans CH_2 et CH_3), 2853 (al. sy. C-H dans CH_2 et CH_3), 1569 (al $N=C$ et $C=C$), 1465 (déf. asy. CH_2 et CH_3), 1378 (déf. sy. CH_3), 1337, 1168 et 1082 (al.C-N), 822, 748 (déf. hors plan $=C-H$), 722 (déf. dans le plan (rocking) $-(CH_2)_9-$).

M: masse molaire, T_f : température de fusion, δ : déplacement chimique en PPM, TMS: tétraméthylsilane, t: triplet, m: multiplet, qt: quintuplé, S: singulet, al: allongement, sy: symétrique, asy: asymétrique, déf: déformation

II.2.2. Procédure de modification de la bentonite BNa

La procédure consiste à mettre en contact sous agitation à la température ambiante ($T=20^\circ C$), une suspension de bentonite avec une solution aqueuse de sel C10Br [53].

La suspension de bentonite est préalablement préparée en agitant 4,22 g de cette argile dans 100 ml d'eau distillée pendant 2 heures. La solution aqueuse du C10Br est préparée en dissolvant 3,12 g de ce sel dans un bécher contenant 100 ml d'eau distillée. Le rapport des quantités de réactifs est de 2.46 millimoles (ou milliéquivalent grammes) de sel par gramme

de bentonite. Cela correspond à 2 fois la capacité d'échange cationique de la bentonite BNa. La suspension de bentonite et la solution aqueuse de sel préparées, sont ensuite mélangées sous agitation (770 tr/min), pendant 24 heures. Par la suite, les deux phases solide et liquide obtenues, sont séparées par filtration. La phase solide (bentonite) est lavée par la suite plusieurs fois à l'eau distillé afin d'éliminer l'excès de sels C10Br et NaBr , et ce jusqu'à ce que le filtrat obtenu après lavage ne blanchie plus en présence de quelques gouttes de AgNO_3 , signifiant l'absence d'ions Br^- . L'échantillon de bentonite ainsi modifiée (B-C10Br) est séché à 80 °C pendant 24 heures, broyé finement et enfin analysé par spectroscopie d'absorption infrarouge. Cette bentonite sera utilisée ultérieurement dans l'adsorption des composés phénoliques.

II.3. Appareillage et procédures d'analyse

II.3.1. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les échantillons de bentonites sont analysés à l'état solide sous forme de pastilles fines, préparées en mélangeant 95 % massique de KBr et 5 % de l'échantillon, préalablement broyé et séché pendant vingt-quatre heures à 120 °C. Les pastilles sont obtenues par pression à 10 torr/cm² pendant deux minutes.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre FTIR-8400 à transformée de Fourier modèle SHIMADZU fonctionnant dans un domaine de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm⁻¹.

II.3.2. Spectroscopie UV-Visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMA DZU modèle 14200 piloté par un ordinateur et fonctionnant dans un domaine de longueurs d'onde allant de 190 à 900 nm. Des cuves en quartz, de 1 cm de trajet optique, sont utilisées dans l'ensemble des analyses effectuées dans ce travail.

II.3.3. Procédure de dosage des composés phénoliques

Le dosage des composés phénoliques dans les margines a été effectué par spectroscopie UV-Visible en suivant la méthode colorimétrique de BOX qui utilise le réactif de Folin-Ciocalteu.

Le principe de cette procédure est basé sur le fait qu'en milieu alcalin, les composés phénoliques réduisent les acides phosphomolybdique ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$) et phosphotungstique ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) du réactif de Folin-Ciocalteu en un mélange bleu d'oxydes de tungstène (W_8O_{23}) et de molybdène (Mo_8O_{23}). L'intensité de la coloration bleu est proportionnelle à la concentration des composés phénoliques dans les margines.

Une courbe d'étalonnage doit être préalablement établie en analysant par spectrophotométrie UV-Visible des solutions d'acide gallique, pris comme composé phénolique de référence. Cette courbe présente l'absorbance à 750 nm en fonction de la concentration en acide gallique, à différentes concentrations.

Ainsi, une solution mère standard de l'acide gallique est préparée en dissolvant 0,2 g de cet acide dans 500 ml d'eau distillée. Dans des fioles jaugées, à partir de la solution mère initiale, On prépare plusieurs solutions diluées de concentrations: 0.2, 0.1, 0.05 et 0.025 g/l.

A 0.5 ml de chacune de ces solutions diluées, on ajoute 10 ml d'eau distillée puis 0,5 ml de réactif de Folin - Ciocalteu. Après deux minutes, on additionne à ce mélange, 1 ml d'une solution saturée de Na_2CO_3 (20%; 20 g dans 100 ml d'eau distillée).

Les solutions obtenues sont ensuite laissées pendant une heure à l'abri de la lumière jusqu'à l'apparition d'une coloration bleue. Leurs absorbances sont mesurées par spectrophotométrie UV-Visible à 750 nm. Les valeurs des absorbances en fonction du temps sont données dans le tableau ci-dessous:

Tableau II.8. Absorbances en fonction de la concentration de l'acide gallique dans l'eau

C (g /l)	0,000	0,025	0,050	0,100	0,200	0,300	0,400
Absorbance	0,000	0,089	0,176	0,346	0,688	1,046	1,348

La courbe d'étalonnage, donnant l'absorbance A en fonction de la concentration massique C, est représentée dans la figure suivante :

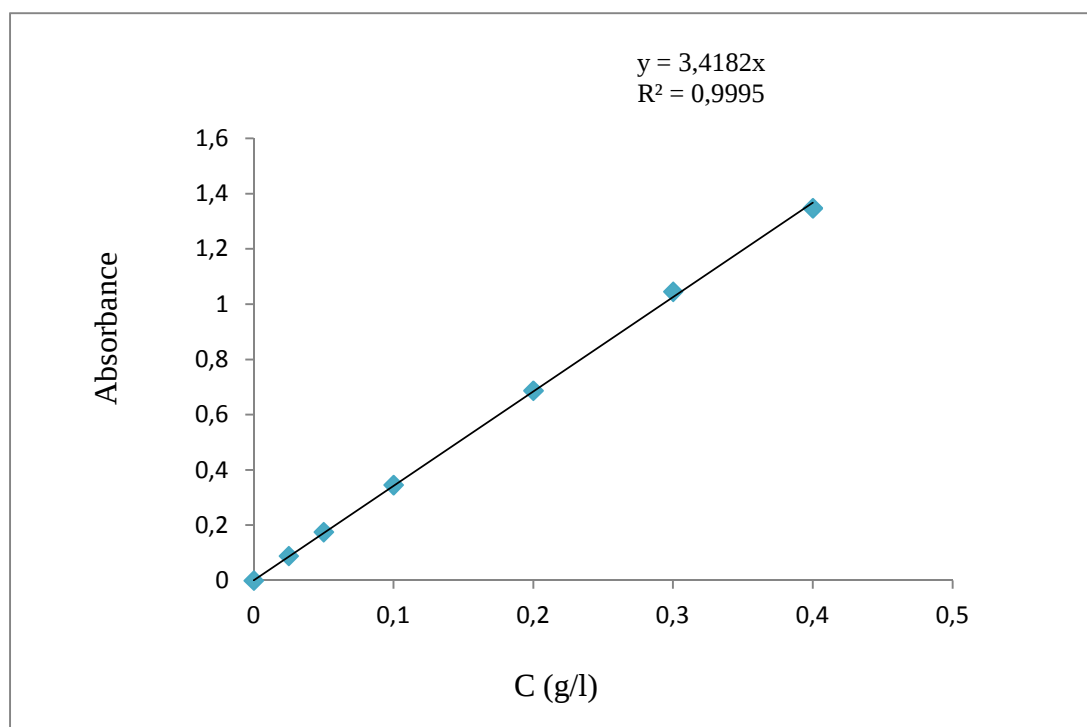


Figure II.1. Courbe d'étalonnage $A = f(C)$ pour le dosage des composés phénoliques

A: absorbance, C: concentration massique en acide gallique dans l'eau.

Cette courbe d'étalonnage va servir dans la suite de ce travail pour le dosage des composés phénoliques dans la margine utilisée.

II.4. Préparation de la margine – Délipidation

Les margines utilisées proviennent d'une huilerie traditionnelle située dans la région de Maàthka. Ces margines ont été filtrées sur un morceau de linge propre pour séparer la phase solide précipitée. La phase liquide obtenue (margine, noir), a subi la procédure de délipidation qui consiste en une opération d'extraction liquide-liquide de ces lipides par l'hexane.

Les étapes de délipidation de la margine sont les suivantes:

- mettre en contact sous agitation, dans une ampoule à décanter, la margine avec un même volume d'hexane puis laisser reposer pendant quelques minutes.
- Trois phases sont ainsi obtenues puis séparées par décantation: phase organique huileuse supérieur, phase aqueuse (margine) au milieu et une suspension.
- Ajouter au volume de la phase aqueuse (margine) un volume analogue d'hexane et mélanger ces deux phases aqueuse et organique pendant 3 minutes.
- Laisser reposer puis séparer la margine (phase aqueuse inférieure) par décantation et récupérer l'hexane pour une utilisation ultérieure.

Cette opération d'extraction de lipides à partir de la margine par l'hexane est répétée deux fois. La margine obtenue est dosée par la suite pour déterminer sa concentration en

composés phénoliques totaux et des essais d'adsorption de ces derniers par plusieurs adsorbants ont été effectuées dans différentes conditions opératoires.

II.5. Expériences d'adsorption des composés phénoliques sur des bentonites modifiées (organobentonites ou bentonites intercalées)

Les expériences d'adsorption des composés phénoliques de la margine de Maâthka sont effectuées en utilisant la bentonite modifiée dans ce travail (origine algérienne: B-C10Br) ainsi que d'autres bentonites (origine américaine: SAZ-1) modifiées dans des travaux antérieurs en utilisant des liquides ioniques homologues avec des chaînes organiques plus longues C12 et C18. Ces bentonites sont notées SAZ-C12Br et SAZ-C18Br et B-C18Br.

Ainsi, des expériences, concernant la cinétique d'adsorption, sont effectuées dans les conditions classiques et sous irradiations micro-ondes en utilisant la bentonite B-C10Br. D'autres, visant à observer les effets de différents paramètres opératoires sur l'adsorption, sous irradiations micro-ondes, sont réalisées en utilisant la bentonite B-C10Br, B-C18Br et les bentonites SAZ-C12Br et SAZ-C18Br.

II.5.1. Cinétique d'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite modifiée B-C10Br

Ces expériences consistent à suivre au cours du temps les quantités de composés phénoliques adsorbés, et ce dans les conditions classiques et sous irradiations micro-ondes.

a) Cinétique d'adsorption dans les conditions classiques

Ces expériences sont réalisées dans des béchers de 50 ml à la température ambiante de $T = 22 \pm 2$ °C. La procédure consiste à additionner 0,1 g de bentonite-Na à des volumes de 11,3 ml de margine de concentration de 2,926 g/l en composés phénoliques, soit ≈ 0.3 g de composés phénoliques/g d'argile. Ensuite, on procède à une agitation magnétique (450 tours/mn), pendant des temps de contact allant de 1 minute à 1 heures. Les pH des suspensions sont mesurés avant et après adsorption. Les suspensions sont séparées par centrifugation pendant 10 minutes à (770 tr/min). Les solutions obtenues (margines) sont analysées par spectroscopie UV-Visible dans le but de doser les composés phénoliques résiduels après adsorption.

b) Cinétique d'adsorption sous irradiations micro-ondes

Ces expériences d'adsorption sont réalisées sous irradiations micro-ondes dans un four micro-ondes domestique modifié représenté dans le schéma de la figure II.2.

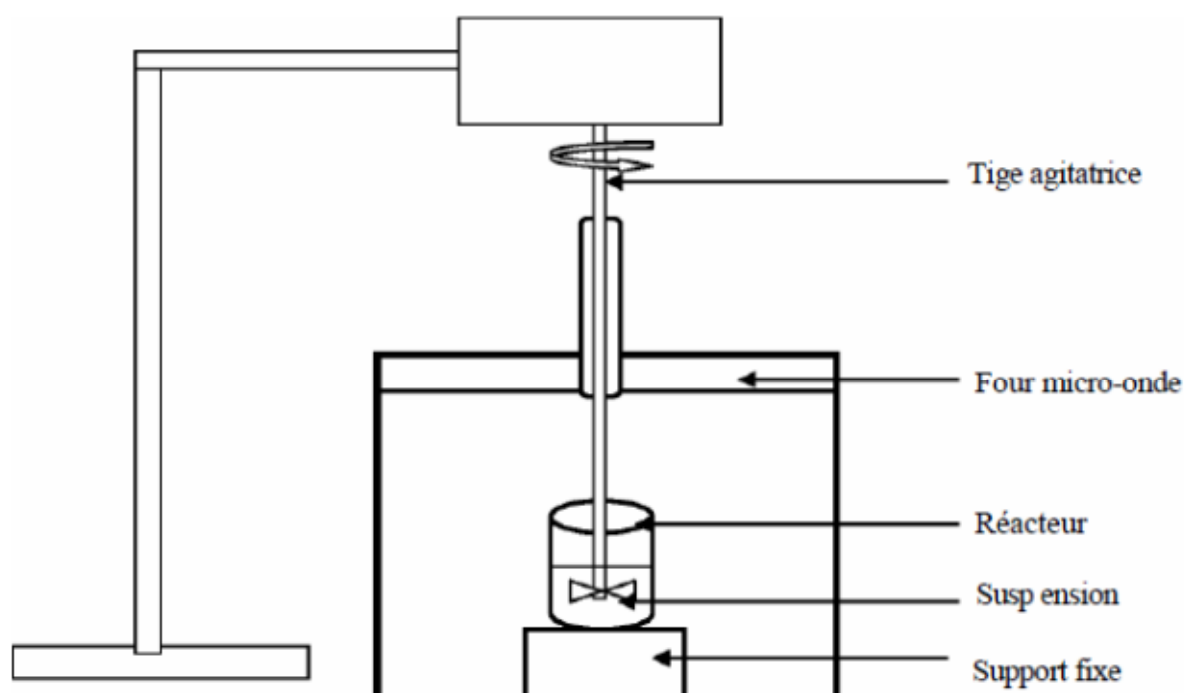


Figure II.2. Schéma du montage utilisé dans les expériences d'adsorption sous irradiations micro-ondes

Le four micro-onde est de type COBRA dont la puissance maximale est de 900 W. Il permet de régler la puissance et la durée d'irradiation aux valeurs désirées. Le réacteur est de forme cylindrique (diamètre = 3,5 cm, longueur = 10 cm). Il est doté d'un agitateur en verre (diamètre = 2,5 cm, longueur = 46 cm).

Les paramètres fixés dans cette étude cinétique sont:

- Temps d'irradiation (temps de contact entre la margine et la bentonite): 5-60 s avec des tranches d'irradiations de 5 secondes.
- Puissance d'irradiation = 180 W,
- Volume de margine = 11,3 ml,
- Concentration initiale des composés phénoliques dans la margine = 2,926 g/l,
- Masse de la bentonite B-C10Br = 0,1 g,
- Rapport massique des composés phénoliques/bentonite = 0.296,
- La température de fin d'irradiation $T = 25,2\text{ }^{\circ}\text{C}$.

c) Détermination de la température finale à l'arrêt de l'irradiation

Au cours de l'irradiation, la température de la suspension: bentonite-margine augmente. La valeur de la température, à l'arrêt d'irradiation, est déterminée par extrapolation à l'origine des droites données par les couples de points: température, mesurée à l'arrêt de l'irradiation (pris comme instant: $t = 0$ seconde), en fonction du temps écoulé après irradiation.

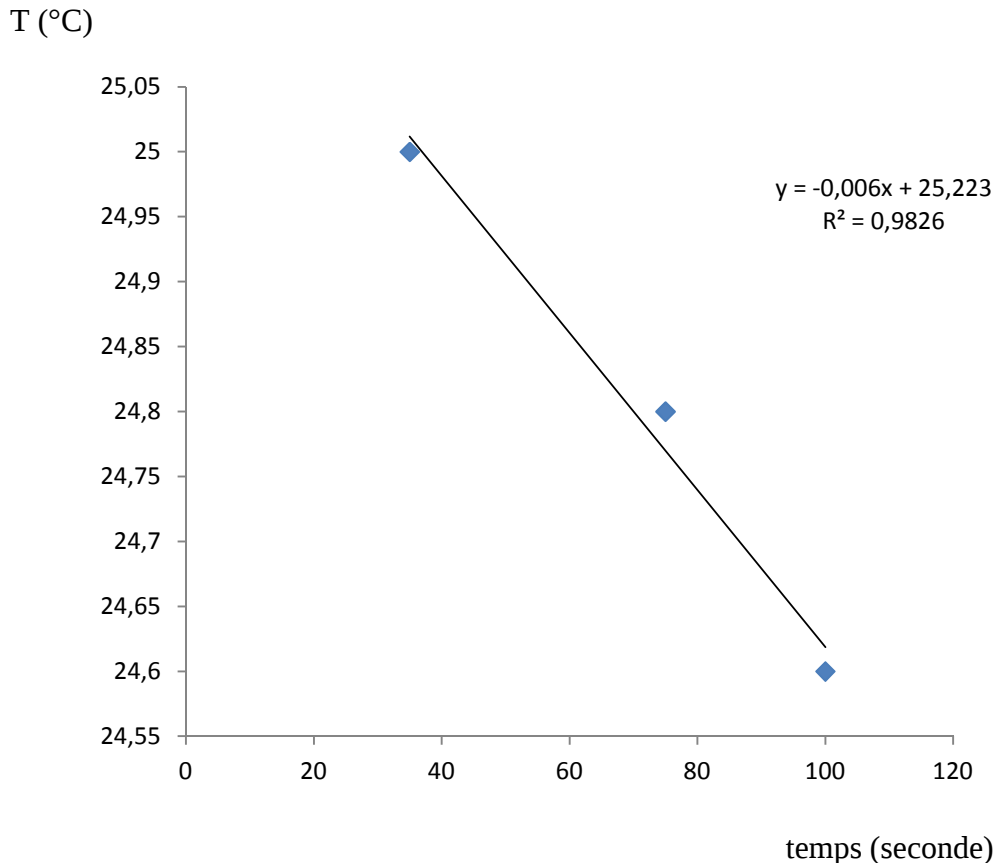


Figure II.3. Variation de la température de la suspension margine-bentonite, après l'arrêt des irradiations, en fonction du temps.

D'après la droite établie (figure II.3) pour des essais d'adsorption sous irradiation pendant 5 s avec une puissance d'irradiation de 180 W, la température à l'arrêt de l'irradiation est approximativement de 25,2 °C.

II.6. Etude paramétrique sous irradiations micro-onde

Cette étude consiste à observer les effets de différents paramètres opératoires sur le pouvoir d'adsorption des composés phénoliques par différents types de bentonites modifiées, notamment: B-C10Br, B-C18Br, SAZ-C12Br et SAZ-C18Br, et ce sous irradiations micro-

ondes. Les paramètres étudiées sont: le pH initiale (pH_0) de la margine aqueuse et la concentration initiale des composés phénoliques $[C.P.]_0$ dans cette margine.

Afin de réduire le nombre d'expérience, un plan d'expérience de type factoriel a été adopté pour cette étude paramétrique. Une matrice factorielle complète de 2 facteurs à deux niveaux a été retenue pour cette étude (plan factoriel 2^2 soit 4 expériences). Les domaines de variation des facteurs étudiés sont reportés dans le tableau suivant:

Tableau II.9. Domaines de variation des paramètres étudiés

FACTEURS	NIVEAUX	
	(-1)	(+1)
pH_0	4	7
$[CP]_0$ (g/l)	0,29	2,90

$[C.P.]_0$: concentration massique initiale des composés phénoliques dans la margine, **pH_0** : pH initiale de la margine.

La masse de la bentonite est fixée à 0,1 g. Cela correspond à des rapports massiques: composés phénoliques/bentonite de 0.29 et 0.029, respectivement pour des concentrations $[C.P.]_0$ de 2.9 et 0.29 g/l, et ce pour un volume de margine fixe de 11,3 ml.

La puissance d'irradiation est fixée à 180 W. La durée d'irradiation est de 15 secondes et la température atteinte à l'arrêt de l'irradiation est approximativement de 25,2°C. Le pH des suspensions est fixé initialement avant le contact des phases: margine-argile. Il est ajusté par ajout d'une solution alcaline de NaOH (0,8 M).

Tableau II.10. Conditions opératoires appliquées dans l'étude paramétrique

Expériences	1	2	3	4
pH_0	4	7	4	7
$[C.P.]_0$ (g/l)	0,29	0,29	2,90	2,90

III. RESULTATS ET INTERPRETATION

III.1. Modification de la bentonite sodique (BNa)

Des expériences de modification de la bentonite BNa par le sel de bromure de 1-décyl-3-méthylimidazolium, $C_{14}H_{27}N_2^+Br^-$ (C10Br), sont effectuées selon la procédure déjà décrite dans la partie expérimentale. La fixation de cette molécule entre les feuillets de la bentonite et sur sa surface, par échange ionique [53], est vérifiée par des analyses de spectroscopie infrarouge. La vérification est effectuée en comparant les spectres infrarouge de la bentonite sodique BNa, du sel de bromure C10Br et de la bentonite modifiée B-C10Br.

III.1.1. Etude du spectre de la bentonite sodique BNa

La figure III.1 représente le spectre infrarouge de la bentonite BNa non modifiée qui révèle les bandes de vibration et les liaisons caractéristiques de cette argile.

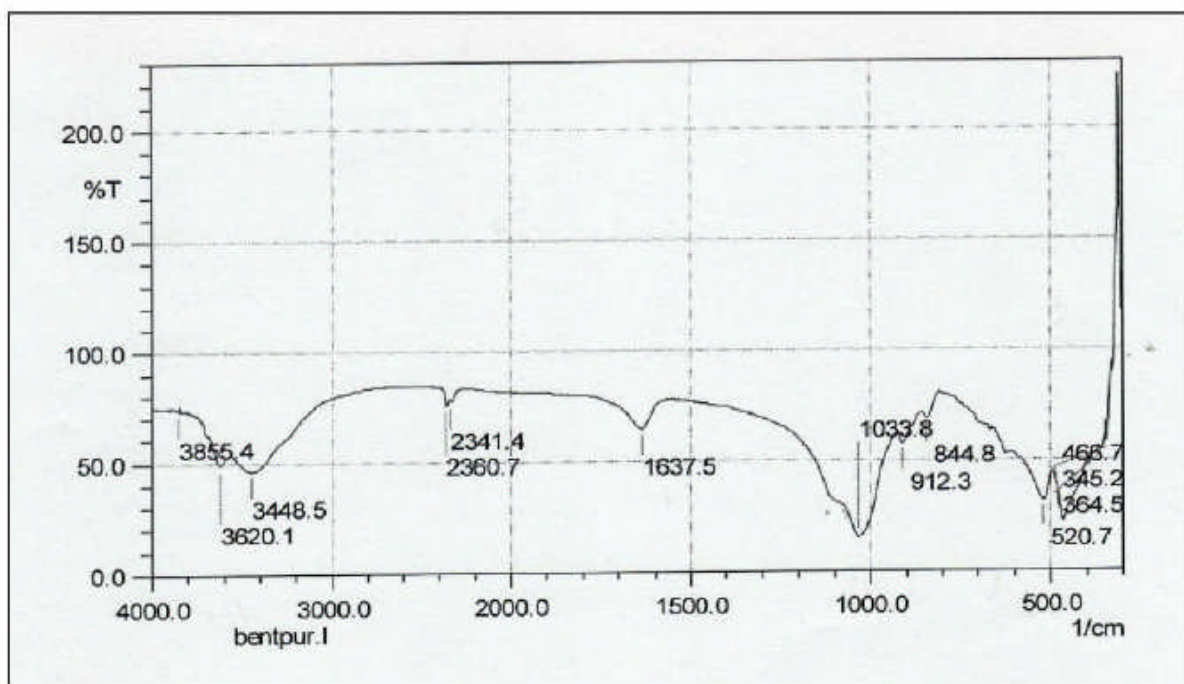


Figure III.1. Spectre infrarouge de la bentonite sodique BNa

On distingue plusieurs bandes de vibration des liaisons qui caractérisent les bentonites et qu'on classe comme suit:

a) Vibrations des liaisons O-H de structure (eau de constitution)

Ces bandes de vibrations sont observées à:

3620 cm^{-1} : dû à l'allongement O-H libres de structure (eau de constitution)

1637 cm^{-1} : correspondant à l'allongement O-H de l'eau de constitution

912-914 cm^{-1} : relative à la déformation AlAlO-H (O-H est partagé entre deux atomes d'aluminium en position octaédrique),

842-844 cm^{-1} : dû à la déformation (Mg ou Fe)AlO-H ou OH est partagé entre les atomes de Fe ou Mg et Al en position octaédrique.

b) Vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al et Si-O-Mg

Ces bandes de vibrations sont observées à:

1033-1035 cm^{-1} : dû aux allongements de la liaison Si-O en mode longitudinal

520 cm^{-1} : correspondant à la déformation Si-O-Al

466 cm^{-1} : relative à la déformation Si-O-Mg.

C) Vibrations des liaisons O-H de l'eau adsorbée

On distingue les bandes de vibration de ces liaisons à:

3421-3448 cm^{-1} dans le cas des allongements des liaisons O-H de l'eau adsorbée

1637 cm^{-1} : dû à la déformation des liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets.

III.1.2. Etude du spectre infrarouge du sel C10Br

La figure III.2 représente le spectre infrarouge du sel de bromure 1-décyl-3-méthyl imidazolium qui montre la présence des bandes caractéristiques de ce sel:

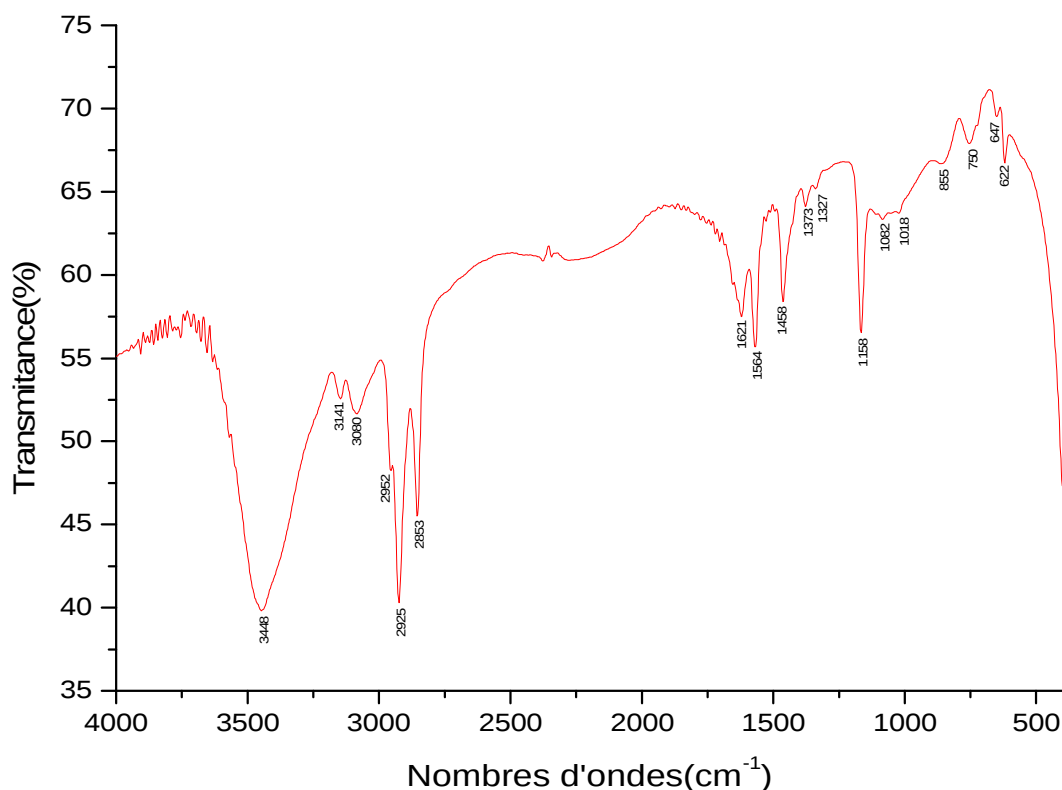


Figure III.2. Spectre IR du sel de bromure 1-décyl-3-méthylimidazolium

Les bandes de ce spectre, caractérisant le sel C10Br et apparaissant aux nombres d'onde ν en cm^{-1} sont:

3080-3141: (al. =C-H du cycle imidazole); 2925: (al. asy. C-H dans CH_2 et CH_3); 2853: (al. sy. C-H dans CH_2 et CH_3); 1564 et 1621: (al N=C et C=C); 1458: (déf. asy. CH_2 et CH_3); 1373: (déf. sy. CH_3); 1082 et 1158: (al.C-N); 622-855: (déf. hors plan =C-H du cycle et déf. dans le plan (rocking) $-(\text{CH}_2)_9-$).

* La bande forte et large observée à 3448 cm^{-1} est probablement due aux allongements O-H des molécules d'eau fixées au sel par le biais d'interactions dipôle-dipôle. La déformation O-H de ces molécules d'eau font partie de la bande moyenne et large apparaissant à 1621 cm^{-1}

III.1.3. Etude du spectre infrarouge de la bentonite modifiée

La bentonite modifiée, notée B-C10Br, est à l'origine, la bentonite sodique BNa traitée par le sel imidazolium BC10Br. Son spectre infrarouge est présenté dans la figure II.3 suivante:

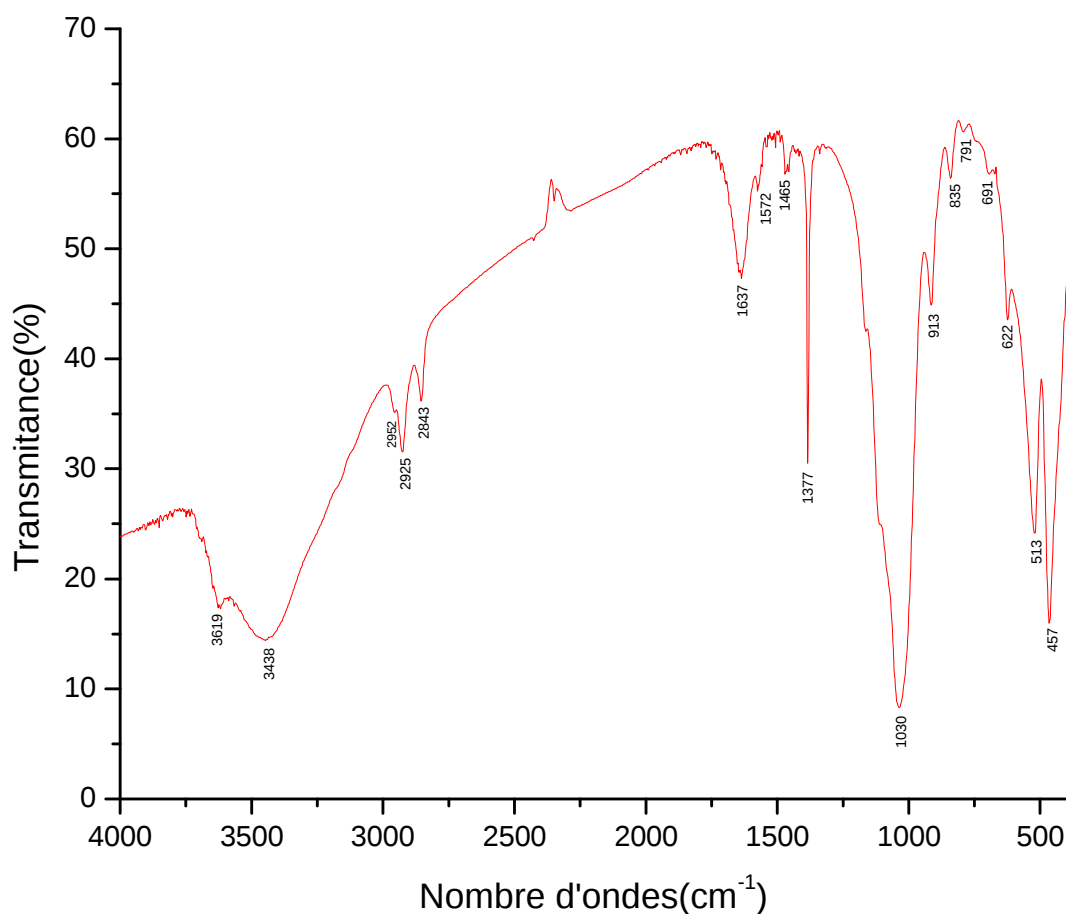


Figure III.3. Spectre infrarouge de la bentonite B-C10Br

Ce spectre révèle bien des bandes de vibration très caractéristiques de la bentonite BNa mais aussi des bandes correspondant aux vibrations des liaisons du sel imidazolium. Cela confirme que les molécules de ce dernier sont bien fixées sur la bentonite BNa.

Parmi ces bandes de vibration qui montrent clairement cette modification, on cite: les bandes d'allongement des liaisons C-H de la chaîne hydrocarbonée du sel C10Br à 2800-2900 cm^{-1} et de déformation de ces mêmes liaisons à 1370-1465 cm^{-1} , et ce à côté (dans un même spectre) des bandes très caractéristiques de l'argile, notamment celles dues aux:

- allongements O-H libre de structure (eau de constitution) à 3620 cm^{-1} ,
- allongements de la liaison Si-O aux environs de 1000 cm^{-1} et celles relative aux déformations des liaisons Si-O-Al et Si-O-Mg aux environs de 450-510 cm^{-1} .

D'autres bandes correspondant aux vibrations de différentes liaisons de la bentonite B-C10Br sont aussi observées, à savoir:

- Les allongements O-H des molécules d'eau adsorbées sur l'argile ou fixées sur le sel à 3438 cm^{-1} .
- Les allongements N=C et C=C du cycle imidazole, l'allongement O-H de l'eau de constitution et la déformation des liaisons O-H des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets de la bentonite à 1572 et 1637 cm^{-1} .
- Déformation hors plan =C-H du cycle imidazole, déformation dans le plan (rocking) des liaisons C-H des groupements $-(\text{CH}_2)_9-$, déformation AlAlO-H et (Mg ou Fe)AlO-H (OH est partagé entre deux atomes d'aluminium ou entre les atomes de Al et de Fe ou Mg en position octaédrique) à $600-915 \text{ cm}^{-1}$.

III.2. Etude de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques

Cette étude consiste à observer au cours du temps la variation des quantités adsorbées ou les taux de fixation des composés phénoliques présents dans la margine de Maathka sur la bentonite modifiée B-C10Br, et ce dans les conditions classiques et sous irradiations micro-ondes.

Le taux de fixation R (%) des composés phénoliques est calculé comme suit:

$$R (\%) = 100 \times ([\text{CP}]_0 - [\text{CP}]) / [\text{CP}]_0$$

Où: $[\text{CP}]_0$ et $[\text{CP}]$ sont les concentrations des composés phénoliques dans la margine, respectivement avant et après adsorption.

La quantité (masse en g) adsorbée de composés phénoliques par litre de margine est déterminée par la différence:

$$\Delta[\text{CP}] = [\text{CP}]_0 - [\text{CP}] = [\text{CP}]_0 \times R(\%) / 100$$

III.2.1. Cinétique d'adsorption dans les conditions classiques

Les variations au cours du temps de la concentration et du taux d'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite modifiée B-C10Br, sont respectivement représentées sur les figures III.4 et III.5, et ce dans les conditions classiques.

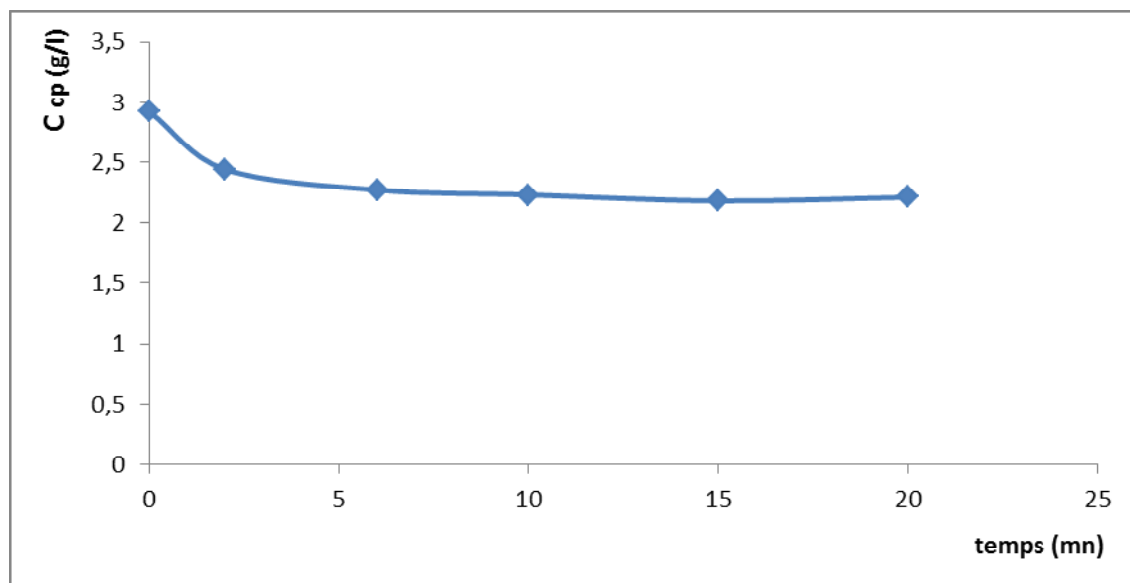


Figure III.4. Variation au cours du temps de la concentration des composés phénoliques dans les conditions classiques. { $T=20 \pm 2$ °C, volume de la margine= 11,3 ml, $[CP]_0= 2.926$ g/l, masse de la bentonite= 0,1g}.

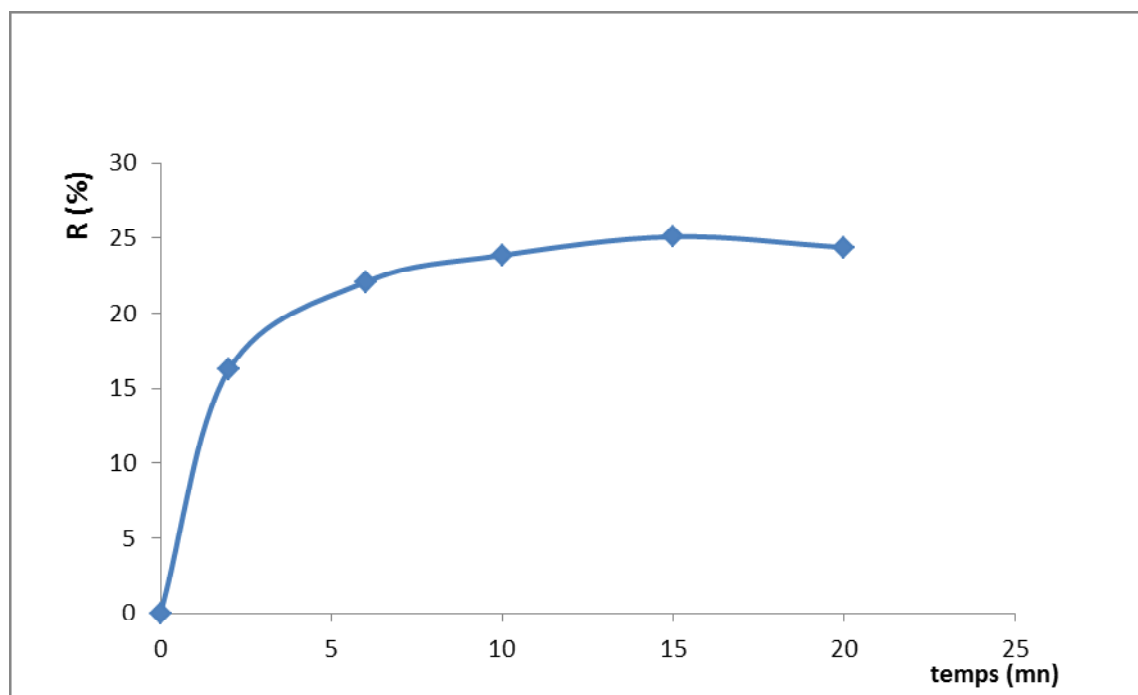


Figure III.5. Variation au cours du temps du taux d'adsorption des composés phénoliques dans les conditions classiques. { $T=20 \pm 2$ °C, volume de la margine= 11,3 ml, $[CP]_0= 2.926$ g/l, masse de la bentonite= 0,1g}.

La figure III.4, montre qu'au cours des quinze premières minutes, les quantités de composés phénoliques dans la margine diminuent considérablement par adsorption et simultanément, le taux d'adsorption augmente aussi assez rapidement (figure III.5).

Au-delà de 15 minutes, les quantités et le taux d'adsorption (25 %) des composés phénoliques, restent quasiment constants. Cela montre que l'équilibre d'adsorption est probablement atteint durant les 15 premières minutes de contact entre la margine et la bentonite. Une durée supplémentaire de contact entre les phases ne semble pas nécessaire pour améliorer le taux d'adsorption des composés phénoliques.

III.2.2. Cinétique d'adsorption sous irradiations micro-ondes

Les figures III. 6 et III. 7 présentent les courbes de variation, en fonction du temps, respectivement de la concentration et du taux d'adsorption des composés phénoliques sur la bentonite modifiée B-C10Br.

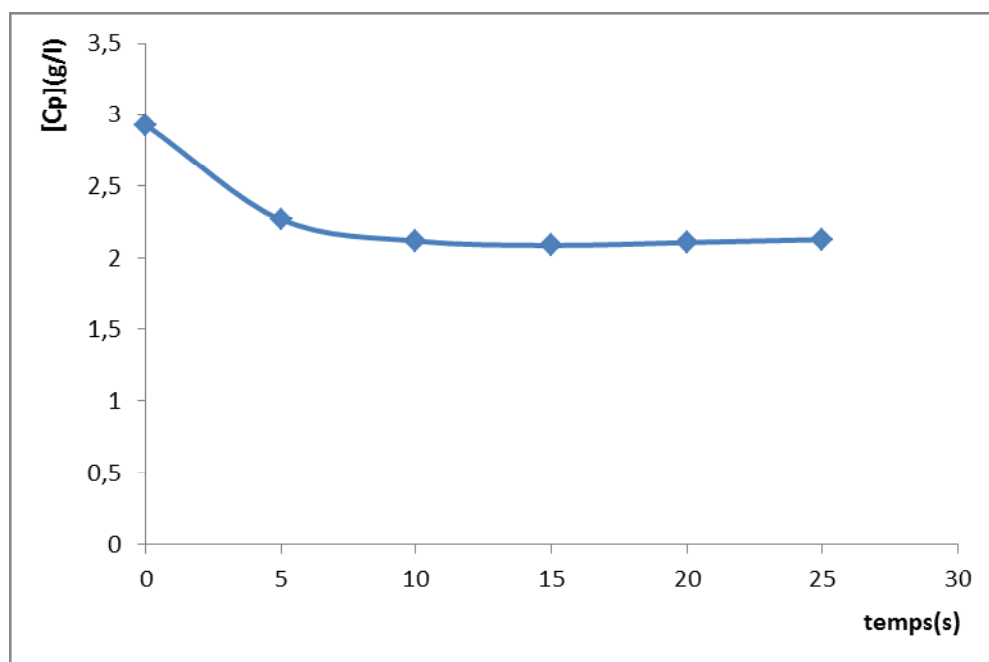


Figure III. 6. Variation au cours du temps de la concentration des composés phénoliques sous irradiations micro-ondes. $\{T_{\text{finale}} = 25,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, volume de la margine = 11,3 ml, $[CP]_0 = 2.926\text{ g/l}$, masse de la bentonite = 0,1g $\}$.

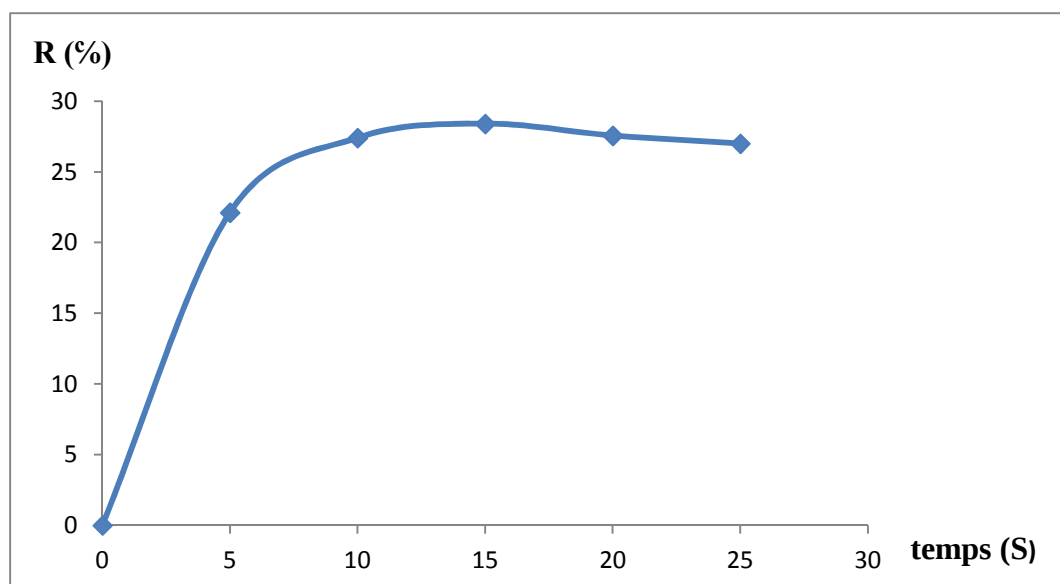


Figure III.7. Variation, au cours du temps, du taux d'adsorption des composés phénoliques sous irradiations micro-ondes. { $T_{\text{finale}} = 25,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, volume de la margine = 11,3 ml, $[\text{CP}]_0 = 2.926\text{ g/l}$, masse de la bentonite = 0,1g }.

La première conclusion à tirer de ces résultats, obtenus sous irradiations micro-ondes, est que l'adsorption des composés phénoliques est nettement plus accélérée (quelques secondes) que dans les conditions classiques (15 min).

On constate aussi une augmentation rapide du taux d'adsorption R jusqu'au point d'équilibre, situé approximativement à 15 s. Au-delà, le taux R (28 %) n'augmente plus. La valeur de ce dernier est bien supérieure à celle obtenue dans les conditions classiques (25%). Ainsi, les irradiations micro-ondes semblent bien diminuer la durée d'adsorption et améliorer le taux de fixation des composés phénoliques sur la bentonite.

III.3. Etude paramétrique

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence du pH de la margine et de la concentration initiale en composés phénoliques $[\text{CP}]_0$ sur les taux de fixation R (%) de ces derniers par la bentonite modifiée B-C10Br sous irradiations micro-ondes. Ces expériences ont été menées en une durée d'irradiation de 15 s, correspondant au maximum du taux d'adsorption, obtenu lors de l'étude cinétique.

Pour étudier l'influence de ces paramètres et leur interaction, nous avons utilisé un plan d'expériences de type factoriel 2^2 afin de réduire le nombre d'expériences à 4. Le tableau III.1 mentionne les taux de fixation des composés phénoliques dans chaque expérience.

Tableau III.1. Taux de fixation R(%) des composés phénoliques sur la bentonite B-C10Br

N° de l'expérience	1	2	3	4
r (g de C.P./g de bentonite)	0.30	0.03	0.30	0.03
pH	4	4	7	7
[CP] ₀ (g/l)	2,9	0,29	2,9	0,29
Δ[CP] (g/l)	0.65	0.09	0.17	0.06
R(%)	22,5	31,13	5,8	22,1

pH: pH de la margine mesuré initialement, [CP]₀: concentration initiale des composés phénoliques (g/l),
r: quantités de composés phénoliques initiales dans la margine/ g de bentonite, Δ[CP]: quantité adsorbée de
composés phénoliques par litre de margine, m_b = masse de la bentonite = 0.1 g, Puissance d'irradiation= 180 W,
température en fin d'irradiation ≈ 25,2 °C, durée d'irradiation= 15 s, volume de la phase aqueuse = 11,3 ml.

III.3.1. Effet du pH

En comparant les résultats, mentionnés dans les colonnes 1 et 3 puis ceux de 2 et 4, on remarque que les quantités adsorbées et le taux de fixation R diminuent en allant d'une margine légèrement acide (pH= 4) vers une margine neutre (pH= 7), l'augmentation du pH favorise l'ionisation des composés phénoliques, qu'on note brièvement Ar-O-H, en anions phénolates Ar-O⁻ et en protons. Cela fait accroître la répulsion entre ces ions et les sites ioniques de même charge sur l'argile, d'où la diminution de R [54].

III.3.2. Effet de la concentration initiale en composés phénoliques

La comparaison des résultats des expériences {(1 et 2) et (3 et 4)} montre que les quantités fixées des C.P. augmentent avec la concentration initiale [C.P]₀ car l'augmentation de l'un des réactifs fait avancer l'équilibre d'adsorption vers la droite. La concentration de [C.P]₀= 2.9g/l, correspondant à un rapport massique des réactifs (composés phénoliques/bentonite): r = 0.3, semble être excessive par rapport à la quantité de bentonite utilisée car les taux d'adsorption sont les plus faibles dans ce cas. Cela montre que la quantité adsorbée est très faible par rapport à la quantité initiale de composés phénoliques, comme c'est indiqué par l'expression de R, donnée par: $R(\%) = 100 \cdot ([CP]_0 - [CP]) / [CP]_0$.

III.3.3. Etude comparatif du pouvoir d'adsorption des différentes bentonites modifiées

La séparation des composés phénoliques à partir des margines a été effectuée aussi par d'autres échantillons de bentonites modifiées dans des travaux antérieurs, à savoir: la bentonite sodique (origine Maghnia) et la bentonite SAZ-1 d'origine américaine modifiées en utilisant des liquides ioniques homologues avec des chaînes hydrocarbonées plus longues

(Bromures de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium $C_{16}H_{31}N_2^+Br^-$ et de 1-octadécyl-3-méthylimidazolium $C_{22}H_{43}N_2^+Br^-$). Ces bentonites sont notées, respectivement: B-C18Br, SAZ-C12Br et SAZ-C18Br. Les résultats obtenus, en effectuant l'étude paramétrique similaire à celle effectuée avec l'échantillon modifiée dans ce travail (B-C10Br), sont rapportés dans le tableau III.2 suivant:

Tableau III.2. Taux de fixation R(%) des composés phénoliques sur les bentonites modifiées

	Expérience	1	2	3	4
	pH	4	4	7	7
Echantillons ↓	[CP] ₀ (g/l)	2.9	0.29	2.9	0.29
SAZ-C12Br	R(%)	6.0	8.9	12.2	23.1
SAZ-C18Br	R(%)	3.4	7.5	4.2	9.7
B-C18Br	R(%)	28.4	31.0	5.8	21.8
B-C10Br	R(%)	22.5	31.1	5.8	22.1

pH: pH de la margine mesuré initialement, [CP]₀: concentration initiale des composés phénoliques (g/l), m_b = masse de la bentonite = 0.1 g, Puissance d'irradiation= 180 W, température en fin d'irradiation ≈ 25,2 °C, durée d'irradiation= 15 s, volume de la phase aqueuse = 11,3 ml.

Ces résultats montrent que le pouvoir d'adsorption, exprimé par le taux d'adsorption R, dépend du pH, de la concentration initiale en composés phénoliques (ou rapport massique C.P./bentonite) mais aussi de l'origine de la bentonite.

Le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration [CP]₀ pour l'ensemble des échantillons qui ne semblent être adéquats que pour le traitement des effluents à faible concentration. Le pouvoir d'adsorption est plus important en milieu aqueux neutre pour les échantillons SAZ et en milieu acide pour les bentonites B-C10Br et B-C18Br.

Le pouvoir d'adsorption est plus important pour les bentonites modifiées d'origine Algérienne (B-C10Br, B-C18Br) dont le taux d'adsorption maximal est de 31 %, atteint à un pH de 4 et une concentration [CP]₀ de 0.29 g/l. Pour les bentonites modifiées d'origine américaine, le taux d'adsorption maximal ne dépasse pas 23 et 9.7 %, respectivement pour les échantillons SAZ-C12Br et SAZ-C18Br.

Le pouvoir d'adsorption des bentonites modifiées est moins important que celui des bentonites sodiques (45%) [44]. Cela peut s'expliquer par la fixation des cations alkylimidazolium à la surface des bentonites, l'occupation des sites d'adsorption et l'obturation des pores par ces cations. Cela est justifié par la diminution importante de la surface spécifique des bentonites modifiées (5-14 m²/g) par comparaison à la bentonite non

traitée (69 m²/g). Il semble aussi que les sels alkylimidazolium n'ont pas d'affinité pour fixer, comme prévu, les composés phénoliques.

III.3.4. Evaluation des effets des paramètres – Calcul des effets

La relation de **R** avec les paramètres pH et [CP]₀ peut être donnée par le polynôme (III.1) où: a₀, a₁, ... etc. sont des constantes à déterminer.

$$R (\%) = a_0 + a_1 \text{ pH} + a_2 [\text{CP}]_0 + a_{12} \text{ pH} \cdot [\text{CP}]_0 \quad (\text{III.1})$$

La variation de R peut être exprimée également en fonction des variables réduites (adimensionnelles) X₁ et X₂, par l'expression III.2 où A₀, A₁, A₂ et A₁₂ sont également des constantes.

$$R (\%) = A_0 + A_1 X_1 + A_2 X_2 + A_{12} X_1 X_2 \quad (\text{III.2})$$

Les variables réduites X₁ et X₂, correspondant respectivement aux paramètres: pH et [CP]₀, sont calculées par les équations suivantes:

$$X_1 = [\text{pH} - (\text{pH}_{\max} + \text{pH}_{\min})/2] / [(\text{pH}_{\max} - \text{pH}_{\min})/2] \quad (\text{III.3})$$

$$X_2 = [[\text{CP}]_0 - ([\text{CP}]_{0\max} + [\text{CP}]_{0\min})/2] / [([\text{CP}]_{0\max} - [\text{CP}]_{0\min})/2] \quad (\text{III.4})$$

Les indices **min** et **max** dans les expressions de X₁ et X₂, correspondent respectivement aux valeurs minimales et maximales des paramètres opératoires entre lesquels la relation R= f(pH,[CP]₀) est établie. Dans un domaine D de conditions opératoires, délimité par les intervalles: [pH_{min}, pH_{max}], et [[CP]_{0min}, [CP]_{0max}], les valeurs des paramètres réduits X₁ et X₂ varient entre -1 et +1. Les coefficients A₁ et A₂ permettent, ainsi, de pondérer l'influence des variables X₁(pH), X₂([CP]₀). Le coefficient A₁₂ est un terme d'interaction qui montre l'influence combinée des deux paramètres pH et [CP]₀.

Dans le domaine des conditions opératoires considérées, les coefficients de la corrélation R = f(X₁, X₂) sont calculés en se basant sur les données du tableau III.3:

Tableau III.3. Données utilisées dans le calcul des coefficients du polynôme $R = f(X_1, X_2)$

i	conditions opératoires en valeurs réelles		conditions opératoires en valeurs réduites		R _i (%)
	pH _i	[CP] _{0i}	X _{1i}	X _{2i}	
1	pH _{min}	[CP] _{0min}	-1	-1	R ₁
2	pH _{min}	[CP] _{0max}	-1	-1	R ₂
3	pH _{min}	[CP] _{0min}	-1	1	R ₃
4	pH _{min}	[CP] _{0max}	-1	1	R ₄

i: est le numéro de l'expérience, pH_{min} = 4, pH_{max} = 7, [CP]_{0max} = 2.9 mmol/l, [CP]_{0min} = 0.29 mmol/l.

Les coefficients du polynôme III.2 sont calculés par les équations:

$$A_0 = \sum R_i / 4, \quad A_1 = \sum X_{1i} R_i / 4, \quad A_2 = \sum X_{2i} R_i / 4, \quad A_{12} = \sum X_{1i} X_{2i} R_i / 4 \quad (\text{III.5})$$

Les expressions de R sont ainsi données par les équations III.6-III.13 du tableau III.4.

Echantillons ↓	Expressions de R (%)
SAZ-C12Br	$R(\%) = 12,55 + 5,12 X_1 - 3,44 X_2 - 2,01 X_1 X_2 \quad (\text{III.6})$
SAZ-C18Br	$R(\%) = 6,19 + 0,74 X_1 - 2,41 X_2 - 0,36 X_1 X_2 \quad (\text{III.7})$
B-C18Br	$R(\%) = 21,75 - 7,95 X_1 - 4,65 X_2 - 3,35 X_1 X_2 \quad (\text{III.8})$
B-C10Br	$R(\%) = 20,38 - 6,43 X_1 - 6,23 X_2 - 1,91 X_1 X_2 \quad (\text{III.9})$

D'après l'importance des coefficients des polynômes III.6-III.13, l'effet du pH sur le taux de fixation des composés phénoliques est généralement plus élevé que celui de la concentration initiale [CP]₀. L'effet de l'interaction de ces deux facteurs sur R est le moins important. Les signes négatifs précédant les coefficients, signifient que **R** diminue avec l'accroissement de la variable ou du produit des variables concernées. Cela veut dire que les taux de fixation diminuent avec l'accroissement de X₂([CP]₀) et le produit des deux facteurs et augmentent avec X₁(pH) dans le cas des bentonites SAZ et diminue pour les bentonites B-C18Br et B-C10Br.

Conclusion générale

- La modification de la bentonite BNa par le sel de bromure de 1- décyl-3-méthylimidazolium, $C_{14}H_{27}N_2^+Br^-$ (C10Br), est vérifiée par des analyses de spectroscopie infrarouge qui montrent que des bandes de vibration caractéristiques de la bentonite sodique BNa et du sel de bromure C10Br se retrouvent simultanément dans le spectre infrarouge de la bentonite modifiée B-C10Br.
- Les résultats de l'étude cinétique montrent que l'adsorption des composés phénoliques sous irradiations micro-ondes est nettement plus accélérée (quelques secondes) que dans les conditions classiques (15 min). Le taux d'adsorption est aussi plus important (28%) sous micro-ondes que dans les conditions classiques (25%). Les irradiations micro-ondes semblent bien diminuer la durée d'adsorption et améliorer le taux de fixation des composés phénoliques sur la bentonite.
- L'étude paramétrique montre que
 - * Le pouvoir d'adsorption est plus important en milieu aqueux neutre (pH= 7) pour les échantillons SAZ et en milieu acide (pH= 4) pour les bentonites B-C10Br et B-C18Br.
 - * Le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation de la concentration $[CP]_0$ pour l'ensemble des échantillons qui ne semblent être adéquats que pour le traitement des effluents à faible concentration.
 - * Le pouvoir d'adsorption est plus important pour les bentonites modifiées d'origine Algérienne (B-C10Br, B-C18Br) dont le taux d'adsorption maximal est de 31 %, atteint à un pH de 4 et une concentration $[CP]_0$ de 0.29 g/l. Pour les bentonites modifiées d'origine américaine, le taux d'adsorption maximal ne dépasse pas 23 et 9.7 %, respectivement pour les échantillons SAZ-C12Br et SAZ-C18Br.
 - * Le pouvoir d'adsorption des bentonites modifiées est moins important que celui des bentonites sodiques (45%) non modifiée. Cela peut s'expliquer par la fixation des cations alkylimidazolium à la surface des bentonites, l'occupation des sites d'adsorption et l'obturation des pores par ces cations. Cela est justifié par la diminution importante de la surface spécifique des bentonites modifiées (5-14 m²/g) par comparaison à la bentonite non traitée (69 m²/g). Il semble aussi que les sels alkylimidazolium n'ont pas d'affinité pour fixer, comme prévu, les composés phénoliques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. A. Martin, R. Borja, I. Garcia, J. A. Fiesta, Kinetics of methane production from olive mill wastewater. *Process. Biochem.*, 26, 101-107, (1991).
- [2]. A. Nefzaoui, Contribution à la rentabilité de l'oléiculture par la valorisation optimale des sous – produits. Séminaire sur l'économie de l'olivier. Tunis, 335-338, (1987).
- [3]. Lopez et Ramos – Cormenzana, Xanthane production from olive mill wastewaters. *Int. Biodeter. Biodegrad.*, 263-270, (1996).
- [4]. Fiestas Ros de Ursinos, J.A. (1981) Différentes utilisations des margines. In *Proc. of Séminaire international sur la valorisation des sous-produits de l'olivier* . FAO. Tunisie. Décembre.
- [5]. Balice V., Boari G., Cera O., Abbaticchio P. (1982) Indagine analitica sulle acque di vegetazione. *Nota 1. Inquinamento* 7, 49 – 53.
- [6]. G. Rannali, G. Alfano, M. Bahammi, C. Belli, G. Lustrato, Gestion des sous-produits de la filière oléicole au Maroc, p 56-78, (2003).
- [7]. Fernandez Diaz M.J. (1983) Olives. In Rehm HJ, Reed G (eds) *Biotechnology*, vol. 5. Verlag Chemie, Weinheim, pp 379 - 397.
- [8]. A. Ranalli, L'influence des huileries d'olive : proposition en vue de son utilisation et de son épuration, I et II partie olivae n° 37, 30-39, 38, 26-40, (1991).
- [9]. Balice V., Carrieri C., Cera O., Rindone B. (1988) The fate of tannin-like compounds from olive mill effluents in biological treatments. In: Hall ER and Hobson PN (eds) *Proceedings of the Fifth International Symposium on Anaerobic Digestion*, Bologna, Italy, 275 – 280.
- [10] Balice V., Cera O. (1984) Acidic phenolic fraction of the juice of olives determined by gas Chromatographie method. *Grasas y Aceites*. 25, 178 – 180.
- [11] D'Annibal et al 2004.
- [12] Al Hajjouji et al, 2007.
- [13] FKİ et al., 2005; Ergul et al, 2009.
- [14] Azabou et al, 2005.
- [15] D'Annibal et al 2004; FKİ et al, 2005.
- [16]. Tanchev S., Joncheva N., Genov N. and Codounis M. (1980) Identification of anthocyanins Contained in olives. *Georgike Ereuna* 4, 5-13. *Chemie, Weinheim*, pp 379 - 397.

[17]. R. Capasso, The chemistry, biotechnology and ecotoxicology of the polyphenols naturally occurring in vegetable wastes. Curr. Top. Phytochem., Res. Trends, 1, 145-156, (1997). Biodeter. Biodegrad, 263-270, (1996).

[18]. S. CAILLERE, S. HENIN. Minéralogie des argiles, Masson et Cie 1963.

[19]. G. MILLOT. Géologie des argiles, Tome 1, Masson 1954.

[20]. G. M. HERNANDEZ, Thèse de doctorat : Etude Expérimentale de la sorption d'eau et du gonflement des argiles par Microscopie à Balayage Environnementale (ESEM) Et l'analyse digitale d'images. p17 (2002).

[21]. J. JEFFREY. STEVENS, J. SHARON, J. ANDERSON And A. BOYD, FTIR Study of competitive Water –Arene sorption, effect of water on adsorption efficiency, clays and clay minerals, Vol. 43. N°3, 318-323, 1995.

[22]. J. FRIPIAT. Chimie physique des phénomènes de surface. Edition Masson et Cie 1990.

[23]. G.W. BRINDLY et S. RAY (1964). Complexes of Ca-montmorillonite with, primary monohydric alcohols, Amer. Mineral-49, 106-119.

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

[25]. Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquids in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

[26]. G. VERDATTI . Technologie Chimique Industrielle, Eynolles, Paris 1968.

[27]. J. JEAN DE ROSIERES., Thèse de doctorat : Cinétique d'adsorption des tensio-actifs anioniques sur les argiles, P.9, 1985.

[28]. R. MARTCHENKO. Chimie Physique et colloïdale, Edition Ecole Supérieure de Masson.

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

[30]. M. Benoit, Réactions de condensation sans solvant sous irradiation micro-ondes: synthèse de produits de Knoevenagel et d'hétérocycles Azotés, thèse de doctorat,

[31]. G. Bram, A. Loupy et D. Villemin, Microwaves activation of réactions on inorganic solid supports and catalysis in organic synthesis, edit. K. Smith, E. Harwood and p. Hall, Chichester, england, P. 302, (1992).

[32]. Jaques Thuéry, Les micro-ondes et leurs effets sur la matière, édit. technique et documentation Lavoisier, 2ème édit., Paris , France, P. 71, (1989). Caen, p. 5, (1992).

[33]. A. Loupy, Bulletin de l'Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay, 19, P. 1, (Novembre 1995).

[34]. A. Loupy, Spectra analyse, 175, P. 33, (Novembre- Décembre 1993).

[35]. G. Fettera et coll., Effect of microwave irradiation time on the synthesis of zirconia-pillard clays. Materials letters 57, 1220-1223, (2003).

[36]. Jacques Goupy. « Introduction aux plans d'expériences »Dunod.Paris.303pages. (2001)

[37]. George. E. P. Box, William G. Hunter, Hunter J. Stuart. «Statistics for Experimenters» Deuxième édition. John Wiley and Sons. New-York. 633 pages. (2005).

[38]. Goupy. La méthode des plans d'expériences. Edition DUNOD, 1988.

[39] . PILLET. Introduction aux plans d'expériences par la méthode TAGUCHI. Edition d'organisation université, 1992

[40]. BOX. Statistics for experimenters.

[41]. DIAZ A. G. Principales of experimental design and analysis Chapman et Hall.

- [42]. VIGIER. Pratique des plans d'expériences : Méthodologie TAGUCHI. Les Edition d'organisation, 1988.
- [43]. BENOIST D. Plans d'expériences construction et analyse. Edition Lavoisier TEC&DOC, 1994.
- [44]. Amirouche Lila. Etude de la sorption du Cu(II), Zn(II) et des composés phénoliques sur la bentonite sodique. 2009.
- [45]. [P. M. Costanzo et S Guggenheim, journal of the clay minerals society, 2001, 49 (5), 371-445].
- [46]. M. S. Stul et L. Vanleemput, Particules size distribution, cation exchange capacity and charge density of deferrated montmorillonite. Clay miner, 17, n° 2, 209-2 15, (1982).
- [47]. C. B. Roth, M. L. Jackson et J. R. Seyers, Defferation on structural ferrous-ferric iron ration and CEC of vermiculites and soils. Clays and clay miner, 17, 253-264, (1969).
- [48]. H. Viallis-Terrisse, Interaction des silicates de calcium hydratés, principaux constituants du ciment avec les chlorures d'alcalins. Analogie avec les Argiles. Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2000).
- [49]. A. Bendjama, Etude des bentonites algériennes. Thèse de Magister, ENP, Alger (1982).
- [50]. O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003).
- [51]. V. C. Farmer, The infrared spectra of minerals. Mineralogical Society, Monograph 4, London, 539p.
- [52]. J. Madejova et coll., Comparative FI-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. Spectrochimica Acta Part A54, 1397-1406, (1998).
- [53]. Thèse de Makhoukhi.
- [54]. F.A. Banat et al(2000).

I- Liste des figures

Figure I.1. Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicates 2 :1.....	8
Figure I.2. Structure minérale argileuse « la caolinite ».....	9
Figure I.3. Structure de minérale argileuse « ILLITE »	9
Figure I.4. Structure de minéraux argileux « Chlorite, lamontmorionillite ».....	10
Figure I.5. Cations des LI.....	13
Figure I.6. Argile gonflante.....	14
Figure I.7. Représentation des complexes "inner-sphere" et "outer-sphere".....	17
Figure I.8. Cavité monomode cylindrique.....	20
Figure I.9. Four à cavité multimode.....	20
Figure I.10. Emplacement des points expérimentaux.....	26
Figure II.1. courbe d'étalonnage.....	34
Figure II.2. Montage utilisé dans la sorption sous irradiations micro-ondes.....	36
Figure II.3. Variation de la température, à l'arrêt des irradiations, en fonction du temps....	37
Figure III.1. Spectre infrarouge de la bentonite sodique.....	39
Figure III.2. Spectre IR du sel de bromure 1-décyl-3-méthyl imidazolium.....	41
Figure III.3. Analyse spectrale IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-C ₁₀ Br.....	42
Figure III.4. variations de la concentration des composés phénoliques en fonction du temps dans les conditions classiques.....	44
Figure III.5. variations du taux de fixations des composés phénoliques en fonction du temps dans les conditions classiques.....	44
Figure III.6. variations de la concentration des composés phénoliques en fonction du temps sous irradiations micro-ondes.....	45
Figure III.7. variations du taux de fixations des composés phénoliques en fonction du temps sous irradiations micro-ondes.....	46

Figure IV.1. Spectre IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-C18Br

Figure IV.2. Spectre IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-S12Br

Figure IV.3. Spectre IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-S18Br

Figure IV.4. Spectre IR du LI-S12Br

Figure IV.5. Spectre IR du LI-S18Br

I- Liste des tableaux

Tableau I.1. Composition chimique des margines4

Tableau I.2.Composition de la matière organique de la margine.....5

Tableau I.3.Structure et teneur des monomères phénoliques rencontrés dans les margines.....6

Tableau II.1. Quelques caractéristiques de la bentonite naturelle BN.....28

Tableau II.2. Valeurs des Capacités d'échange cationique CEC des bentonites BN et BNa28

Tableau II.3. Résultats des analyses chimiques des bentonites brute et sodique purifiée.....29

Tableau II.4. Fréquences des vibrations de liaisons dans les bentonites BN et BNa.....29

Tableau II.5. Caractéristiques de la bentonite SAZ-1.....30

Tableau II.6. Composition chimique de la bentonite SAZ-1 non modifiée.....30

Tableau II.7. Bandes d'absorption IR de la bentonite SAZ-1.....30

Tableau II.8. Absorbances en fonction de la concentration de l'acide gallique dans l'eau....33

Tableau II.9. Domaines de variation des paramètres étudiés.....38

Tableau II.10. Conditions opératoires appliquées dans l'étude paramétrique.....	38
Tableau III.1. Taux de fixation R(%) des composés phénoliques sur la bentonite B-C ₁₀ Br.....	47
Tableau III.2. Taux de fixation R(%) des composés phénoliques sur les bentonites modifiées.....	48
Tableau III.3. Données utilisées dans le calcul des coefficients du polynôme $R = f(X_1, X_2)$	50
Tableau IV.1. Variations de la concentration des composés phénoliques en fonction du temps dans les conditions classiques.....	64
Tableau IV.2. Variations du taux de fixations des C.P en fonction du temps, par la bentonite-Na modifiée par le LI C ₁₀ Br dans les conditions classiques.....	65
Tableau IV.3. Variations de la concentration des C.P en fonction du temps sous irradiations micro-ondes	65
Tableau IV.4. Variations du taux de fixations des composés phénoliques en fonction du temps sous irradiations micro-ondes.....	65

ANNEXE

➤ Spectroscopie infrarouge (IRTF)

– Principe :

L'absorption d'un rayonnement infrarouge par une molécule provient de l'interaction de la composante électrique des ondes électromagnétiques incidentes avec les dipôles électriques des liaisons non symétriques. Elle concerne essentiellement les espèces moléculaires pour lesquelles les différences énergétiques entre les états de rotation et celles entre les états de vibration sont relativement faibles. Elle requiert que les mouvements de vibration et de rotation de la molécule modifient son moment dipolaire. Les vibrations peuvent être classées en deux catégories: les vibrations d'élongation (symétrique et asymétrique) et les vibrations de déformation angulaire ou l'on distingue quatre types: le cisaillement, la rotation, le balancement et la torsion.

– Méthode :

Cette technique consiste à préparer une pastille en mélangeant quelques milligrammes de KBr avec de la poudre de l'échantillon à analyser (0,1485g de KBr + 0,0015 g de la poudre de cet échantillon), ce mélange est ensuite bien frictionner dans un mortier agate puis soumis à une presse sous vide (une pression de 60 à 80 bar est créé). La pastille transparente ainsi obtenue est fixée délicatement sur un support et placée sur le trajet du faisceau infrarouge dont l'interaction avec la substance conduit à des états vibrationnels excités des molécules traduites par l'apparition des bandes d'absorption.

 Spectres IR des bentonites-Na pontées par différents LI :

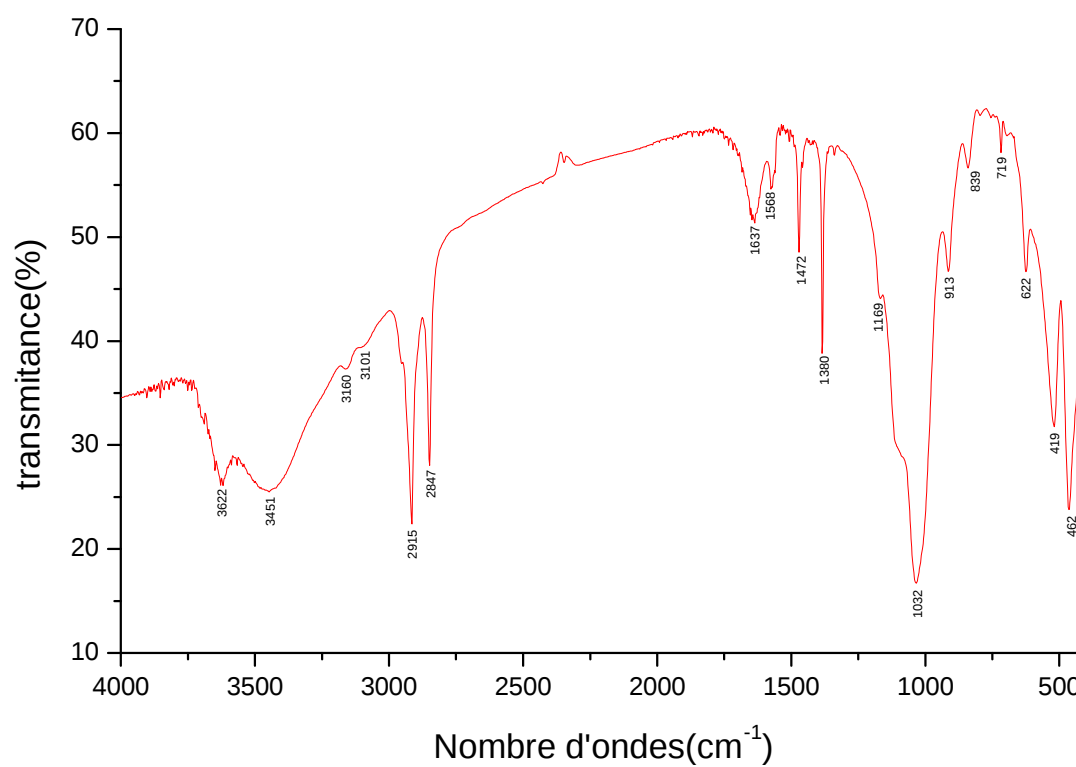


Figure IV.1. Spectre IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-C18Br

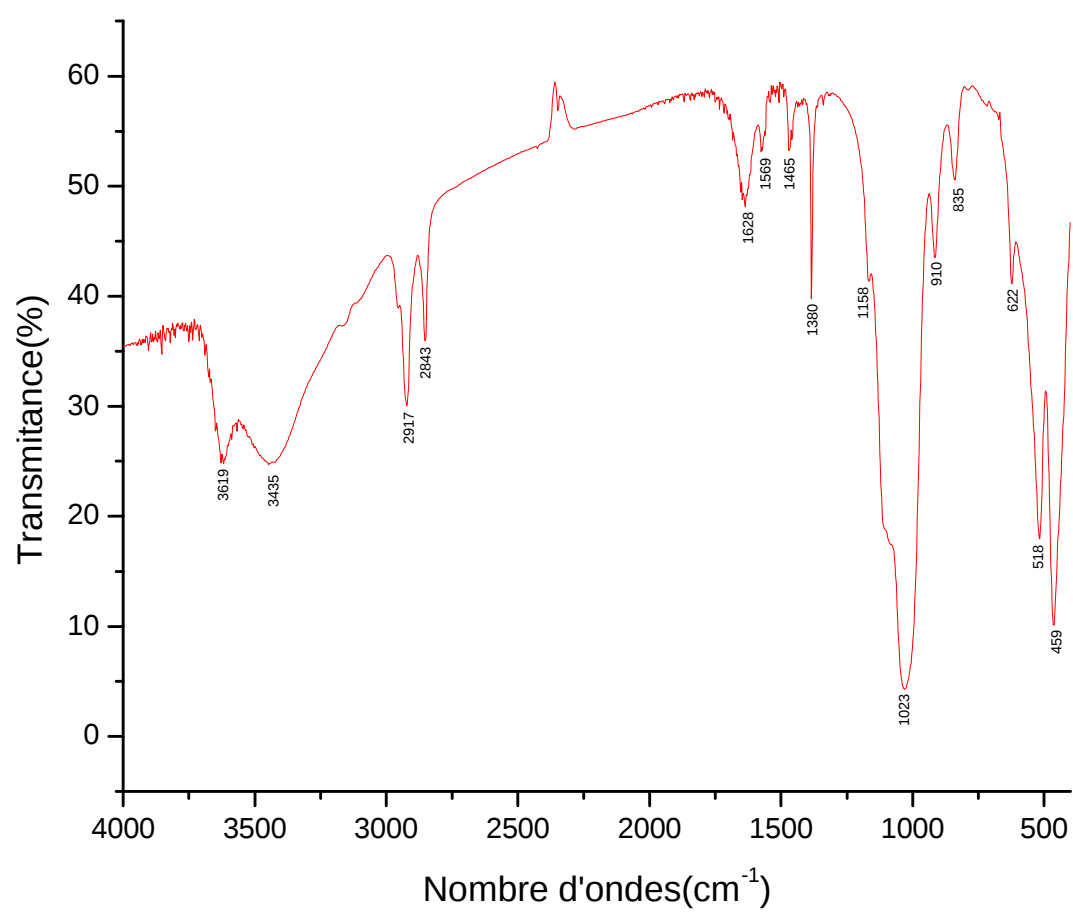


Figure IV.2. Spectre IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-S12Br

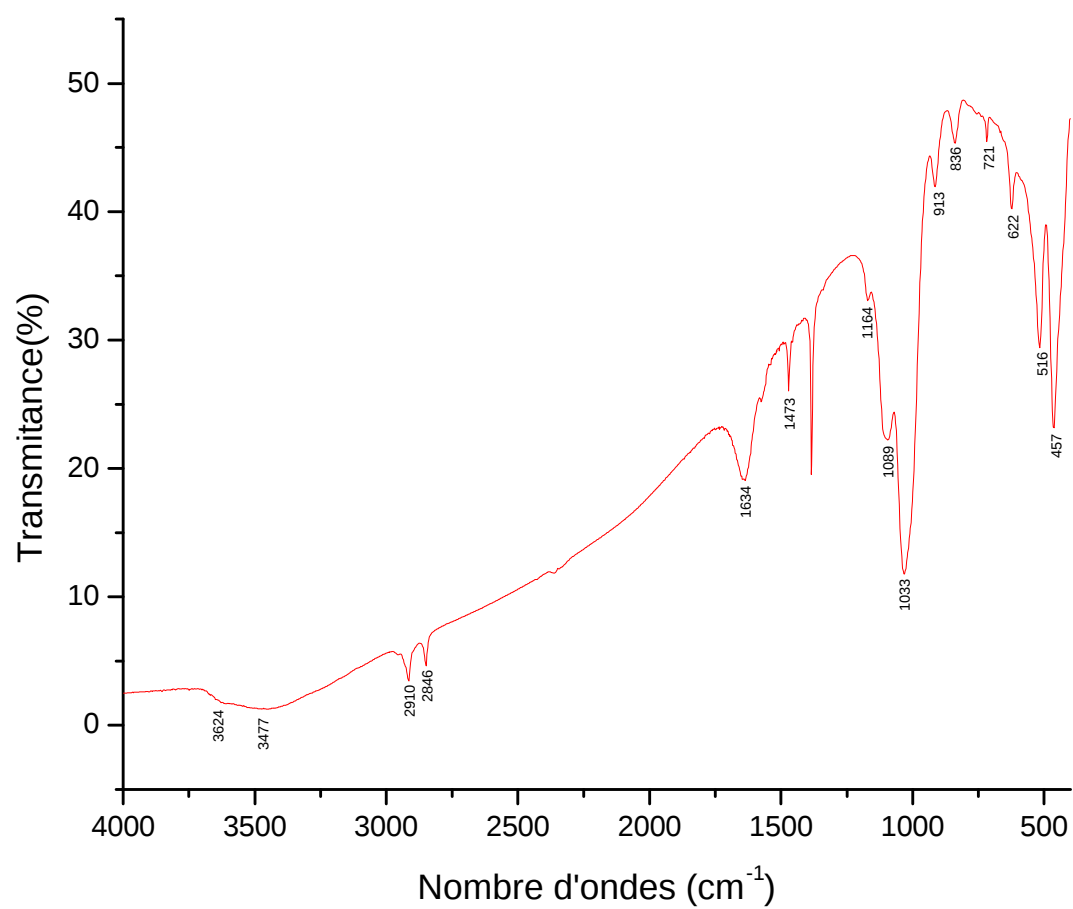


Figure IV.3. Spectre IR de la bentonite sodique traitée avec le sel-S18Br

➤ Spectres IR des liquides ioniques :

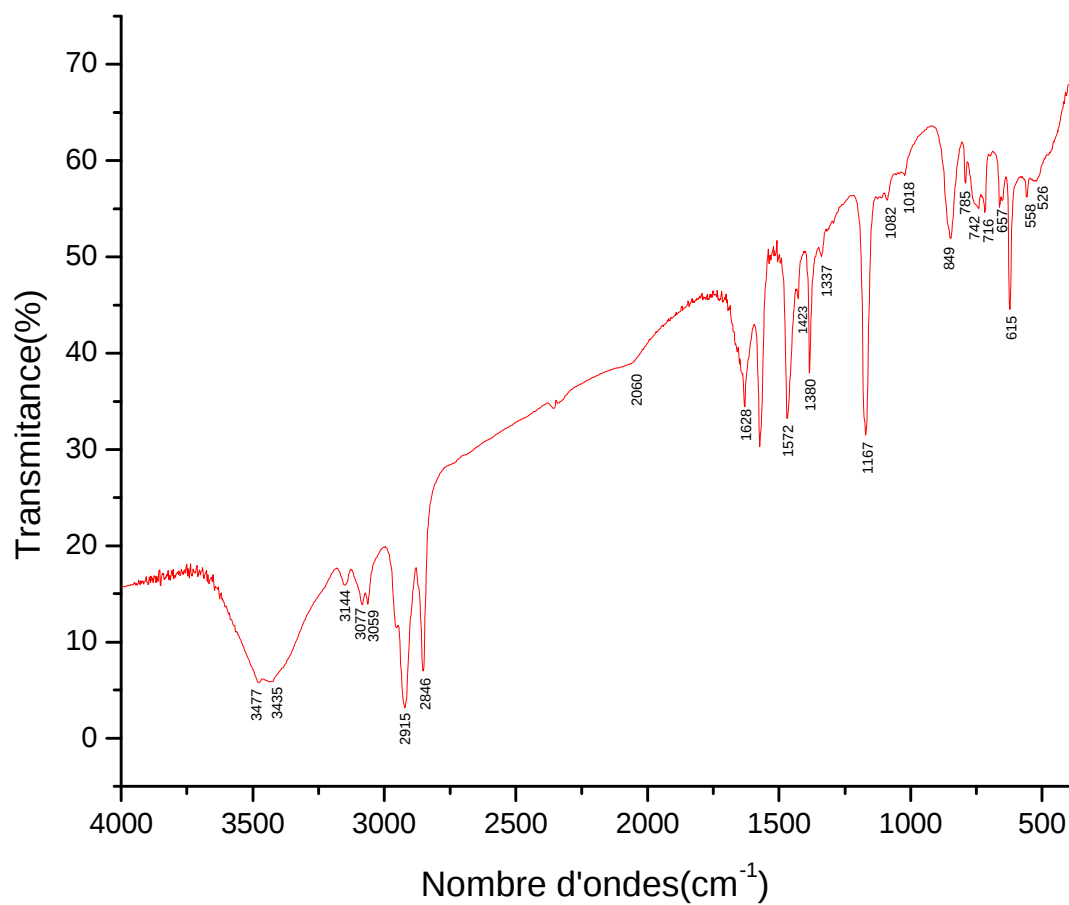


Figure IV.4. Spectre IR du LI-S12Br

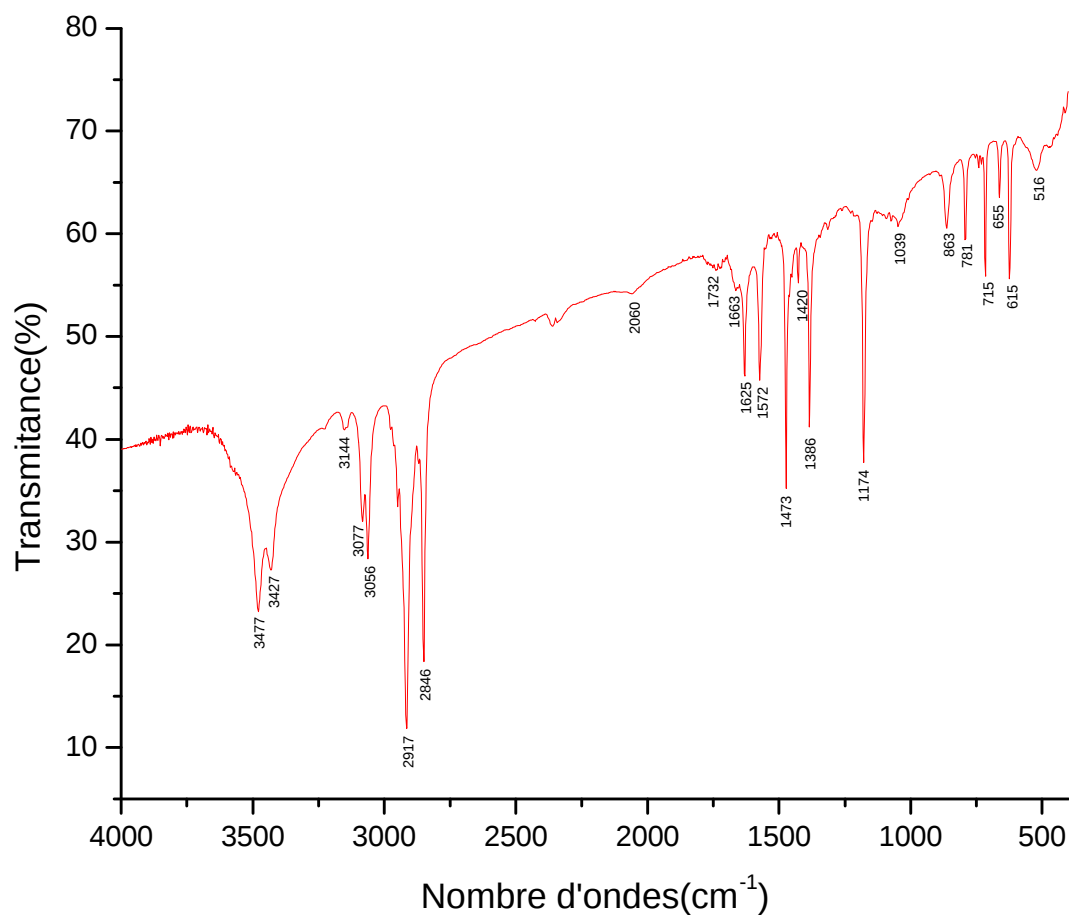


Figure IV.5. Spectre IR du LI-S18Br

Tableau de variations de la concentration des composés phénoliques en fonction du temps dans les conditions classiques

{ $T=19 \pm 2$ °C, volume de la margine = 11,3 ml, $[CP]_0=2.926$ (g/l) }.

t (mn)	0	2	6	10	15	20
$[CP]_0$ (g/l)	2,92	2,44	2,27	2,23	2,18	2,21

Tableau de variations du taux de fixations des C.P en fonction du temps, par la bentonite-Na modifiée par le LI C₁₀Br dans les conditions classiques

{T=19 ± 2 °C, volume de la margine = 11,3 ml, [CP]₀=2.926 (g/l)}.

temps (min)	0	2	6	10	15	20
R(%)	0	16,23	22,07	23,85	25,1	24,37

Tableau de variations de la concentration des C.P en fonction du temps sous irradiations micro-ondes

{T_{finale}=27 °C, volume de la margine = 11,3 ml, [CP]₀=2.926 (g/l)}.

temps(s)	0	5	10	15	20	25
C (g/L)	2,926	2,27	2,12	2,09	2,11	2,13

Tableau de variations du taux de fixations des composés phénoliques en fonction du temps sous irradiations micro-ondes

{T=27 °C, volume de la margine = 11,3 ml, [CP]₀=2.926 (g/l)}.

temps (s)	0	5	10	15	20	25
R (%)	0	22,12	27,4	28,4	27,56	27