

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Hamma Lakhdar El-oued

THESE DE DOCTORAT

Présentée par **Hamidi Abderrazak**

Thème

امتزاز الاصباغ الكاتيونية والانيونية باستعمال طين خام ومعدل
بمواد من مصادر طبيعية

Adsorption des colorants cationiques et anioniques en
utilisant de l'argile brute et modifiée par des matériaux de
sources naturelles

Soutenue le: 27/06/2024 devant le jury composé de :

الاسم واللقب	الرتبة	مؤسسة الانتماء	الصفة
محمد زيدان	أستاذ محاضر أ	جامعة الوادي	رئيسا
عباس كمرشو	أستاذ	المدرسة العليا للفلاحة الصحراوية - الوادي	ممتحنا
ابراهيم العابد	أستاذ	المدرسة العليا للأساتذة - ورقلة	ممتحنا
عادل خيواني	أستاذ محاضر أ	جامعة باتنة - 1	ممتحنا
جمال عطية	أستاذ محاضر أ	جامعة الوادي	مشرفا ومقررا
عبد الكريم ربيعي	أستاذ	جامعة الوادي	مشرفا مساعدا

Année universitaire : 2023/2024

Remerciement

*Avant tout, je remercie **Allah**, sans **Lui** ce manuscrit n'aurait pu exister.*

*Ma thèse a été réalisée sous la direction de Mr **Atia Djamal** que je tiens à remercier pour la disponibilité, la confiance, les conseils, l'encadrement et le soutien moral qu'il a su m'apporter tout au long la période de recherche.*

*Je tiens à exprimer ma très grande considération et ma vive reconnaissance à Mr **Rebiai Abdelkrim** pour son aide et son énorme soutien concernant la réalisation de ce projet.*

*Je remercie sincèrement Mr **Reghioua Abdallah** pour son énorme contribution dans la réalisation de cette thèse, qui m'a orienté, m'a soutenu et dirigé mes premiers pas , et qui m'a toujours aidé chaque fois que je désirais avancer dans la recherche de différentes solutions.*

*Je tiens à remercier Mr **Ammar Zobeidi** , pour avoir apportée son soutien et son aide concernant les analyses de diffraction des rayons X.*

*Je remercie également M **Zidan Mohamed** pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Qu'il trouve ici l'expression de mon profond respect.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Mr **Kamarchou Abbas** , Mr **Labed Ibrahim** et Mr **Khiwani Adel** qui ont bien voulu examiner ce travail.*

Je remercie également, toute personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Résumé de thèse

Personne ne peut nier l'importance de l'eau pour la survie de l'homme. La vie des gens a été extrêmement améliorée par le développement de la technologie, mais il en résulte un problème d'aggravation de la pollution et la pénurie de l'eau. Les colorants sont parmi les matières organiques qui contaminent les sources d'eau, en raison de sa grande importance et de sa large utilisation dans diverses industries. La plupart des industries utilisent du bleu de méthylène (MB). Ce dernier a une structure plane et complexe, ce qui conduit à la difficulté à le retirer de l'eau. L'adsorption est le meilleur moyen de traiter l'eau en raison du faible coût et de l'efficacité élevée et qu'elle est simple en termes de fonctionnement. La boue et la cellulose sont des substances naturelles en grande partie disponibles qui peuvent être utilisées comme adsorbants sous des formes modifiées ou non modifiées. Dans notre travail, la Kaolinite a été modifiée par la cellulose et la nanocellulose. Le produit obtenu à partir de Kaolinite /cellulose (Kaol/Cel) et Kaolinite /nanocellulose (Kaol/nanoCel) ont été utilisés pour évaluer l'efficacité d'élimination des colorants bleu de méthylène (MB) et le rouge de congo (RC) dans des solutions aqueuses. L'influence des paramètres pertinents (chargement de cellulose, dose d'adsorbant, pH de la solution, température et temps de contact) a été optimisée en utilisant la méthodologie de réponse de surface avec la conception de Box-Behnken design (RSM-BBD). La meilleure capacité maximale d'adsorption était alors pour Kaol/nanoCel 25 envers le MB de 291.5 mg/g. Le modèle isotherme le plus adapté est celui de Freundlich, alors que les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption était mieux décrite par le pseudo-second ordre. La capacité maximale d'adsorption pour Kaol/Cel 25 envers le MB était de 254.8mg/g. Le modèle isotherme le plus fiable est celui de Langmuir, alors que les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption était mieux décrite par le pseudo-second ordre. La capacité maximale d'adsorption pour Kaol/nanoCel 25 envers le RC était de 130.7 mg/g. Le modèle isotherme qui convient le mieux est celui de Freundlich et de Temkin, alors que la cinétique d'adsorption montre que l'adsorption était de pseudo-second ordre. La capacité maximale d'adsorption pour Kaol/Cel25 vis-à-vis le RC était de 74.27 mg/g. Le modèle isotherme convenable est celui de Freundlich, alors que la cinétique d'adsorption montre que le processus était de pseudo-second-ordre. Pour tous les cas étudiés, les fonctions thermodynamiques calculées indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. D'après notre étude, on peut considérer que les présents composites synthétisés ont une capacité d'adsorption très efficace pour l'élimination de MB et moins efficace pour le RC.

Abstract

No one can deny the importance of water for human survival. People's lives have been greatly improved by the development of technology, but this has resulted in the problem of aggravation of pollution and water scarcity. Dyes are among the organic materials that contaminate water sources, due to its great importance and wide use in various industries. Most industries use methylene blue (MB). The latter has a flat and complex structure, which leads to difficulty in removing it from the water. Adsorption is the best way to treat water due to low cost and high efficiency and it is simple in operation. Mud and cellulose are largely available natural substances that can be used as adsorbents in modified or unmodified forms. In our work, Kaolinite was modified by cellulose and nanocellulose. The product obtained from Kaolinite/cellulose (Kaol/Cel) and Kaolinite/nanocellulose (Kaol/nanoCel) were used to evaluate the removal efficiency of methylene blue (MB) dyes and Congo red (RC) in aqueous solutions. The influence of relevant parameters (cellulose loading, adsorbent dose, solution pH, temperature and contact time) was optimized by using response surface methodology with the conception of Box-Behnken design (RSM-BBD). The best maximum adsorption capacity was then for Kaol/nanoCel 25 towards MB of 291.5 mg/g. The most suitable isothermal model is that of Freundlich, while the results of the adsorption kinetics show that the adsorption was better described by the pseudo-second order. The maximum adsorption capacity for Kaol/Cel25 towards MB was 254.8 mg/g. The most reliable isothermal model is that of Langmuir, while the results of the adsorption kinetics show that the adsorption was better described by the pseudo-second order. The maximum adsorption capacity for Kaol/nanoCel25 towards RC was 130.7 mg/g. The most suitable isothermal model is that of Freundlich and Temkin, while the adsorption kinetics show that the adsorption was pseudo-second order. The maximum adsorption capacity for Kaol/Cel25 against RC was 74.27 mg/g. The suitable isothermal model is that of Freundlich, while the adsorption kinetics show that the process was pseudo-second order. For all cases studied, the calculated thermodynamic functions indicate that the adsorption process is spontaneous and endothermic. From our study, it can be considered that the present synthesized composites have a very effective adsorption capacity for the removal of MB and less effective for RC.

ملخص الأطروحة

لا يمكن لأحد أن ينكر أهمية الماء لبقاء الإنسان. لقد تحسنت حياة الناس بشكل كبير بفضل تطور التكنولوجيا، ولكن هذا أدى إلى تفاقم مشكلة التلوث ونُدرة المياه. تعتبر الأصباغ من المواد العضوية التي تلوث مصادر المياه، وذلك لأهميتها الكبيرة واستخدامها الواسع في مختلف الصناعات. تستخدم معظم الصناعات أزرق الميثيلين (MB). هذا الأخير له بنية مسطحة ومعقدة، مما يؤدي إلى صعوبة إزالته من الماء. يعتبر الامتزاز أفضل طريقة لمعالجة المياه بسبب التكلفة المنخفضة والكفاءة العالية وسهولة العمل. يعتبر الطين والسليولوز من المواد الطبيعية المتوفرة إلى حد كبير والتي يمكن استخدامها كمادة ماصة في أشكال معدلة أو غير معدلة. في عملنا، تم تعديل الكاولينيت بواسطة السليولوز والنانوسليولوز. تم استخدام المنتج الذي تم الحصول عليه من الكاولينيت/السليولوز (Kaol/Cel) والكاولينيت/النانوسليولوز (Kaol/nanoCel) لتقييم كفاءة إزالة أصباغ أزرق الميثيلين (MB) والكونغو الأحمر (RC) في المحاليل المائية. تم تحسين تأثير الوسائط ذات الصلة (تحميل السليولوز، تركيز الممتزات، الرقم الهيدروجيني للمحلول، درجة الحرارة وزمن التلامس) باستخدام منهجية سطح الاستجابة RSM مع تصميم Box-Behnken design. أفضل قدرة امتزاز قصوى كانت لـ Kaol/nanoCel 25 تجاه أزرق الميثيلين قدرها 291.5 mg/g. إن نموذج الايزوترم الأكثر ملائمة هو نموذج Freundlich، في حين أظهرت نتائج حركية الامتزاز أن الامتزاز تم وصفه بشكل أفضل من خلال شبه الرتبة الثانية. وكانت قدرة الامتزاز القصوى لـ Kaol/Cel 25 تجاه أزرق الميثيلين 254.8 mg/g. النموذج الايزوترم الأكثر موثوقية هو نموذج Langmuir، في حين أظهرت نتائج حركية الامتزاز أن الامتزاز تم وصفه بشكل أفضل من خلال شبه الرتبة الثانية. كانت قدرة الامتصاص القصوى لـ Kaol/nanoCel 25 تجاه RC هي 130.7 mg/g. إن النموذج الايزوترم الأكثر ملائمة هو نموذج Freundlich و Temkin، في حين أظهرت حركية الامتزاز أن الامتزاز كان من خلال شبه الرتبة الثانية. كانت قدرة الامتزاز القصوى لـ Kaol/Cel 25 تجاه RC تقدر بـ 74.27 mg/g. أما النموذج الايزوترم المناسب هو نموذج Freundlich، في حين أظهرت حركية الامتزاز أن العملية كانت من شبه الدرجة الثانية. في جميع الحالات التي تمت دراستها، تشير الدوال الديناميكا الحرارية المحسوبة إلى أن عملية الامتزاز تتم بشكل تلقائي وماص للحرارة. من خلال دراستنا، يمكن اعتبار أن مركباتنا لديها قدرة امتصاص فعالة للغاية لإزالة أزرق الميثيلين (MB) وأقل فعالية بالنسبة لـ الكونغو الأحمر (RC).

Sommaire

Introduction générale	1
Références bibliographiques.....	3

Partie I : Recherche Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur l'argile , la cellulose et les colorants

I. L'ARGIL.....	5
1. Généralités	5
2. Structure des argiles.....	6
3. Classification des minéraux argileux.....	7
3.1. Famille du Kaolin ou série (T.O) minéraux à 7Å.....	7
3.2. Famille des Smectites et des Micas ou série (T.O.T) : minéraux à 10 Å.....	8
3.3. Famille des Chlorites ou série (T.O.T.O) : minéraux à 14 Å.....	8
3.4. Minéraux interstratifiés	8
4. Propriétés des minéraux argileux.....	9
4.1. Charge des surfaces argileuses.....	9
4.2. Capacité d'échange cationique.....	10
4.3. Propriété de gonflement.....	11
4.4. Surface spécifique.....	11
5. Les principaux adsorbants argileux.....	12
II. LA CELLULOSE.....	13
Structure de la cellulose.....	13
III. LES COLORANTS.....	14

1. Classification des colorants.....	15
1.1. Classification chimique des colorants.....	15
1.1.1. Colorants azoïques.....	15
1.1.2. Les colorants anthraquinoniques.....	16
1.1.3. Les colorants indigoïdes.....	16
1.1.4. Les colorants xanthènes.....	17
1.1.5. Les colorants nitrés et nitrosés.....	17
2.Toxicité des colorants.....	17
3.Utilisation des colorants.....	18
Références bibliographiques.....	19

Chapitre II : L'ADSORPTION

L'ADSORPTION.....;	22
1. Définition.....	22
2.Types d'adsorption.....	22
2.1. Adsorption physique (ou physisorption).....	22
2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption).....	23
3. Isotherme d'adsorption.....	23
4.Classification des isothermes d'adsorption.....	24
4.1 L'isotherme concave de type S « sigmoïdale ».....	24
4.2 L'isotherme convexe d'adsorption de type L « Langmuir ».....	24
4.3 L'isotherme de type H « haute affinité ».....	24
4.4 L'isotherme linéaire de type C « partition constante ».....	25
5. Modélisation des isothermes d'adsorption	25

5.1.Modèle de Langmuir.....	25
5.2.Modèle de Freundlich.....	26
5.3. Model de Temkin.....	27
6.Cinétique d'adsorption.....	27
6.1.Modèle cinétique du pseudo premier ordre	28
6.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre.....	28
7.Etude thermodynamique de l'adsorption.....	29
Références bibliographiques.....	30

Partie II: Partie expérimentale

Chapitre III : Matériaux et techniques expérimentales

1.Matériels.....	32
1.1.Colorants utilisés.....	32
1.2. Matières premières et méthodes de prétraitement.....	34
1.3. Kaolinite activée.....	36
1.4. Extraction de la cellulose de l'écorce d'arachide.....	36
1.5. Synthèse de nanocellulose.....	36
1.6. Synthèse du composite Kaolinite / cellulose.....	37
1.7. Synthèse du composite Kaolinite / nanocellulose.....	37
2.Caractérisation des matériaux.....	37
2.1.Analyse par spectroscopie infra rouge.....	37
2.2.Analyse par spectrométrie de fluorescence X.....	38
2.3.Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB).....	38
2.4.Mesure de surface spécifique (B.E.T).....	38
3.Conception d'expériences.....	39

4. Études d'adsorption par lots.....	41
4.1 Adsorption de MB par la Kaolinite / cellulose.....	41
4.2 Adsorption de MB par Kaolinite / nanocellulose.....	44
4.3 Adsorption de RC par Kaolinite / cellulose.....	45
4.4 Adsorption de RC par Kaolinite / nanocellulose.....	46
5. Détermination du point de charge nulle.....	48
Références bibliographiques.....	49

Chapitre IV : : Résultats et discussions

1.Caractérisation et analyse des matériaux.....	51
1.1. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	51
1.2.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)	54
1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	55
1.4.La surface spécifique.....	58
2.pH du point de charge nulle des matériaux étudiés.....	59
3.Etude de l'élimination de MB par Kaol/Cel 25.....	61
3.1.Validation statistique des données BBD pour l'élimination de MB par Kaol/Cel25.....	61
3.1.1.Effet des paramètres clés de l'adsorption solo.....	64
3.1.2.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective.....	66
3.2.Etude d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25	67
3.3.Cinétique d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25.....	68
3.4.Isothermes d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25.....	69
3.5. Thermodynamique d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25.....	72
4.Etude de l'élimination de MB par Kaol/nanoCel 25.....	73.
4.1.Validation statistique des données BBD pour l'élimination de MB par Kaol/nanoCel25..	73

4.1.1.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective.....	74
4.2.Etude d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25.....	76
4.3.Cinétique d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25.....	77
4.4.Isothermes d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25.....	78
4.5. Thermodynamique d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25.....	79.
5.Etude de l'élimination de RC par Kaol/Cel 25.....	81.
5.1.Validation statistique des données BBD pour l'élimination de RC par Kaol/Cel 25.....	81
5.1.1.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective.....	82
5.2.Etude d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25.....	82
5.3.Cinétique d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25.....	83
5.4.Isothermes d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25.....	84
5.5. Thermodynamique d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25.....	85
6.Etude de l'élimination de RC par Kaol/nanoCel 25.....	87
6.1.Validation statistique des données BBD pour l'élimination de RC par Kaol/nanoCel 25.....	87
6.1.1.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective.....	88
6.2.Etude d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25.....	88
6.3.Cinétique d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25.....	89
6.4.Isothermes d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25.....	90
6.5. Thermodynamique d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25.....	91
Références bibliographiques.....	93
CONCLUSION	95

Liste des figures

Figure I.1 : Représentation de la couche tétraédrique.....	6
Figure I.2 : Représentation de la couche octaédrique.....	6
Figure I. 3 : Disposition des feuillets dans un grain argileux.....	7
Figure I.4: Structure chimique de la cellulose avec ses extrémités réductrice et non réductrice.....	14
Figure II.1: Classification des isothermes d'adsorption selon C.H. Giles (1960).....	24
Figure III.1: Structure chimique du bleu de méthylène(MB).....	33
Figure III.2: Structure chimique de rouge de congo(RC).....	34
Figure III.3 : Purification de l'argile.....	35
Figure IV.1: Spectres infra rouge de Kaolinite, Kaol/Cel 25, Kaol/Cel 25-MB et Kaol/Cel25-RC.....	52
Figure IV.2: Spectres infra rouge de Kaolinite , Kaol/nanoCel 25, Kaol/nanoCel 25-MB et Kaol/nanoCel 25-RC.....	53
Figure IV.3: Spectres XRD de (a) Kaolinite, (b) Kaol/Cel 25.....	54.
Figure IV.4: Images SEM et spectres EDX de (a) Kaolinite, (b) Kaol/Cel 25 , (c) Kaol/Cel 25 après adsorption du colorant MB et (d) après adsorption du colorant du RC.....	56
Figure IV.5: Images SEM et spectres EDX de (a) Kaolinite, (e) Kaol/nanoCel 25 , (f) Kaol/nanoCel 25 après adsorption du colorant MB et (g) Kaol/nanoCel 25 après adsorption du colorant RC.....	57
Figure IV.6: Courbe de détermination de pH_{pzc} de) Kaolinite.....	59
Figure IV.7: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/Cel25.....	60
Figure IV.8: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/Cel50.....	60

Figure IV.9: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 25.....	60
FigureIV.10: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 50.....	61
Figure IV.11: Les courbes (a) probabilité normale (%) des résidus, (b) prédit en fonction de réel et (c) résidus en fonction de l'exécution.....	62
Figure IV.12: Effet des paramètres clés de l'adsorption solo (a) Chargement de la cellulose (%), (b) Dose de Kaol/Cel 25, (c) pH de solution, (d) Température et (e) Temps de l'élimination du colorant MB.....	65
Figure IV.13: (a) tracés 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et de la température de travail (D) sur l'élimination de MB, (b) tracés 3D de l'interaction synergique de la température (D) et du temps de contact (E).....	66
Figure IV.14: Influence des concentrations initiales de MB par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/Cel 25.....	68
Figure IV.15: Isothermes d'adsorption du colorant MB par Kaol/Cel 25.....	70
Figure IV.16: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant MB à différentes températures sur Kaol/Cel 25.....	72
Figure IV.17: (a) tracés 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et le pH de la solution (C) sur l'élimination de MB, (b) tracés 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et du temps de contact (E),(c) tracés 3D de l'interaction synergique du pH de la solution (C) et la température(E).....	76
Figure IV.18: Influence des concentrations initiales de MB par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/nanoCel 25.....	77
Figure IV.19: Isothermes d'adsorption du colorant MB par Kaol/nanoCel 25.....	79
Figure IV.20: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant MB à différentes températures sur Kaol/nanoCel 25.....	80

Figure IV.21: tracé 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et le pH de la solution (C) sur l'élimination de CR par Kaol/Cel 25.....	82
Figure IV.22: Influence des concentrations initiales de RC par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/Cel 25.....	83
FigureIV.23: Isothermes d'adsorption du colorant RC par Kaol/Cel 25.....	85
Figure IV.24: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant RC à différentes températures sur Kaol/Cel 25.....	86
Figure IV.25: tracé 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et le pH de la solution (C) sur l'élimination de RC par Kaol/nanoCel 25.....	88
Figure IV.26: Influence des concentrations initiales de RC par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/nanoCel 25.....	89
Figure IV.27: Isothermes d'adsorption du colorant RC par Kaol/nanoCel 25.....	91
Figure IV.28: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant RC à différentes températures sur. sur Kaol/nanoCel 25.....	91

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.....	9
Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique de quelques familles argileuses.....	10
Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	14
Tableau III.1: Codes et variables réelles et leurs niveaux dans BBD(colorant méthylène bleu MB).....	40
Tableau III.2: Codes et variables réelles et leurs niveaux dans BBD(colorant rouge de congo RC).....	41
Tableau III.3: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de MB par Kaol/Cel.....	42
Tableau III.4: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de MB par Kaol/nanoCel.....	44
Tableau III.5: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de RC par Kaol/Cel.....	45
Tableau III.6: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de RC par Kaol/nanoCel.....	47
TableauIV.1: Surfaces spécifiques des matériaux(1).....	58
TableauIV.2: Surfaces spécifiques des matériaux(2).....	58
TableauIV.3: pH du point de charge zéro des différents matériaux.....	59
TableauIV.4: Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration MB par Kaol/Cel 25..	62
TableauIV.5: Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant MB sur Kaol/Cel 25.....	69

TableauIV.6: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de MB par Kaol/Cel 25 à 45 ° C.....	70
TableauIV.7: Comparaison des capacités d'adsorption des différents adsorbants.....	71
TableauIV.8: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaol/Cel 25.....	73
TableauIV.9: Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration de MB par Kaol/nanoCel 25.....	74
TableauIV.10: Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant MB sur Kaol/nanoCel 25.....	78
TableauIV.11: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25 à 45 ° C.....	79.
TableauIV.12: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaol/nanoCel 25.....	80
TableauIV.13 : Analyse de la variance(ANOVA) pour la décoloration RC par Kaol/Cel25..	81
TableauIV.14 : Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant RC sur Kaol/Cel 25.....	84-
TableauIV.15: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de RC par Kaol/Cel 25 à 45 ° C.....	85.
TableauIV.16 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Rouge de Congo sur Kaol/Cel 25.....	86
TableauIV.17: Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration RC par Kaol/nanoCel 25.....	87
TableauIV.18: Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant RC sur Kaol/nanoCel 25.....	90
TableauIV.19: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de RC par	

Kaol/nanoCel 25 à 45 ° C.....	90
TableauIV.20: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Rouge de Congo sur Kaol/nanoCel 25.....	92

Liste des abréviations

AIPEA:	Association Internationale Pour l'Etude des Argiles.
ANOVA:	Analyse de la variance .
BBD:	Box-Behnken-Design.
B.E.T:	Brunaurer Emmett et Taller.
CEC:	Capacité d'échange cationique.
DRX:	Diffraction des rayons X .
EDX:	Energie dispersive des rayons X .
IRTF:	Infrarouge à transformée de Fourier
IUPAC:	Union internationale de la chimie pure et appliquée.
MB:	Bleu de méthylène.
MEB :	Microscopie électronique à balayage.
pH_{pzc}:	pH de point zéro charge .
PPO:	Pseudo premier-ordre.
PSO:	Pseudo-second-ordre
RC:	Rouge de congo.
SEM:	Scanning Electron Microscopy.

Introduction générale

Introduction

La pollution est l'un des problèmes majeurs auxquels sont confrontés l'homme et l'environnement, surtout après le développement technologique qui accompagne la vie contemporaine, la pollution se produit sous ses différentes formes, pollution de l'air, de l'eau ou du sol, en raison de la présence de certains produits nocifs organiques ou inorganiques, et cela se produit à la suite d'une intervention humaine ou de certains phénomènes naturels. Personne ne peut nier l'importance de l'eau pour la survie de l'homme. Le monde entier est très préoccupé par la pollution de l'eau qui est en fait un problème environnemental anxieux qui ravage efficacement la croissance économique et la santé de millions de personnes[1]. Bien que des solutions n'aient pas été trouvées pour le problème de la pénurie d'eau, le problème de sa pollution est extrêmement urgent. Les eaux usées sont polluées par plusieurs facteurs à savoir: l'huile, les ions métalliques lourds, les colorants organiques et autres polluants toxiques[2]. Les colorants sont parmi les matières organiques contaminant pour les sources d'eau, en raison de sa grande importance et de sa large utilisation dans diverses industries, car elles sont utilisées dans les industries dans les couleurs de la photographie et comme additifs dans les industries pétrolières. Près de 15% des colorants, déchargés dans l'environnement sans y faire face, peuvent atteindre les eaux souterraines, et donc devenir, même avec de faibles concentrations, la cause des maladies cancérogènes. Les colorants peuvent également provoquer des allergies, une inflammation et une irritation de la peau [3]. La plupart des industries utilisent le bleu de méthylène (MB). Ce dernier a une structure plane et complexe, ce qui conduit à la difficulté à le retirer de l'eau. L'accumulation de bleu de méthylène dans l'eau provoque un trouble dans le processus de photosynthèse car il empêche la pénétration de la lumière du soleil à l'intérieur de l'eau [4]. Les colorants, qui font l'objet de nos recherches, sont utilisés dans de nombreux secteurs tels que le tissu, le papier, le cuir, la nourriture, ainsi que les cosmétiques [5]. Les colorants contiennent des substances toxiques. Il existe de nombreuses méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter les déchets liquides pollués tels que la coagulation, la biotechnologie, la filtration membraneuse, l'oxydation chimique, l'échange d'ions, les méthodes électrochimiques et l'adsorption [6]. L'adsorption est le meilleur moyen de traiter l'eau en raison du faible coût et de l'efficacité élevée et qu'elle est simple en termes de fonctionnement.

Il a été constaté que l'argile est un matériau naturel à un faible coût utilisé comme adsorbant, en plus de sa capacité d'échange et de grands espaces de surface malgré les petites tailles des ses particules [7]. Malgré la capacité de son fort adsorption, le charbon actif reste toujours coûteux et sa production conduit au dégagement des gaz, donc la recherche d'adsorbants de faibles coûts de produits naturels et agricoles fournira un ensemble de nouvelles possibilités [8]. La boue et la cellulose sont des substances naturelles en grande partie disponibles qui peuvent être utilisées comme adsorbants sous des formes modifiées ou non modifiées [9]. La production de la biomasse de la cellulose a atteint environ un milliard de tonnes, de sorte qu'elle est considérée comme un matériau naturel inépuisable. On sait que l'argile a une grande affinité pour les polluants biologiques et inorganiques. Il a été confirmé que les polluants de l'eau ont été adsorbés par des minéraux argileux. La boue est utilisée pour purifier l'eau et dans la fabrication de médicaments, de détergents, de cosmétiques, ainsi que de la peinture [10]. De nombreux auteurs affirment que sa capacité à l'adsorption peut s'améliorer par purification, par traitement chimique ou par modification [11]. Les matériaux d'argile sont caractérisés par une bonne stabilité mécanique et une grande capacité à adsorber des métaux lourds ainsi que des colorants des eaux utilisés [12]. Récemment, la cellulose est considérée, ainsi que ses formes modifiées, comme un bon adsorbant pour éliminer les colorants. En effet, la présence de groupes hydroxyle dans chaque unité d'hydrogel cellulose, ainsi que les formes des nanoparticules, permet une adsorption efficace aux colorants [13]. La grande surface spécifique de la cellulose, ainsi que son chiralité, donne lieu à la production de nanoparticules. L'interaction élevée de la cellulose due à la présence de groupes hydroxyles nous permet d'utiliser cette biomasse, qu'elle soit individuellement ou en combinaison avec d'autres substances, dans le traitement de l'eau polluée [14]. Pour surmonter l'adsorption limitée, les chercheurs ont développé des nanoparticules composées d'argile et de polymère afin de combiner les propriétés bénéfiques des deux matières : argile (bon marché, disponible, environnemental, grande surface et stabilité) et les polymères (haute efficacité d'adsorption, une grande surface) [14]. Les réactions de boue avec le biopolymère améliorent le développement de nanoparticules intelligentes qui servent aux applications environnementales. Ce nouveau type de matériau hybride a été utilisé pour éliminer les pesticides, les métaux lourds, les colorants interactifs et même les polluants émergents [15]

Références

- [1] Somsesta, N., Sricharoenchaikul, V., & Aht-Ong, D.: Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Chemistry and Physics*(2020). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122221>
- [2] Rong, N., Chen, C., Ouyang, K., Zhang, K., Wang, X., & Xu, Z.: Adsorption characteristics of directional cellulose nanofiber / chitosan / montmorillonite aerogel as adsorbent for wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119120>
- [3] Pan, Y., Xie, H., Liu, H., Cai, P., & Xiao, H.: Novel cellulose/montmorillonite mesoporous composite beads for dye removal in single and binary systems. *Bioresource Technology*(2019). <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.121366>
- [4] Malatji, N., Makhado, E., Ramohlola, K. E., Modibane, K. D., Maponya, T. C., Monama, G. R., & Hato, M. J.: Synthesis and characterization of magnetic clay-based carboxymethyl cellulose-acrylic acid hydrogel nanocomposite for methylene blue dye removal from aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10166-8>
- [5] F.A Batzias., D.K Sidiras. Dye adsorption by prehydrolysed beech sawdust in batch and fixed-bed systems. *Bioresour. Technol*, 2007(98)1208- 1217.
- [6] S. Rangabhashiyam, N. Anu, N. Selvaraju. Sequestration of dye from textile industry wastewater using agricultural waste products as adsorbents. *J. of Envir. Chem. Engin.* 1 2013 ,629-641.
- [7] S.Zen et al, Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution, *Desalination and water treatment*, pp 1-9, (2014).
- [8] Rahman, M. M., & Rimu, S. H.: Recent development in cellulose nanocrystal-based hydrogel for decolouration of methylene blue from aqueous solution: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*(2020). <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1817424>

- [9] Abu-Danso, E., Peräniemi, S., Leiviskä, T., Kim, T.Y., Tripathi, K. M., & Bhatnagar, A.: Synthesis of clay-cellulose biocomposite for the removal of toxic metal ions from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*(2020). <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120871>
- [10] Guiza, S., Brouers, F., & Bagane, M.: Fluoride removal from aqueous solution by montmorillonite clay: Kinetics and equilibrium modeling using new generalized fractal equation. *Environmental Technology and Innovation*(2021). <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101187>
- [11] Oussalah, A., & Boukerroui, A.: Removal of cationic dye using alginate–organobentonite composite beads. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration* (2020). <https://doi.org/10.1007/s41207-020-00199-3>
- [12]. Amir, A.: Banana Rachis CNC / Clay Composite Filter for Dye and Heavy Metals Adsorption from Industrial Wastewater. *Engineering Science & Technology* (2021). <https://doi.org/10.37256/est.222021817>
- [13] Kausar, A., Shahzad, R., Asim, S., Bibi, S., Iqbal, J., & Muhammad, N.: Experimental and theoretical studies of Rhodamine B direct dye sorption onto clay-cellulose composite. *Journal of Molecular Liquids*(2021). <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.115165>
- [14] Amari, A., Alzahrani, F. M., Katubi, K. M., Alsaiari, N. S., Tahoona, M. A., & Rebah, F. B.: Clay-polymer nanocomposites: Preparations and utilization for pollutants removal. *Materials* (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14061365>
- [15] Orta, M., Martín, J., Luis, J., Aparicio, I., Medina-carrasco, S., & Alonso, E.: Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation. *Applied Clay Science*(2020). <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105838>

Partie I : Recherche Bibliographique

Chapitre I

GENERALITES SUR L'ARGILE , LA CELLULOSE ET LES COLORANTS

I. L'ARGILE

1. Généralités

L'argile est un ensemble de matériaux naturels qui se trouvent sur tous les continents et sont utilisés depuis les temps anciens. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "Argos", ce qui signifie blanc. L'argile est principalement produite par la désintégration physicochimique et thermique des roches. En tant que matériau initial brut, l'argile est un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines. Dans le domaine granulaire, le terme argile détermine les matériaux qui renferment des particules métalliques de diamètre inférieur à $2\mu\text{m}$ [1]. Les capacités élevées d'argile reviennent d'être utilisée à l'état naturel, en raison de ses différentes propriétés (la plasticité, la surface spécifique, la perméabilité élevée, la capacité d'échange cationique et l'adsorption importante, etc. ...). Ses bonnes caractéristiques l'ont rendu plus intéressante par de nombreux laboratoires de recherche du monde entier.

L'argile peut acquérir d'autres propriétés par plusieurs modifications qui peuvent être chimiques, physiques ou thermiques. Ces propriétés ouvrent de nouvelles applications. Ces matériaux font d'excellents échanges cationiques qui leur permettent d'être utilisés pour fixer des polluants [2]. L'attention accordée ces dernières années dans l'étude de l'argile par de nombreux chercheurs dans le monde peut être justifiée par ce qui suit [3,4]:

- Abondant dans la nature.
- L'importance des surfaces qu'il fournit.
- La présence des charges électriques sur ces surfaces.
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsable de l'hydratation et du gonflement, ce qui confère à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (Kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés [5, 6]

Les impuretés sont constituées de :

- * Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- * Minéraux ferrifères : l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- * Carbonates : la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- * Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- * Matières organiques.

2. Structure des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres. Le plan de tétraèdres, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour d'un atome de silicium (figure I.1). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement Si^{4+} , et qui peut être remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} [7].

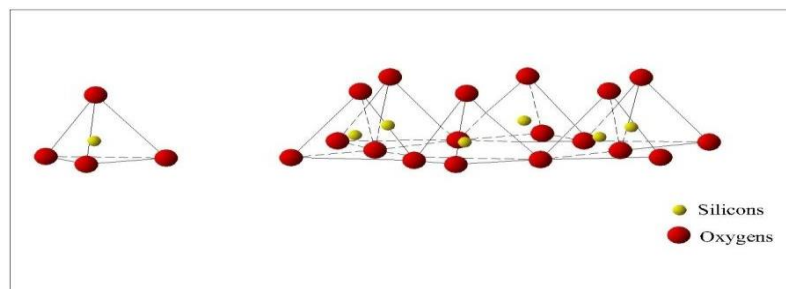


Figure I.1 : Représentation de la couche tétraédrique

Le plan d'octaèdres, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour d'un atome aluminium (figure I. 2), les cations octaédriques sont généralement Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} [7, 8]

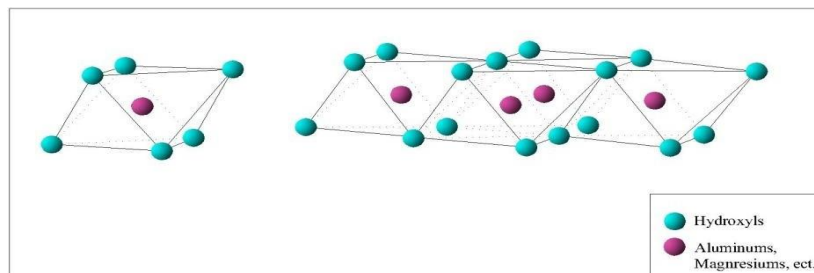


Figure I.2 : Représentation de la couche octaédrique

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, les feuillets sont séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vides ou occupés par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale" [9,10].

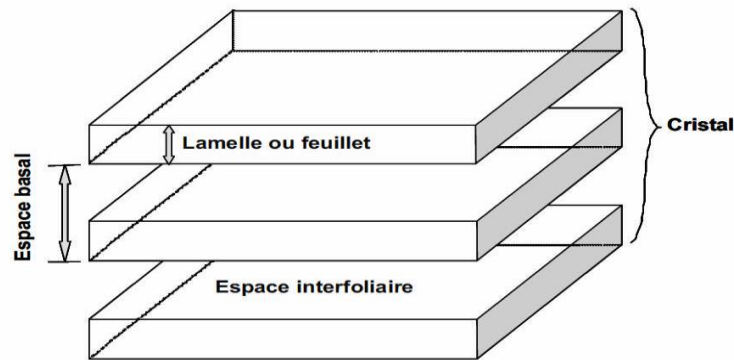


Figure I.3 : Disposition des feuillets dans un grain argileux.

3. Classification des minéraux argileux

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles, 1966- 1972) et plus tard, ceux de Pédro (1994), ont permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants: Type de feuillets ,charge globale du feuillet et la nature des cations inferfoliaires.Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

3.1. Famille du Kaolin ou série (T.O) minéraux à 7Å

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O). Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite. Dans la couche octaédrique, deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations Al^{3+} , tandis que la couche tétraédrique est dépourvue de substitution isomorphe (Substitution isomorphe : dans un réseau cristallin, substitution d'un atome par un autre de même taille, sans briser ni modifier la structure cristalline du minéral),. Le feuillet est donc électriquement neutre et sa capacité d'échange cationique (CEC) est très faible (0.03 à 0.15 meq/g) [11].

3.2. Famille des Smectites et des Micas ou série (T.O.T) : minéraux à 10 Å

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T.O.T). La distance entre deux feuillets peut varier de 10 à 17.5 Å. Cette série est représentée par la famille des smectites et des micas. On peut distinguer deux types de ce matériau : les dioctaédriques (deux sites octaédriques adjacents sur trois sont occupés par des cations trivalents) et les trioctaédriques (trois sites sur trois sont occupés par des cations divalents) [11].

Cette série se divise en deux groupes :

1. Groupe avec un espace interfoliaire constant, cas des micas $d=10$ Å avec des cations K^+ dans l'espace interfoliaire.
2. Groupe avec un espace interfoliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec $d=15$ Å.

3.3. Famille des Chlorites ou série (T.O.T.O) : minéraux à 14 Å

Minéraux de type (feuillet à quatre couches ou série T .O .T .O) : appelés aussi série à 14 Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches de tétraédriques avec un espace interfoliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe de la chlorite $d=14$ Å [12].

3.4. Minéraux interstratifiés :

Un minéral interstratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Il est considéré comme irrégulier si l'empilement est aléatoire [12].

Tableau I.1 : Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [12].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = Couche de tétraèdres O = Couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Muscovite	Minéraux à 3 couches T-O-T
Illites	Illite	
Vermiculites	Vermiculite	
Micas	Biotite	
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O

4. Propriétés des minéraux argileux

Les propriétés particulières des minéraux argileux sont dues à la taille des particules, à la structure en feuillets et à leur charge de surface [13, 14].

4.1. Charge des surfaces argileuses

Les charges électriques de surface, responsables du phénomène de rétention d'ions, ont trois origines principales: les substitutions isomorphiques, les lacunes à l'intérieur du réseau, qui sont à l'origine de la charge permanente du feuillet, et les phénomènes de bordure de feuillet, qui créent des sites réactionnels dont la charge dépend du pH.

✓ La charge permanente

La charge permanente est principalement négative et située à la surface. Elle provient des substitutions isomorphiques au sein du feuillet, résultant du remplacement des cations métalliques par ceux d'un autre métal, de valence plus faible (Al^{3+} pour Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans la couche octaédrique). Il conduit donc à un déficit de charge en surface des feuillets, compensé par la présence des cations compensateurs tels que Li^+ , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ ou Mg^{2+} .

✓ **La charge variable**

Elle peut être positive ou négative et est située aux bords des feuillets. Elle n'apparaît qu'en suspension. Il s'agit donc ici d'une charge dépendant du pH de la solution. En milieu acide, l'espèce positivement chargée est prédominante, alors qu'en milieu basique, c'est l'espèce négativement chargée qui est majoritaire.

4.2. Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) est le nombre de charge positive compensant la charge superficielle. Elle correspond à la quantité de cations échangées dans la structure. Elle est définie par le nombre de cations monovalents possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents (1 meq = 96,5 C). Les principales causes de cette CEC sont externes et internes à la structure cristalline de l'argile[15].

Tableau I.2 : Capacité d'échange cationique de quelques familles argileuses

famille argileuse	CEC (meq/100g)
Vermiculites	120 - 200
Smectites	80 -150
Illites	10 - 40
Kaolinite	1 - 10
Chlorite	< 10

4.3. Propriété de gonflement

La propriété de gonflement par l'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux T-O n'ont pas de charges significatives sur la surface. La couche tétraédrique est occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, est occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue [16]. Cette propriété rend la distance entre les feuillets des argiles T-O n'est pas affectée par la présence de molécules d'eau. Dans le cas des minéraux argileux T-O-T, on trouve deux groupes, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont à l'origine des paramètres suivants[16]:

La nature des cations compensateurs. Plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement augmente dans l'ordre des cations suivants : $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$.

La localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets.

La propriété de gonflement dépend beaucoup de la CEC. Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte attraction électrostatique qui entrave le gonflement. C'est pour cela les smectites, qui possèdent une CEC modérée, sont les argiles ayant les meilleures propriétés de gonflement.

4.4. Surface spécifique

La notion de surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est très importante dans la caractérisation des argiles. Sa connaissance contribue à améliorer le contrôle de la réactivité d'un échantillon lorsque celui-ci sera mis en présence d'autres matériaux. Elle représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules autrement dit la surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire [3].

Voilà quelques valeurs de surface spécifique des particules argileuses:

	Surface (m ² /g)		
Argile	Interne	Externe	Total
Smectite	750	50	800
Vermiculite	750	<1	750
Illite	0	25	25
Chlorite	0	15	15
Kaolinite	0	15	15

On remarque que la surface spécifique des argiles dépend en grande partie de la surface interne. Pour les argiles gonflantes, la surface spécifique est beaucoup plus grande à celle des argiles non gonflantes [3].

5. Les principaux adsorbants argileux

La montmorillonite: Elle fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de Vienne (France). elle se caractérise par d'importants phénomènes de substitutions isomorphes et est très répandue dans les sols [17]. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T). La montmorillonite est une smectite dioctaédrique où l'ion Na⁺ joue le rôle de cation neutralisant de la charge induite par les phénomènes de substitution isomorphe soit de l'Al³⁺ octaédrique par Mg²⁺ ou Fe²⁺ soit du Si⁴⁺ tétraédrique par Al³⁺ [18]. La surface spécifique de la montmorillonite peut aller jusqu'à 800 m²/g, ce qui explique sa tendance à fixer des cations échangeables.

Le kaolin: Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kao ling" qui signifie « haute colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises était extraite d'une colline proche de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ [19]. La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, les autres membres étant relativement rares tels que, l'halloysite, la dickite, la nacrite...etc. Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O). Les feuillets successifs sont empilés de sorte que les atomes d'oxygènes d'un feuillet sont situés faces à des hydroxyles d'un feuillet voisin. Ainsi des liaisons hydrogènes stabilisent l'empilement [20]. Le minéral est alors stable et l'eau ne peut ni circuler entre les feuillets ni provoquer un gonflement. Nous sommes intéressés par son rôle d'adsorbant pour nos études de recherches. Nous l'utilisons à son état naturel et à un état modifié pour une étude comparative.

II. LA CELLULOSE

La cellulose est reconnue comme la ressource naturelle la plus abondante sur Terre, avec une production annuelle de 10^{10} à 10^{12} tonnes par an [21]. L'homme utilise $5 \cdot 10^8$ tonnes de cellulose par an sous forme de bois, de papier, de textile, de plastique etc. Depuis sa découverte il y a près de 175 ans [22], la cellulose a pris place dans bon nombre d'applications. Cette ressource est utilisée de manière croissante pour le développement de matériaux durables. La cellulose est le constituant le plus abondant des parois des cellules du bois. En effet, ce polymère de glucose constitue la structure principale de nombreux végétaux. La teneur varie selon l'espèce végétale, d'environ 40% dans le bois à 95-99% dans les fibres de coton, on la retrouve aussi dans différents organismes tels que les champignons, les algues ou les bactéries. Certains animaux aquatiques peuvent en produire, comme le tunicier par exemple [23]. Les recherches sur la formation de la cellulose, son isolation et purification, ses propriétés, sa réactivité et son utilisation ont contribué à la compréhension de sa nature et de son comportement. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue.

Structure de la cellulose

La cellulose est un homopolymère de type β -D-glucane. Son motif répétitif, composé de deux unités β -D-glucopyranoses liées par une liaison glycosidique β -1-4, est appelé cellobiose (Figure I.4). Chaque unité d'anhydroglucose possède trois groupes hydroxyle en position C2, C3 et C6, permettant à la cellulose de participer à des réactions typiques des alcools primaires et secondaires. Les extrémités d'une chaîne de cellulose ne sont pas identiques : une des extrémités, composée d'une fonction hémiacetal, est réductrice tandis que la seconde extrémité de la chaîne, constituée par un groupement alcool, est non réductrice. Le degré de polymérisation (DP) de la cellulose (exprimant ici le nombre d'unités glucoses) est d'environ 10000 dans le bois et peut atteindre 15000 pour le coton [24].

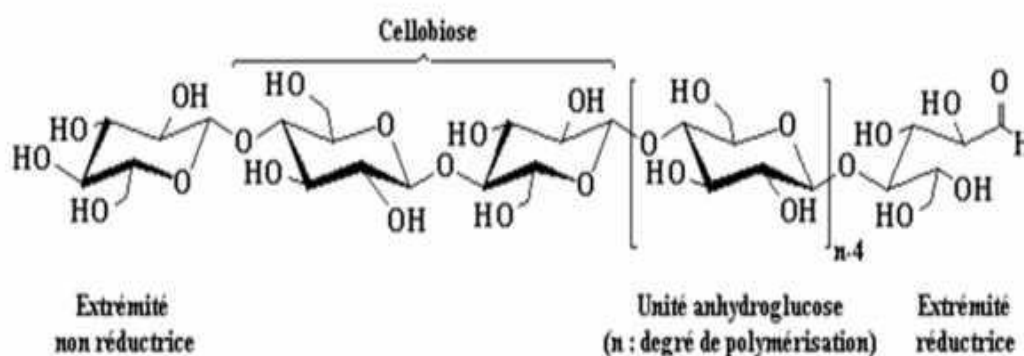


Figure I.4: Structure chimique de la cellulose avec ses extrémités réductrice et non réductrice[24].

III. LES COLORANTS

Un colorant est une substance naturelle ou synthétique qui a la propriété de colorer durablement le support en s'y fixant [25]. Pour qu'un composé soit colorant, il est nécessaire que ses molécules possèdent des groupes chromophores et des groupes auxochromes [26]. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) en lumière colorée. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre les niveaux d'énergie propres à chaque molécule. D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc) [27].

Tableau I.3: Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxyl ($-\text{OR}$)
Sulphure ($>\text{C}=\text{S}$)	

1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique ou leurs méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.). Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [28]. La classification selon le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome.

Classification chimique

Les colorants azoïques

Les colorants anthraquinoniques

Les colorants indigoïdes

Les colorants xanthènes

Les phthalocyanines

Les colorants nitrés et nitrosés

Classification selon le mode d'utilisation

Les colorants acides ou anioniques

Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants de cuve

Les colorants directs

Les colorants à mordants

Les colorants réactifs

Les colorants azoïques insolubles

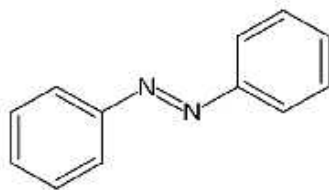
Les colorants dispersés

1.1. Classification chimique des colorants

1.1.1. Colorants azoïques

Ils ont pour chromophore le groupe $-N=N-$. Suivant le nombre de chromophores azoïques rencontrés dans la molécule on distingue les mono-azoïques, les bisazoïques et les polyazoïques. La classe de ces colorants est très

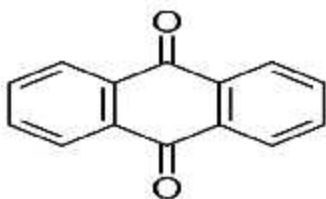
développée et elle comporte plus de 1000 produits commercialisés et représente 50% environ de la production mondiale de colorants [28].



Exemple: Azobenzène

1.1.2. Les colorants anthraquinoniques

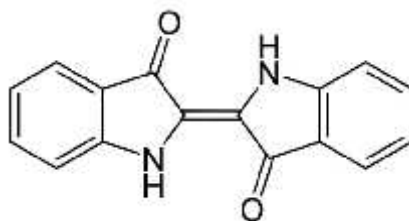
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



Anthraquinone

1.1.3. Les colorants indigoïdes

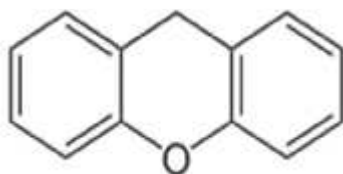
Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.



Indigo

1.1.4. Les colorants xanthènes

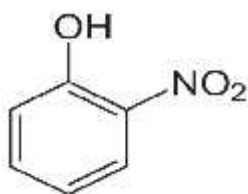
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture.



xanthène

1.1.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré.



Ortho nitrophénol

2.Toxicité des colorants

De nombreux colorants utilisés dans l'industrie textile sont toxiques pour l'homme ou potentiellement nocifs pour l'environnement [29]. Un colorant est toxique lorsqu'il possède la capacité de modifier le code génétique des cellules humaines et de déclencher des effets cancérogènes [30]. Comme exemple, les colorants acides renferment dans leurs grandes majorités des groupements azoïques. Cette fonction est à la base de leur toxicité ; ils libèrent, par réduction, des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme [31]. Comme colorant représentatif de ce groupe, on peut citer le rouge Congo. Les résultats des tests menés dans ce domaine permettent d'énoncer que plus de 10% des colorants textiles actuellement utilisés posent des problèmes de toxicité [32].

3.Utilisation des colorants [33]

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

- industrie des matières plastiques .
- imprimerie .
- industrie agro-alimentaire .
- industrie de bâtiment.
- industrie des cosmétiques.
- industrie pharmaceutique .
- Colorants textiles à usage vestimentaire.

Références

- [1] Koffi Léon KONAN. Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium. Thèse de doctorat,(2006). Université Limoges.
- [2] Bendaho Djelloul et al. Adsorption du cuivre Cu(II) en solution par l'argile brute et activée de la région de Tiout Naama sud-ouest algérien. Revue science des matériaux, Laboratoire LARHYSS, N°02, Septembre (2014) pp.23-34.
- [3] Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.
- [4] Michel D. (2003). Annuaire des minéraux du Canada.
- [5] Millot G. (1964). Géologie des argiles. Edition Masson,Paris.
- [6] Fabries J et Weisbord A. (1991). Détermination des minéraux des roches au microscope polarisant. Edition Lamarre.
- [7] A. Ruellon and J. Deletang, Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols. Orstom. Paris. , 1997
- [8] P. F. Luckham, S. Rossi, Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. Adv. Colloid Interface Sci. , 1999, (82), 43-92.
- [9] R. Calvet, Le sol, propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènesaux interfaces. Tome 1, Dunod, Paris. , 2003.
- [10] G. Sposito, The chemistry of soils, Oxford University Press, New York., 1989.
- [11] Decarreau, A ; Matériaux argileux structures propriétés et applications, édition Masson, (1990).
- [12] Benguella B. (2009). Valorisation des argiles algérienne: application à l'adsorption des colorants textiles en solution. Thèse de doctorat, Université de Tlemcen.
- [13] Besson G., Decarreau A., Manceau A., Sanz J and Suquet H. (1990). Organisation interne du feuillet. Société française de minéralogie et de cristallographie, Paris.
- [14] Chambley H. (1989). Clay sedimentology. Edition Springer Verlag.

- [15] F. Bergaya et M. Vayer,.CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* (1997) 12, 275-280.
- [16] Caillère S., Henin S. et Rautureau M.(1982). "Minéralogie des argiles: Classification et nomenclature (Tome 2)", Ed. Masson, pp. 9, 107 et 114, Paris.
- [17] L. Scrano ., Transformations photochimiques des diphenyléthers en phase liquide et sur support solides. Doctorat Européen (chimie industrielle). 1997.
- [18] L. Bois., A. Ribes ., M Petit-Ramel, M.F Grenier-Loustalot, *J. Chem. And Eco.*, 2003,(19), 263- 273.
- [19] N.S Soro. (2003). " Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite", Thèse de Doctorat,GEMH, ENSCI Limoges.
- [20] Nathalie Fagel. (2005). " Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat (URAP) ". Université de liege Belgique.
- [21] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44 (22), 3358–3393.
- [22] Payen, A. Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. - *Compt. Rend.*, 1838, 7, 1052-1056.
- [23] Sassi, J. F.; Chanzy, H. Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose* **1995**, 2 (2), 111–127.
- [24] D. Fengel et G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 1983.
- [25] H. Nozet, Textiles chimiques. Fibres modernes. Edition Eyrolles ,1976.
- [26] H.D.Williams and I.Fleming. Spectroscopic methods in organic chemistry. Edition McGraw-Hill ,1966.
- [27] ZAWLOTZKI GUIVARCH E., 2004. Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée «Electro-Fenton». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse, Université de Marne-La-Vallée.

- [28] INRS. Dermatoses professionnelles aux colorants, Document pour le médecin de travail, N°100, 4ème trimestre, 2004.
- [29] M.L. Lemonnier et M.Viguié , Les textiles et leurs entretiens. Edition Jaques Lanore, 1978.
- [30] M.Mazet, O. Dusart, M. Roger et D. Dussoubs-Marimer , Elimination de colorants de l'industrie textile par des sciures de bois. Revue des Sciences de l'Eau, 1990, (3), 129-149.
- [31] Y.S.Choi and J.H. Cho, Color removal dyes from wastewater using vermiculite, Environmental Technology, 1996. (17), 1169-1180.
- [32] A.Safa Özcan and A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, (276), 39-46.
- [33] M.N .Crep. Dermatoses professionnelles aux colorants. DMT.fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle, INRS, 4e trimestre, 2004.

Chapitre II

L'ADSORPTION

L'ADSORPTION

1. Définition:

L'adsorption est un phénomène de fixation des constituants d'une phase liquide ou gazeuse sur une surface solide par divers mécanismes. Certains minéraux, comme les argiles ou les zéolites, sont d'excellents adsorbants, grâce à leurs très grandes surfaces spécifiques. L'adsorption est un processus qui pourrait être exothermique ou endothermique. Selon la nature des constituants de l'adsorbant et des molécules adsorbées, différents types de liaisons peuvent exister simultanément. Les liaisons les plus importantes sont [1]: Liaison de London-Van Der Waals ; Liaison ionique ; Liaison hydrogène ; Liaison covalente ; Liaison par transfert de charge.

2.Types d'adsorption:

Les études d'adsorption montrent que les mécanismes qui gouvernent l'adsorption sont spécifiques à la nature de la molécule organique adsorbée, ainsi qu'à la nature de la particule adsorbante. Deux types d'adsorption peuvent être distingués: l'adsorption physique et l'adsorption chimique

2.1. Adsorption physique (ou physisorption)

La physisorption met en jeu des liaisons faibles de type de Van der Waals, ainsi que des liaisons hydrogène, quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Elle est non spécifique et en général réversible. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches, les énergies mises en jeu sont faibles [2].

2.2. Adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption met en jeu des liaisons fortes de type chimique à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente. Les énergies mises en jeu sont généralement importantes [3]. L'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires [4].

3. Isotherme d'adsorption

En général, la détermination de la quantité fixée q_e à la surface d'adsorbant se fait d'une manière indirecte par différence des quantités introduite et restante dans la solution. La quantité de produit adsorbée exprimée en (μ moles, μ g ou mg) de soluté par gramme de solide adsorbant est donné par la relation suivante:

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

Avec:

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

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg.L^{-1})

V : volume de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g).

Une isotherme d'adsorption est la variation de la quantité adsorbée Q_e (mg/g) sur un solide en fonction de la concentration C_e (mg/L) du composé adsorbé à l'équilibre ($Q_e = f(C_e)$), à une température donnée. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme par Giles (1960). La Figure II.1 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification.

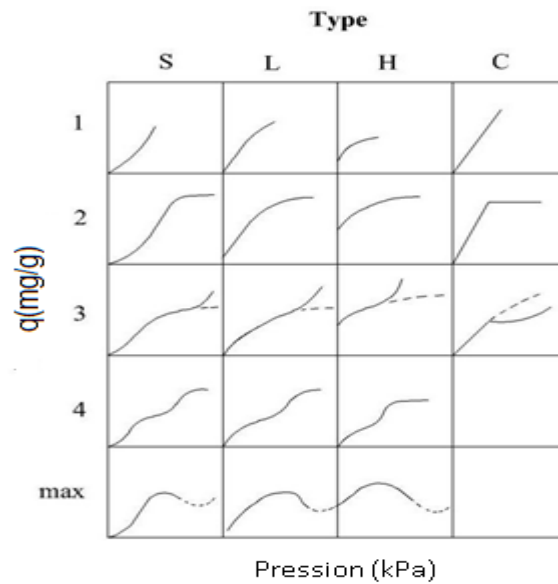


Figure II.1: Classification des isothermes d'adsorption selon C.H. Giles (1960)

4. Classification des isothermes d'adsorption

4.1. L'isotherme concave de type S « sigmoïdale »

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à l'augmentation de l'adsorption du produit, l'explication proposée est qu'il existe un effet de synergie coopératif, les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes[5]. Ce type d'adsorption est souvent observé avec les smectites (montmorillonites) et quelques fois avec d'autres argiles.

4.2. L'isotherme convexe d'adsorption de type L « Langmuir »

L'augmentation de la concentration du soluté conduit à une diminution de l'adsorption, décrivant ainsi une courbe convexe, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [6].

4.3. L'isotherme de type H « haute affinité »

Cette isotherme est considérée comme un cas particulier de l'isotherme L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide. Elle est obtenue lorsqu'il y a chimisorption du soluté.

4.4 .L'isotherme linéaire de type C « partition constante »

La ligne droite signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper des sites, avec un partage constant. Ce type concerne les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

5. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques ont été développés et qui permettent de représenter les isothermes. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich. Ces modèles classiques de Freundlich et de Langmuir caractérisant la formation d'une monocouche seront utilisés pour leur simplicité de mise en œuvre. D'autres modèles, plus complexes, ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant/ adsorbat.

5.1.Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [7]. Le modèle repose sur les hypothèses :

- la formation d'une seule couche d'adsorbat;
- tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- absence d'interaction entre les molécules adsorbées;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique.

Le modèle de Langmuir se traduit par l'équation :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Avec:

q_e : capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g) ;

q_m : capacité d'adsorption maximale (mg/g) ;

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

K_L : Constante d'équilibre caractéristique d'adsorbant, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

Cette équation peut être linéarisée sous la forme suivante :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$$

Cette forme linéaire de l'équation de Langmuir permettra d'accéder aux constantes q_m et K_L .

Une caractéristique essentielle de l'équation de Langmuir exprimée par le facteur de séparation R_L est définie par l'expression

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0)$$

C_0 (g/L) : concentration initiale du soluté dans la solution,

K_L (L/mg): constante de Langmuir.

Pour les valeurs R_L comprises entre 0 et 1, on dit que l'adsorption est favorable.

Notons que certains auteurs définissent le rapport R_L comme une grandeur sans unité indiquant si l'adsorption d'autant plus favorable que R_L tend vers zéro ($R_L \rightarrow 0$) et d'autant plus défavorable que R_L tend vers 1 ($R_L \rightarrow 1$) [8].

5.2.Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich, bien qu'il soit empirique, elle est souvent adaptée pour modéliser toutes les sortes d'isothermes d'adsorption. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec des interactions possibles entre les molécules adsorbées [9]. L'équation prend la forme suivante :

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

q_e : la quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant (mg/g);

C_e : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L);

K_f : constante empirique corrélée à la capacité de fixation de l'adsorbant pour l'adsorbat (L/mg);

$1/n$: Terme exponentiel caractérisant l'affinité du micro polluant pour l'adsorbat.

La linéarisation et la représentation graphique de l'équation précédente permettent de déterminer K_f et n [10].

$$\ln q_e = \ln K_f + (1/n) \ln C_e$$

Selon les valeurs de $1/n$, on distingue :

$1/n = 1$ l'isotherme est linéaire de type C ;

$1/n > 1$ l'isotherme est concave de type S ;

$1/n < 1$ l'isotherme est convexe de type L ;

$1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

5.3. Model de Temkin

Le modèle de Temkin utilisé par Hayward et Trapnell 1964, nous permet de représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues, et prend en compte l'effet des interactions entre adsorbat/adsorbant sur l'isotherme d'adsorption, à cause de ces interactions, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec la croissance du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant.

L'isotherme de Temkin est généralement présenté par l'équation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$$

$R = 8,314 \text{ J/mol.K}$

T : Température absolue (en K)

K_T : Constante de Temkin (en L/mg) correspondant à l'énergie maximale de liaison

$B = RT/b_T$ est liée à la chaleur d'adsorption.

6. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact. Le mécanisme d'adsorption sur les solides a souvent été décrit par l'équation de Lagergren du pseudo premier ou pseudo second ordre [11]. La vitesse d'adsorption d'un soluté dépend de nombreux facteurs, surtout la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [12]. Il a été prouvé que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. Alors que, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [13, 14].

6.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

L'équation du pseudo premier ordre ou ce que s'appelle l'équation cinétique de Lagergren est basée sur l'hypothèse que la vitesse de sorption de soluté est directement proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre q_e , et la quantité q_t adsorbée à l'instant t , et que l'adsorption est réversible [15]. La formule générale de ce type d'adsorption est donnée sous la forme :

$$dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$$

q_t et q_e (mg/g) : sont respectivement les quantités du polluant adsorbées à un temps t et à l'équilibre.

k_1 : constante de vitesse du pseudo premier ordre. (min^{-1}),

t : le temps de contact (min).

Par intégration de l'équation précédente entre les instants $t = 0$ et $t = t$ on obtient l'expression suivante :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

En se basant sur la méthode de régression linéaire on peut déduire les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e .

6.2. Modèle cinétique du pseudo deuxième ordre

Le modèle cinétique du pseudo deuxième ordre ou modèle de Ho et MC Kay (1999) peut être exprimé par l'équation suivante :

$$dq_t/dt = k_2(q_e - q_t)^2$$

Où k_2 est la constante de vitesse du pseudo deuxième ordre.

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{q_e} + \frac{1}{k_2 q_e^2}$$

Les valeurs de q_e et k_2 peuvent être déterminées respectivement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

7. Etude thermodynamique de l'adsorption

le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [16]. La chaleur d'adsorption ΔH qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface adsorbante, alors que l'entropie (ΔS) exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface.

La relation thermodynamique $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ associée à la relation

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d$, nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring [17].

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{tel que : } K_d = q_e/C_e$$

K_d : constante de distribution ;

R : constante des gaz parfaits;

T : température (°K).

Références

- [1] Mechrafi, E ; Adsorption désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux, thèse de doctorat. Université Mohammed V, Rabat, (2002).
- [2] K.E. Noll, V. Gouranis, W Hou ."Adsorption Technology for Air and water Pollution Control" LEWIS Publishers Ed., INC, USA . 1992.
- [3] D.M.Young., D. Maridassoug .Cinétique des réactions hétérogènes, Ed Masson. 1982.
- [4] Choumane Fatema Zohra (2014). Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses, thèse de doctorat Université de Tlemcen.
- [5] Osciz; Adsorption. Ed. Ellis Horwood limited, John Wiley and sons, (1982).
- [6] G.Limousin, J.P. Gaudet, L.Charlet, S. Szenknet, V ., BAR , krimissa M., sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, 2007 , (22), 294-275.
- [7] EPA ; Understanding variation in partition coefficient, K_d, values Volume I :the K_d model, methods of measurement, and application of chemical codes, US Environmental Protection Agency, (1999).
- [8] Zacar M. O., engil I'.A. S. (2004). Equilibrium data and process design for adsorption of disperse dyes onto alunite. Environmental Geology, 45, 762–768.
- [9] Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry, 22 249–275.
- [10] ZHOU M.L, MARTIN G., TAHA S. et SANTANNA F. Adsorption isotherm comparison and modelling in liquid phase onto activated carbon, Wat. Res. 1998, vol.32, N°4, pp.1109-1118.
- [11] Mittal, A.K; Gupta, S.K ; Biosorption of cationic dyes by dead macro fungus fomitopsis carnea: bath studies, wat. Sci. tech, 34, 81-87, (1996).

- [12] Guignard D. (1992). L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique. Edition Eyrolles, Paris.
- [13] Degremont E.G. (1996). Polyamines adsorbées sur silice caractérisation physicochimique : Application au traitement des eaux : Etude préliminaire. Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, France.
- [14] Perche F. (2004). Adsorption de polycarboxylates et lignosulfonates sur poudre modèle et ciments. Thèse de Doctorat, Université de Lausanne, Belgique.
- [15] Raoul CALVET, Le sol propriétés et fonction -tome 1: Constitution, Structure Phénomènes aux interfaces, Edition France Agricole, 2003.
- [16] S. Mechaels. "Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange", engineering and process development, 1952 ,44 (8), 1922-1929 .
- [17] A.Chakir., J. Bessiere. El Kacemi .K; Marouf. B, A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite. Journal of Hazardous Materials, 2002, (95) 29-46.

Partie II: Partie expérimentale

Chapitre III

Matériaux et techniques expérimentales

1. Matériels

1.1. Colorants utilisés

Le bleu de méthylène

Le premier colorant d'étude est le bleu de méthylène (colorant cationique) (figure III.1), est utilisé sans purification préliminaire. Les solutions sont préparées en dissolvant le colorant dans l'eau distillée. La masse molaire de Bleu de méthylène (MB) est de 319,85 g / mol et sa formule moléculaire est $C_{16}H_{18}N_3ClS$, son pKa est de 3,5. Il a une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) 664 nm. Le bleu de méthylène (MB) a été choisi pour cette étude en raison de sa forte adsorption sur les solides. Sa charge positive décentralisée pourrait jouer un rôle important pour se fixer à la surface de l'argile [1]. Une quantité de MB s'est dissoute dans de l'eau distillée pour préparer une solution mère de 1000 mg / L. Les concentrations souhaitées ont ensuite été préparées à partir de cette solution mère.

Nom du colorant	Bleu de méthylène
Abbréviation	MB
Nom chimique (IUPAC)	chlorure de 3,7- bis(diméthylamino)phénothiazin-5- ium
λ_{max}	664 nm
Solubilité	40 g. L ⁻¹ à 20 °C
Formule chimique	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
masse molaire	319,85 g/ mol
Température de fusion	se décompose par chauffage au-delà de 190 °C

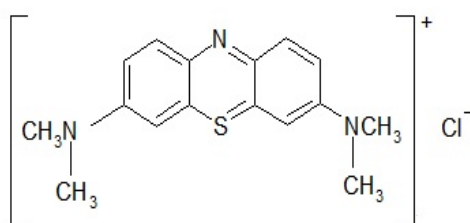


Figure III.1: Structure chimique du bleu de méthylène (MB).

Le rouge de Congo

Le deuxième colorant d'étude est le rouge de congo (RC), un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques, de formule brute chimique $C_{32}H_{22}N_6 O_6 S_2 Na_2$, de masse molaire $696,7 \text{ g.mol}^{-1}$. La formule structurale de la molécule est portée dans la figure III.2. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Il a une longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}) 498 nm. Une quantité de RC s'est dissoute dans de l'eau distillée pour préparer une solution mère de 1000 mg / L. Les concentrations souhaitées ont ensuite été préparées à partir de cette solution mère.

Nom du colorant	Rouge de congo
Abbréviation	RC
Nom chimique (IUPAC)	acide benzidinediazo-bis- 1-naphtylamine-4-sulfonique
λ_{max}	498 nm
Solubilité	25 g.L^{-1} dans l'eau à 20°C très soluble dans l'alcool
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6 O_6 S_2 Na_2$
masse molaire	$696,7 \text{ g.mol}^{-1}$
Température de fusion	$>360^\circ\text{C}$

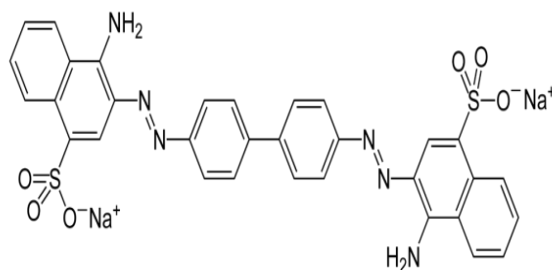


Figure III.2: Structure chimique de rouge de congo(RC).

1.2. Matières premières et méthodes de prétraitement

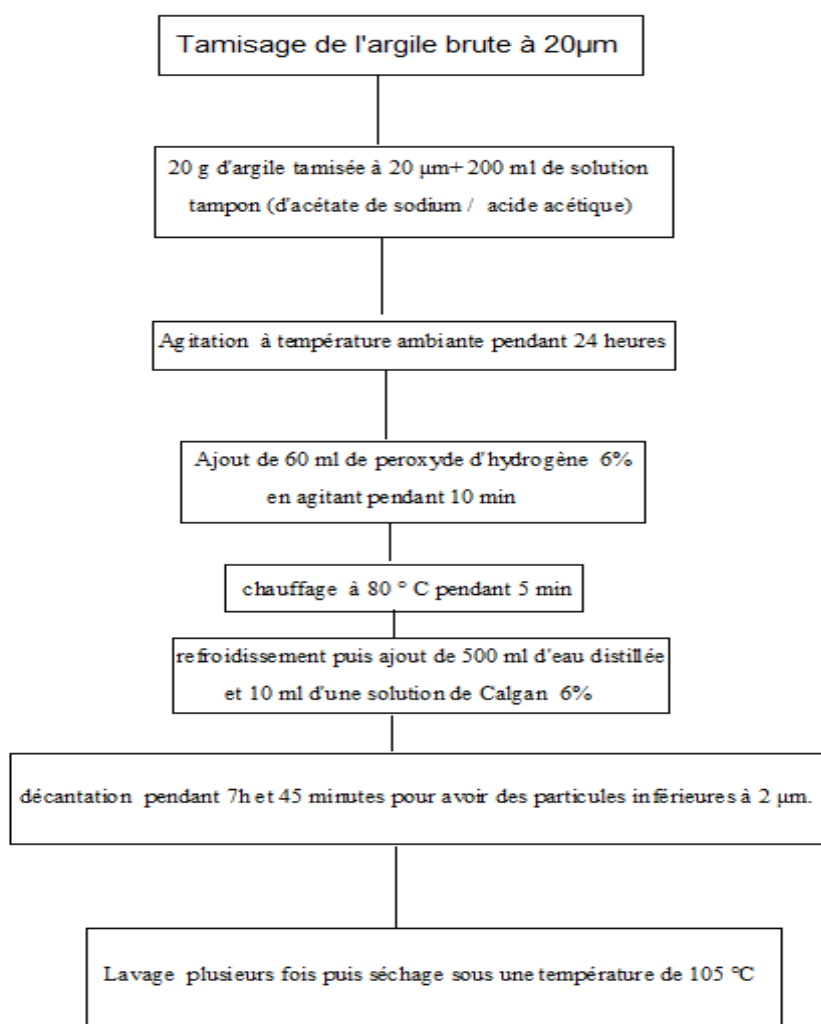
L'échantillon d'argile brut a été prélevé dans la région Dar Chioukh à Djelfa (sud de l'Algérie). Il a été purifié pour obtenir des particules inférieures à 2 μm . La purification a été:

a) *Physique*: L'argile brute a d'abord été écrasée. Les poudres fines obtenues ont ensuite été tamisées à 20 μm . Cette opération de tamisage préliminaire permet de réduire considérablement la quantité d'impuretés en éliminant les grandes particules; qui facilite donc la poursuite des opérations de purification [2].

b) *Chimique*: une quantité de 20 g d'argile, précédemment écrasée et tamisée à 20 μm , a été placée dans un erlenmeyer de 500 ml contenant 200 ml de solution tampon (16,4 g d'acétate de sodium et 11 ml d'acide acétique). Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 heure, puis centrifugé et finalement lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer les traces d'acide, puis nous ajoutons 60 ml de peroxyde d'hydrogène 6% en agitant pendant 10 min, il est chauffé à 80 ° C pendant 5 min pour se débarrasser des composés organiques. Une prise de masse (20 g) d'argile décarbonatée a été dispersée dans 200 ml d'eau à laquelle nous avons ajouté 0,4 moles de NaCl dissous dans 200 ml d'eau, et cela pour échanger des cations interfoliaires par des ions Na^+ . La solution ainsi obtenue a été transférée dans un tube gradué et laissée à décanter pendant 7h et 45 minutes, puis le surnageant est pris à une profondeur de 10 cm pour donc obtenir les particules inférieures à 2 μm . En utilisant la centrifugeuse, la solution a été lavée plusieurs fois. Enfin, il est séché sous une température de 105 °C [2].

La figure III.3, ci-dessous, schématise toutes ces étapes de purification.

Figure III.3 : Traitement et purification de l'argile



Dar Chioukh à Djelfa



Le Kaolin

1.3 Kaolinite activée

L'activation par l'acide est un processus chimique pour augmenter la capacité d'adsorption de l'argile. En effet, les propriétés physiques telles que la surface et la porosité ainsi que les propriétés chimiques telle que la CEC s'améliorent. Les premières études sur l'activation par l'acide de l'argile minérale ont été attribués aux études de Pavers et Marshal (1934); Harward et Colman (1954) et Low (1955) (Kerr et al. 1956). L'acide sulfurique est préféré à l'acide chlorhydrique car il est moins cher et moins ravageant [3].

L'acide sulfurique (100 g, 20% en masse) et 20 g d'échantillon d'argile portés à reflux à 80°C pendant 4 heures dans un ballon rond d'une capacité de 500 ml [4]. Après avoir activé l'argile, le mélange a été lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée jusqu'à avoir un pH neutre (pH 6,8-7) , après le lavage; Il a été filtré, séché à 108°C, et stocké pour des utilisations ultérieures [5].

1.4. Extraction de la cellulose de l'écorce d'arachide

Environ 500 g d'écorce d'arachide ont été placés dans de l'eau chaude (3 L). Nous faisons bouillir pendant 10 min puis filtrés. Dans cette étape, les sucres, les composés phénoliques et une partie des polysaccharides solubles dans l'eau ont été éliminés. Ensuite, 3L de la solution d'acide chlorhydrique (HCl 1M) a été ajouté au résidu obtenu et agité pendant 30 min à 85°C. Puis, le résidu a été filtré; Cette étape a été répétée avec une solution (HCl 0,5 M). Les polysaccharides pectiques sont ainsi éliminés. Le résidu a été agité dans 3L de solution d'hydroxyde de sodium (NaOH 1M) pendant 30 min à 85°C; Ensuite, le résidu a été filtré. Cette étape a été répétée trois fois. Les hémicelluloses sont ensuite éliminées. La dernière étape consiste en le blanchiment des résidus avec 1 à 2% d'une solution d'hypochlorite de sodium pendant 60 min à 95-96 °C. Cette étape a été répétée deux fois. Le précipité obtenu est la cellulose, qui est ensuite lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée chaude jusqu'à un pH neutre [6].

1.5. Synthèse de nanocellulose

Les nanocelluloses ont été préparées par l'hydrolyse acide de la cellulose obtenue. L'hydrolyse acide a été réalisée avec une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄) 50% en poids à température ambiante, sous agitation vigoureuse pendant 4 h avec un rapport poudre / solution de 20: 1 (mg / ml). Le produit obtenu a été appelé nanofibres de cellulose [7] . La capacité

d'adsorption de l'argile peut être améliorée par intercalation des polymères dans les zones interfoliaires de l'argile minérale avec adsorption physique, greffe chimique ou échange d'ions. Les polymères tels que les polyesters, le polypropylène, le chitosane et le polystyrène sont actuellement utilisés pour préparer des composites argile-polymère.

Ces derniers ont des propriétés physiques et chimiques mieux que celles des composants individuels [8].

1.6. Synthèse du composite Kaolinite / cellulose

Dans notre travail, le composite Kaolinite / cellulose a été préparé en ajoutant 4g de cellulose à 12 g d'échantillon de Kaolinite activée dans 100 ml d'eau distillée pour avoir une modification de 25%, nous le désignons Kaol/Cel 25. Ensuite, le contenu a été agité au reflux à 130°C pendant 7 h. Le mélange a été centrifugé et lavé avec du mélange d'éthanol / eau (1:2) . Le séchage a été effectué à 50 °C. Enfin, le composite argile / cellulose a été broyé en poudre fine [9] et utilisé pour la caractérisation et l'adsorption. La même méthode pour une modification de 50% Kaolinite / cellulose a été effectuée, nous le désignons Kaol/Cel 50.

1.7. Synthèse du composite Kaolinite / nanocellulose

Les nanofibres composites Kaolinite / nanocellulose ont été préparés par le même protocole décrit dans la préparation du composite Kaolinite / cellulose , nous les désignons Kaol/nanoCel 25 et Kaol/nanoCel 50

2.Caractérisation des matériaux

2.1.Analyse par spectroscopie infra rouge

La spectroscopie infrarouge est une technique qui demeure très utilisée pour la caractérisation des phases argileuses. Le principe de l'analyse consiste à la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Elle permet aussi de mettre en évidence la présence d'une liaison particulière. Elle permet en outre de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin surtout lors de l'insertion de molécules organiques dans l'espace interfoliaire. Pour caractériser les matériaux préparés, une analyse de la spectroscopie infrarouge de la transformée de Fourier (FTIR) a été

réalisée dans l'intervalle $400-4000\text{ cm}^{-1}$ par le spectromètre "Model Agilent Technologies Cary 630 FTIR" par la technique de KBr disque pressé (1 mg de l'échantillon et de 200 mg de KBr)..

2.2. Analyse par spectrométrie des rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés, autrement dit elle est utilisée dans la caractérisation minéralogique d'un matériau argileux. Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité [10]. Cette opération consiste à prélever une quantité d'un gramme d'argile qu'il faut étuver à 110°C pendant 24 heures, pour éliminer l'eau contenue dans notre échantillon, puis elle est calcinée à 1000°C afin de transformer ses constituants en oxydes, dont les teneurs seront évaluées en pourcentages massiques. Les propriétés de structure cristalline des matériaux ont été déterminées en utilisant la diffraction des rayons X (XRD, Mini Flex 600 Rigaku).

2.3. Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie qui fournit des informations structurales et morphologique de la surface du solide basée sur le principe des interactions électrons-matière qui donnent naissance à une image, dont la résolution peut atteindre 0,08 nanomètre. Le principe de MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Les morphologies des matériaux préparés avant et après l'adsorption des colorants ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage Phenom ProX scanning electron microscope (SEM).

2.4. Mesure de surface spécifique (B.E.T)

La connaissance de la surface spécifique, appelée aussi Aire Massique, est d'une grande importance dans la caractérisation des argiles. Le principe physique, universellement reconnu

pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz d'azote à basse température. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules on considère toute la surface de chaque particule y compris la porosité. il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunaurer, Emmett et Taller). Cette méthode nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote à 77 K ont été utilisés en utilisant l'analyseur ASAP 2020 V4.03 (v4.03 j), pour déterminer la surface et le volume des pores des matériaux préparés..

3.Conception d'expériences

Méthodologie des plans d'expérience

La méthodologie classiquement utilisée pour étudier l'influence de paramètres opératoires sur une variable d'intérêt consiste à modifier la valeur d'un paramètre tout en maintenant les autres fixes. L'exploitation des résultats et l'étude expérimentale peuvent être fortement simplifiées en utilisant la méthodologie des plans d'expérience. Cette technique permet de créer un modèle statistiquement significatif d'un phénomène qui intègre les interactions entre les variables tout en optimisant le nombre d'essais.

La méthodologie des surfaces de réponse (RSM) est une technique statistique empirique utilisée pour l'analyse de régression multiple des données quantitatives obtenues à partir des expériences statistiquement conçues en résolvant les équations multivariées simultanément. La représentation graphique de ces équations s'appelle surfaces de réponse, et permet de décrire l'effet individuel et collectif des variables d'essai sur la réponse et de déterminer l'interaction mutuelle entre les variables d'essai et leur effet sur la réponse (KHURI et CORNEL, 1987). L'objectif principal de RSM est de déterminer les conditions opérationnelles optimales pour un système donné qui satisfait les conditions spécifiques opératoires (MYERS et MONTGOMERY, 2002).

Le concept de surface de réponse modélise une variable dépendante Y, dite variable de réponse, en fonction d'un certain nombre de variables (facteurs d'entrée) indépendantes.

Matériaux et techniques expérimentales

Pour estimer l'effet solo et collectif des facteurs de fonctionnement d'adsorption sur l'élimination des colorants méthylène bleu (MB) et le rouge de congo (RC) en (%), la méthodologie Box- Behnken-Design(BBD) a été utilisée. Le BBD est l'une des méthodologies de la réponse de surface qui offre des équations précises pour exprimer l'interaction entre les variables et les réponses. Cinq variables indépendantes, à savoir A: chargement de la cellulose (%), B: dose d'adsorbant (0,02–0,06 g) pour MB et (0.04 – 0.08g) pour RC , C: pH de la solution (4–10), D: température (30–60 °C) et E: temps (5 à 20 min) ont été optimisés en utilisant le BBD dans la méthodologie de réponse de surface (RSM) pour l'adsorption du colorant MB et du colorant RC sur la Kaolinite (Kaol), et sur la Kaolinite modifiée par 25 et 50% des biocomposites de cellulose (Kaol/Cel 25,Kaol/Cel 50) d'une part, et d'autre part sur la Kaolinite modifiée par 25 et 50% des biocomposites de nanocellulose (Kaol/nanoCel 25, Kaol/nanoCel 50). Les niveaux et les gammes de variables indépendantes et leurs codes sont présentés dans les tableaux III.1 et III.2. Un modèle polynôme de second ordre a été utilisé pour analyser et prédire la décoloration de MB et de RC comme indiqué dans l'équation suivante. :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \sum \beta_{ij} X_i X_j$$

Tel que Y est la réponse prévue, β_0 , β_i , β_{ii} , β_{ij} sont des coefficients de régression pour l'interception, linéaire, quadratique et les interactions entre les facteurs d'entrée, respectivement. X_i , X_i^2 , X_j sont les niveaux des facteurs indépendants dans les unités codées.

Tableau III.1 : Codes et variables réelles et leurs niveaux dans BBD(colorant méthylène bleu MB)

Codes	Variables	Niveau1(-1)	Niveau 2 (0)	Niveau 3 (+1)
A	Chargement de cell (%)	0	25	50
B	Dose d'absorbant (g)	0.02	0.04	0.06
C	pH	4	7	10
D	Température (°C)	30	45	60
E	Temps (min)	5	12.5	20

Tableau III.2 : Codes et variables réelles et leurs niveaux dans BBD(colorant rouge de congo RC)

Codes	Variables	Niveau1(-1)	Niveau 2 (0)	Niveau 3 (+1)
A	Chargement de cell (%)	0	25	50
B	Dose d'absorbant (g)	0.04	0.06	0.08
C	pH	4	7	10
D	Température (°C)	30	45	60
E	Temps (min)	5	12.5	20

Les données des expériences du processus d'optimisation ainsi que l'élimination de MB sont enregistrées dans les tableaux . Une certaine quantité de l'adsorbant étudié a été ajoutée à un ballon Erlenmeyer (250 ml) contenant 100 ml de solution MB (100 mg / L) , pour le rouge de congo RC (50 mg / L), puis on passe au processus d'agitation dans un bain d'eau, à l'aide d'un mixeur d'eau à thermostat (thermostat Water Shaker). Le changement des concentrations de MB et de RC a été suivi à l'aide d'un spectrophotomètre à $\lambda_{\text{max}} = 664 \text{ nm}$ pour le MB et $\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$ pour le RC .

L'efficacité d'élimination ou % d'adsorption est calculée selon l'équation [11].

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{(C_0 - C_e) \cdot 100}{C_0}$$

Telle que C_0 est la concentration initiale (mg / L), C_e est la concentration à l'équilibre (mg / L) des colorants utilisés .

4. Études d'adsorption par lots

4.1 Adsorption de MB par Kaolinite / cellulose

À partir de BBD, 46 expériences ont été réalisées, en utilisant Kaolinite et Kaolinite / cellulose composite comme adsorbant, pour connaître les meilleures conditions de fonctionnement qui correspondent à l'élimination la plus élevée de MB. Les résultats du BBD

sont enregistrés dans le tableau III.3 et l'élimination supérieure au MB est (98,76%) dans les conditions suivantes: chargement de la cellulose 25% (Kaol/Cel 25 composite), dose adsorbante de 0,06 g, pH de solution 7, à la température 45 ° C et un temps de contact de 20 min.

Tableau III.3: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de MB par Kaol/Cel.

N°	Chargement de cell (%)	Dose d'absorbant (g)	pH	Temp(°C)	Temps(min)	Rendement (%)
1	0	0,02	7	45	12,5	15.92
2	50	0,02	7	45	12,5	18.16
3	0	0,06	7	45	12,5	86.41
4	50	0,06	7	45	12,5	77.88
5	25	0,04	4	30	12,5	64.66
6	25	0,04	10	30	12,5	62.55
7	25	0,04	4	60	12,5	70.10
8	25	0,04	10	60	12,5	91.2
9	25	0,02	7	45	5	40.60
10	25	0,06	7	45	5	91.74
11	25	0,02	7	45	20	43.53
12	25	0,06	7	45	20	98.76
13	0	0,04	4	45	12,5	52.72
14	50	0,04	4	45	12,5	42.17
15	0	0,04	10	45	12,5	49.36
16	50	0,04	10	45	12,5	55.42
17	25	0,04	7	30	5	75.62
18	25	0,04	7	60	5	64.85
19	25	0,04	7	30	20	43.60

20	25	0,04	7	60	20	80.90
21	25	0,02	4	45	12,5	37.82
22	25	0,06	4	45	12,5	88.06
23	25	0,02	10	45	12,5	36.46
24	25	0,06	10	45	12,5	91.98
25	0	0,04	7	30	12,5	47.17
26	50	0,04	7	30	12,5	44.77
27	0	0,04	7	60	12,5	69.38
28	50	0,04	7	60	12,5	64.06
29	25	0,04	4	45	5	47.29
30	25	0,04	10	45	5	61.54
31	25	0,04	4	45	20	63.63
32	25	0,04	10	45	20	63.57
33	0	0,04	7	45	5	39.38
534	50	0,04	7	45	5	37.73
35	0	0,04	7	45	20	73.90
36	50	0,04	7	45	20	58.45
37	25	0,02	7	30	12,5	33.30
38	25	0,06	7	30	12,5	50.98
39	25	0,02	7	60	12,5	38.84
40	25	0,06	7	60	12,5	95.59
41	25	0,04	7	45	12,5	75.05
42	25	0,04	7	45	12,5	75.05
43	25	0,04	7	45	12,5	75.05
44	25	0,04	7	45	12,5	75.05
45	25	0,04	7	45	12,5	75.05
46	25	0,04	7	45	12,5	75.05

4.2 Adsorption de MB par Kaolinite / nanocellulose

À partir de BBD, 46 expériences ont été réalisées, en utilisant Kaolinite et Kaolinite / nanocellulose composite comme adsorbant, pour connaître les meilleures conditions de fonctionnement qui correspondent à l'élimination la plus élevée de MB. Les résultats du BBD sont enregistrés dans le tableau III.4 et l'élimination supérieure au MB est (95,98%) dans les conditions suivantes: chargement de la nanocellulose 25% (Kaol/nanoCel 25), dose adsorbante de 0,06 g, pH de solution 10, à la température 45 °C et un temps de contact de 12,5 min.

Tableau III.4: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de MB par Kaol/nanoCel.

N°	Chargement de nanocell (%)	Dose d'adsorbant (g)	pH	Temp(°C)	Temps(min)	Rendement (%)
1	0	0,02	7	45	12,5	26.89
2	50	0,02	7	45	12,5	26.49
3	0	0,06	7	45	12,5	83.55
4	50	0,06	7	45	12,5	69.55
5	25	0,04	4	30	12,5	46.16
6	25	0,04	10	30	12,5	66.85
7	25	0,04	4	60	12,5	51.26
8	25	0,04	10	60	12,5	66.11
9	25	0,02	7	45	5	37.88
10	25	0,06	7	45	5	79.10
11	25	0,02	7	45	20	37.62
12	25	0,06	7	45	20	92.32
13	0	0,04	4	45	12,5	60.82
14	50	0,04	4	45	12,5	45.68
15	0	0,04	10	45	12,5	70.12
16	50	0,04	10	45	12,5	57.30
17	25	0,04	7	30	5	62.42
18	25	0,04	7	60	5	62.94
19	25	0,04	7	30	20	68.21
20	25	0,04	7	60	20	64.70
21	25	0,02	4	45	12,5	42.94
22	25	0,06	4	45	12,5	88.57
23	25	0,02	10	45	12,5	36.50
24	25	0,06	10	45	12,5	95.98
25	0	0,04	7	30	12,5	55.36
26	50	0,04	7	30	12,5	39.88
27	0	0,04	7	60	12,5	64.68
28	50	0,04	7	60	12,5	45.29
29	25	0,04	4	45	5	62.80

30	25	0,04	10	45	5	68.60
31	25	0,04	4	45	20	63.90
32	25	0,04	10	45	20	77.88
33	0	0,04	7	45	5	48.62
34	50	0,04	7	45	5	39.00
35	0	0,04	7	45	20	62.40
36	50	0,04	7	45	20	46.16
37	25	0,02	7	30	12,5	36.76
38	25	0,06	7	30	12,5	80.68
39	25	0,02	7	60	12,5	37.41
40	25	0,06	7	60	12,5	87.83
41	25	0,04	7	45	12,5	61.07
42	25	0,04	7	45	12,5	61.07
43	25	0,04	7	45	12,5	61.07
44	25	0,04	7	45	12,5	61.07
45	25	0,04	7	45	12,5	61.07
46	25	0,04	7	45	12,5	61.07

4.3 Adsorption de RC par Kaolinite / cellulose

À partir de BBD, 46 expériences ont été faites aussi, en utilisant Kaolinite et Kaolinite / cellulose composite comme adsorbant, pour connaître les meilleures conditions de fonctionnement qui correspondent à l'élimination la plus élevée de RC. Les résultats du BBD sont enregistrés dans le tableau III.5, et l'élimination supérieure au RC est(70,01%) dans les conditions suivantes: chargement de la cellulose 25% (Kaol/Cel 25 composite), dose adsorbante de 0,08g, pH de solution 7, à la température 45 ° C et un temps de contact de 20 min.

Tableau III.5: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de RC par Kaol/Cel.

N°	Chargement de cell (%)	Dose d'adsorbant (g)	pH	Temp(°C)	Temps(min)	Rendement (%)
1	0	0,04	7	45	12,5	20.94
2	50	0,04	7	45	12,5	20.43
3	0	0,08	7	45	12,5	39.34
4	50	0,08	7	45	12,5	38.32
5	25	0,06	4	30	12,5	40.27
6	25	0,06	10	30	12,5	44.88
7	25	0,06	4	60	12,5	61.69
8	25	0,06	10	60	12,5	44.02
9	25	0,04	7	45	5	22.86
10	25	0,08	7	45	5	47.93
11	25	0,04	7	45	20	26
12	25	0,08	7	45	20	70.01
13	0	0,06	4	45	12,5	44.27
14	50	0,06	4	45	12,5	17.63

15	0	0,06	10	45	12,5	3.55
16	50	0,06	10	45	12,5	13.46
17	25	0,06	7	30	5	41.29
18	25	0,06	7	60	5	41.94
19	25	0,06	7	30	20	51.02
20	25	0,06	7	60	20	49.74
21	25	0,04	4	45	12,5	56.33
22	25	0,08	4	45	12,5	46.33
23	25	0,04	10	45	12,5	36.86
24	25	0,08	10	45	12,5	18.92
25	0	0,06	7	30	12,5	37.20
26	50	0,06	7	30	12,5	27.99
27	0	0,06	7	60	12,5	34.66
28	50	0,06	7	60	12,5	29.98
29	25	0,06	4	45	5	37.86
30	25	0,06	10	45	5	28.89
31	25	0,06	4	45	20	28.89
32	25	0,06	10	45	20	32.38
33	0	0,06	7	45	5	30.65
34	50	0,06	7	45	5	30.14
35	0	0,06	7	45	20	37.81
36	50	0,06	7	45	20	38.32
37	25	0,04	7	30	12,5	32.95
38	25	0,08	7	30	12,5	47.95
39	25	0,04	7	60	12,5	31.02
40	25	0,08	7	60	12,5	54.41
41	25	0,06	7	45	12,5	49.22
42	25	0,06	7	45	12,5	49.22
43	25	0,06	7	45	12,5	49.22
44	25	0,06	7	45	12,5	49.22
45	25	0,06	7	45	12,5	49.22
46	25	0,06	7	45	12,5	49.22

4.4 Adsorption de RC par Kaolinite / nanocellulose

À partir de BBD, nous avons fait 46 expériences, en utilisant Kaolinite et Kaolinite / nanocellulose composite comme adsorbant, pour connaître les meilleures conditions de fonctionnement qui correspondent à l'élimination la plus élevée de RC. Les résultats du BBD sont enregistrés dans le tableau III.6; et l'élimination supérieure au RC est (71,74%) dans les conditions suivantes: chargement de la nanocellulose 25% (Kaol/nanoCel 25 composite), dose adsorbante de 0,08 g, pH de solution 7, à la température 45 ° C et un temps de contact de 20 min.

Tableau III.6: Les cinq variables de la matrice BBD et les données expérimentales de l'élimination de RC par Kaol/nanoCel

N°	Chargement de nanocell (%)	Dose d'absorbant (g)	pH	Temp(°C)	Temps(min)	Rendement (%)
1	0	0,04	7	45	12,5	20.94
2	50	0,04	7	45	12,5	15.99
3	0	0,08	7	45	12,5	39.34
4	50	0,08	7	45	12,5	31.29
5	25	0,06	4	30	12,5	44.73
6	25	0,06	10	30	12,5	38.63
7	25	0,06	4	60	12,5	44.18
8	25	0,06	10	60	12,5	41.71
9	25	0,04	7	45	5	35.12
10	25	0,08	7	45	5	38.40
11	25	0,04	7	45	20	41.68
12	25	0,08	7	45	20	71.74
13	0	0,06	4	45	12,5	44.27
14	50	0,06	4	45	12,5	51.34
15	0	0,06	10	45	12,5	3.55
16	50	0,06	10	45	12,5	29.48
17	25	0,06	7	30	5	37.10
18	25	0,06	7	60	5	40.41
19	25	0,06	7	30	20	47.78
20	25	0,06	7	60	20	54.40
21	25	0,04	4	45	12,5	56.42
22	25	0,08	4	45	12,5	39.65
23	25	0,04	10	45	12,5	35.58
24	25	0,08	10	45	12,5	64.03
25	0	0,06	7	30	12,5	37.20
26	50	0,06	7	30	12,5	31.51
27	0	0,06	7	60	12,5	34.66
28	50	0,06	7	60	12,5	23.18
29	25	0,06	4	45	5	49.82
30	25	0,06	10	45	5	42.19
31	25	0,06	4	45	20	47.78
32	25	0,06	10	45	20	57.44
33	0	0,06	7	45	5	30.65
34	50	0,06	7	45	5	24.19
35	0	0,06	7	45	20	37.81
36	50	0,06	7	45	20	35.67
37	25	0,04	7	30	12,5	28.97
38	25	0,08	7	30	12,5	53.37
39	25	0,04	7	60	12,5	33.41
40	25	0,08	7	60	12,5	64.09

41	25	0,06	7	45	12,5	44.73
42	25	0,06	7	45	12,5	44.73
43	25	0,06	7	45	12,5	44.73
44	25	0,06	7	45	12,5	44.73
45	25	0,06	7	45	12,5	44.73
46	25	0,06	7	45	12,5	44.73

Nous avons adopté les conditions optimales sur l'adsorption de chacun de MB et RC en mode lot à différentes concentrations initiales du colorant (50–250 mg / L) et différents délais d'intervalle (0–30 min). La capacité d'adsorption (q_e) a été déterminée en utilisant l'expression suivante [12].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Où q_e représente la capacité d'adsorption du colorant à l'équilibre sur l'adsorbant (mg / g), C_0 est la concentration initiale du colorant (mg / L), C_e est la concentration à l'équilibre du colorant (mg / L), m est la masse de l'adsorbant (g) et V est le volume de la solution du colorant (L) .

5. Détermination du point de charge nulle

Pour obtenir la valeur du pH de point de charge nulle (pH_{pzc}), 0,025 g du composé a été ajouté à 25 ml de NaCl (0,01 M) et le pH initial (pH_i) a été ajusté de 3 à 11 avec 0,1 M de H_2SO_4 ou 0,1 M de NaOH et on a agité à une température ambiante pendant 24 heures. Le pH_f de la solution a été enregistré et le pH_{pzc} a été déterminé à partir de la courbe : $\Delta pH = f(pH_i)$. Tel que $\Delta pH = pH_f - pH_i$ [13].

Références

- [1] Allam, K., Gourai, K., El Bouari, A., Belhorma, B., & Bih, L.: Adsorption of Methylene Blue on raw and activated Clay: case study of Bengurir clay. *J. Mater. Environ. Sci.* (2018). <https://doi.org/10.26872/jmes.2018.9.6.195>
- [2] Bouna, L.: Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Toulouse (2012)
- [3] Barakan, S., & Aghazadeh, V.: The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res* (2020).
- [4] EPA ; Understanding variation in partition coefficient, K_d, values Volume I :the K_d model, methods of measurement, and application of chemical codes,US Environmental Protection Agency, (1999).
- [5] Obayomi, K. S., Auta, M., & Kovo, A. S.: Isotherm , kinetic and thermodynamic studies for adsorption of lead (II) onto modified Aloji clay. *Desalination and Water Treatment* (2020). <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25142>
- [6] Szymanska-Chargot, M., Chylinska, M., Gdula, K., Koziol, A., & Zdunek, A. (2017). Isolation and characterization of cellulose from different fruit and vegetable pomaces. *Polymers*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/polym9100495>
- [7] Satha, H., Kouadri, I., & Benachour, D. (2020). Thermal , Structural and Morphological Studies of Cellulose and Cellulose Thermal , Structural and Morphological Studies of Cellulose and Cellulose Nanofibers Extracted from Bitter Watermelon of the Cucurbitaceae Family. *Journal of Polymers and the Environment*, July, 2020–2021. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-01735-6>
- [8] Barakan, S., & Aghazadeh, V.: The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment. *Environ Sci Pollut Res* (2020).
- [9] Abida, K., Ramsha, S., Jibrán, I., Nawshad, M., Sobhy, M., Munawar, I.: Development of new organic-inorganic,hybrid bionanocomposite from cellulose and

clay for enhanced removal of DrimarineYellowHF-3GL dye. *International Journal of Biological Macromolecules* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.012>

[10] Ouahes R. (1990). *Eléments de radiocristallographie*. Edition Publisud, France.

[11] Biswas, S., Rashid, T. U., Debnath, T., & Haque, P.: Application of Chitosan-Clay Biocomposite Beads for Removal of Heavy Metal and Dye from Industrial Effluent. *J. Compos. Sci.*(2020) <https://doi:10.3390/jcs40100161-14>.

[12] Slatni, I., Elberrichi, F. Z., Duplay, J., El, N., Fardjaoui, H., & Guendouzi, A.: Mesoporous silica synthesized from natural local kaolin as an effective adsorbent for removing of Acid Red 337 and its application in the treatment of real industrial textile effluent. HAL Id: hal-02913650 (2020).

[13] Malatji, N., Makhado, E., Ramohlola, K. E., Modibane, K. D., Maponya, T. C., Monama, G. R., & Hato, M. J.: Synthesis and characterization of magnetic clay-based carboxymethyl cellulose-acrylic acid hydrogel nanocomposite for methylene blue dye removal from aqueous solution. *Environ. Sci. Pollut. Res.* (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10166-8>

Chapitre IV

Résultats et discussions

1. Caractérisation et analyse des matériaux

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, plusieurs techniques ont été effectuées. Les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la Spectroscopie InfraRouge à transformée de Fourier, la diffraction des Rayons X (DRX), la caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) et la mesure de surface spécifique (B.E.T).

1.1. La Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les analyses spectrales FTIR nous ont permis de caractériser notre argile avant et après modification chimique. La modification de l'argile avec la cellulose a été confirmée par FTIR. Pour connaître les différents groupes fonctionnels dans la structure, d'une part de l'argile et de Kaolinite cellulose(25%) avant et après l'adsorption de MB et de RC, et d'autre part de Kaolinite nanocellulose(25%) avant et après l'adsorption de MB et de RC. Les bandes ont été illustrées sur les figures IV.1 et IV.2. Le spectre infrarouge en argile brute a des bandes à 470 et 520 cm^{-1} et qui ont été affectées aux vibrations de déformation de $\text{Si-O-Al}^{\text{VI}}$, où l'aluminium est en coordination octaédrique, l'élongation H_2O a également été trouvée à 1636 cm^{-1} (vibration due aux molécules d'eau adsorbées entre les feuillets) [1]. Les bandes de quartz (Si-O) sont proches de 790 cm^{-1} [2]. Il a également une bande à 997 cm^{-1} , qui est attribuée aux vibrations de liaisons Si-O dans SiO_4 . Tandis que les bandes caractéristiques des carbonates ont été détectées vers 1350 cm^{-1} [3]. Les bandes à 3411 cm^{-1} peuvent représenter des vibrations de déformation du groupement OH de l'eau adsorbée [4]. Les groupes hydroxyle internes, entre les couches octaédriques et tétraédriques, de Mg-OH-Al , Fe-OH-Al et Al-OH-Al sont visibles à 3626 cm^{-1} de la montmorillonite [2-4]. Selon les figures IV.1 et IV.2, il y a la disparition de la bande près de 1350 cm^{-1} en raison de l'intercalation de la cellulose dans la structure de l'argile. D'un autre côté, on remarque l'apparition de nouvelles bandes entre 1200 et 1400 cm^{-1} qui pourraient être attribuées aux cycles aromatiques des colorants MB et RC, ce qui prouve le chargement de MB et de RC à la surface de Kaol/Cel 25 et à la surface de Kaol/nanoCel 25.

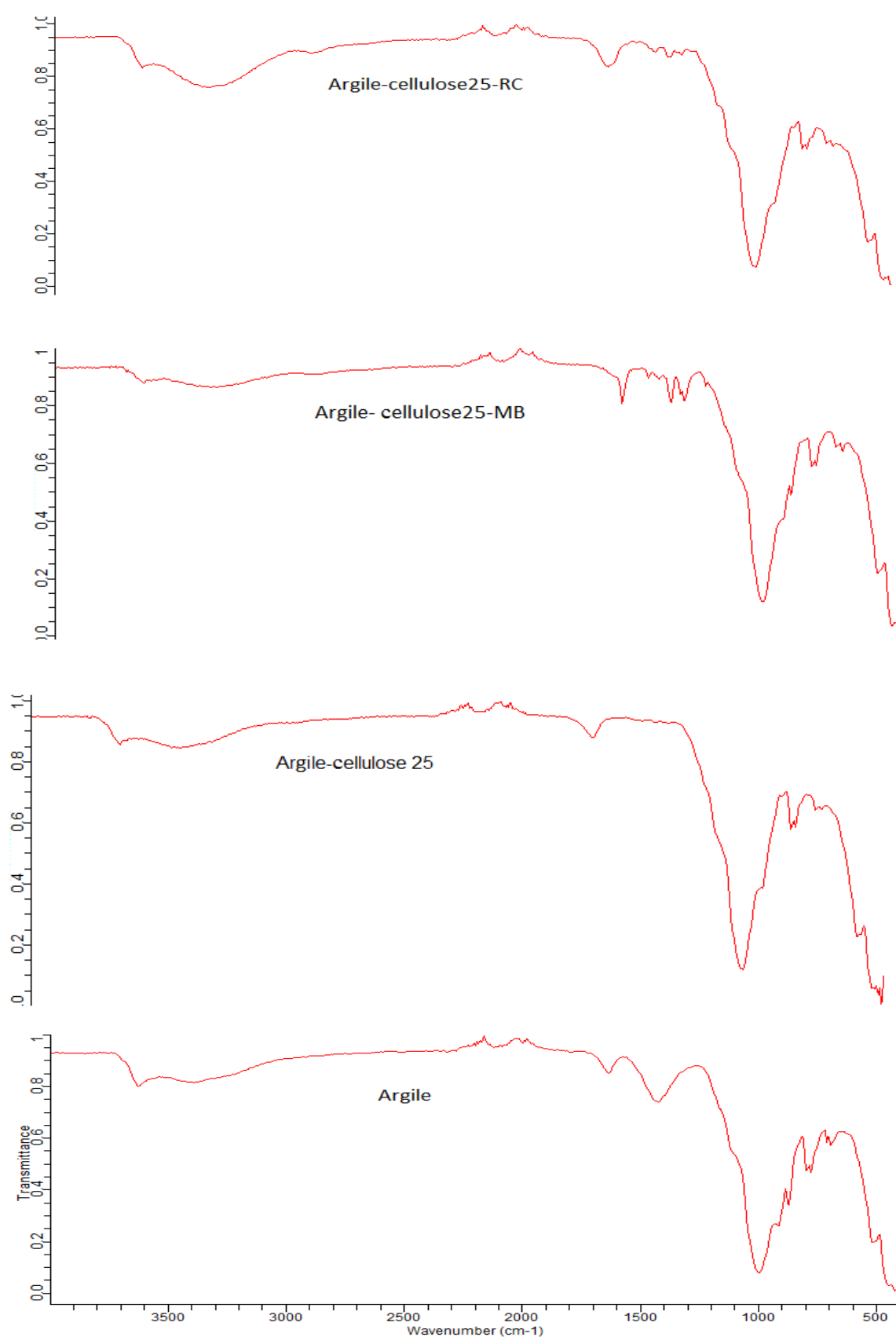


Figure IV.1: Spectres infra rouge de Kaolinite, Kaol/Cel 25, Kaol/Cel 25-MB et Kaol/Cel25-RC.

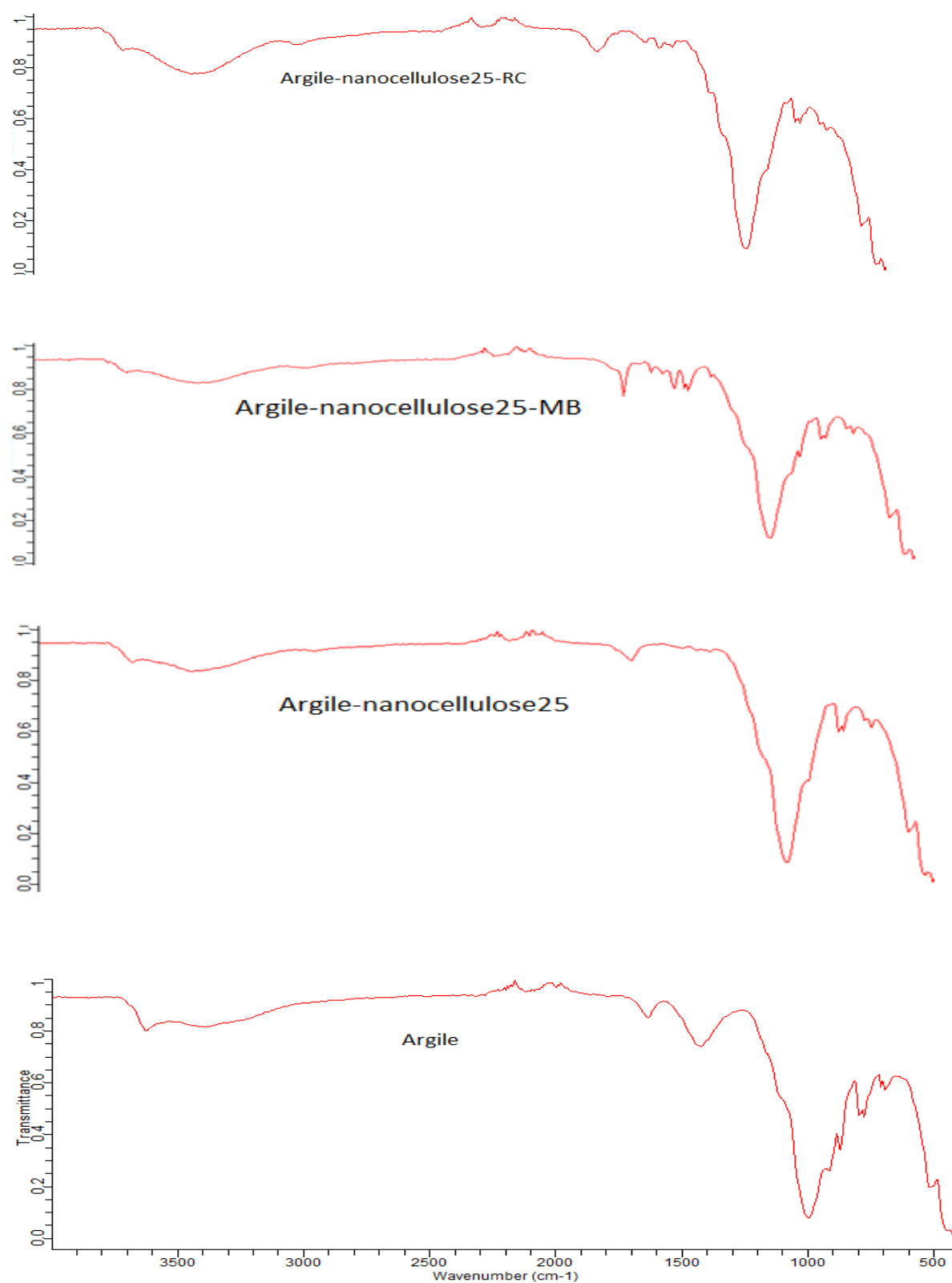


Figure IV.2: Spectres infra rouge de Kaolinite , Kaol/nanoCel 25, Kaol/nanoCel 25-MB et Kaol/nanoCel 25-RC.

1.2.Caractérisation par diffraction des rayons X (DRX)

Pour connaître la nature amorphe et cristalline des matériaux qui ont été préparés, la technique de l'analyse de diffraction des rayons X a été utilisée. La figure IV.3 montre les diagrammes XRD de (a) Kaolinite , (b) Kaol/Cel 25. Le spectrographe de diffraction des rayons X de l'argile figure IV.3 (a) montre un pic intense à la valeur 2θ de $26,6^\circ$, et des pics moins intenses à 2θ de $24,8^\circ$, $19,8^\circ$, $21,9^\circ$, $48,0^\circ$, $37,8^\circ$, $39,2^\circ$ et $50,1^\circ$ qui sont tous associés à la kaolinite (k) (qui est le minéral majoritaire). Des pics de diffraction de quartz (q) ont pu être trouvés à des valeurs 2θ de $20,9^\circ$ et $26,4^\circ$. L'illite (i) a été détectée à $2\theta = 30,2^\circ$ et $42,4^\circ$. La dickite a été détectée à $2\theta = 35,66^\circ$ [1]. Des pics de la diffraction de la montmorillonite (M)(qui est aussi majoritaire) ont pu être observés à des valeurs 2θ de $5,91^\circ$, $20,9^\circ$ et $34,74^\circ$. Le pic albite (a) a été détecté à $2\theta = 29,18^\circ$ [5]. Le diagramme XRD du composite Kaol/Cel 25 a été représenté sur la figure IV.3 (b). Ces spectres montrent une diminution observable des intensités de la bande après avoir chargé des particules de cellulose dans la structure de l'argile, cela est dû à l'incorporation de la cellulose, nous notons également l'apparition de nouveaux pics de cellulose. Les molécules de cellulose fixées à la surface de l'argile influence clairement la structure cristalline de l'argile. Ainsi, nous avons obtenu un changement sur les modes de diffraction des rayons X de l'argile après avoir modifié la surface avec la cellulose. Cette observation renforce l'intercalation et la distribution uniforme des particules de cellulose dans la structure de l'argile.

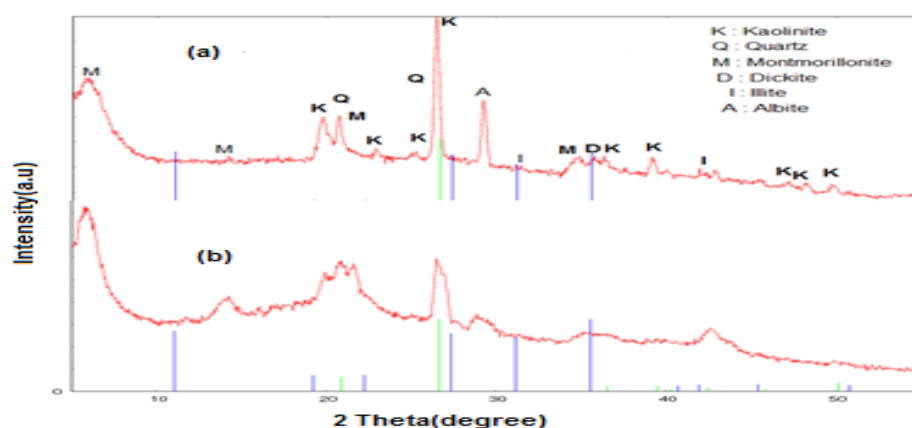
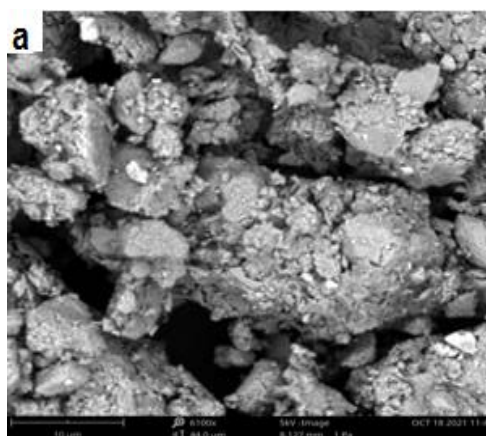
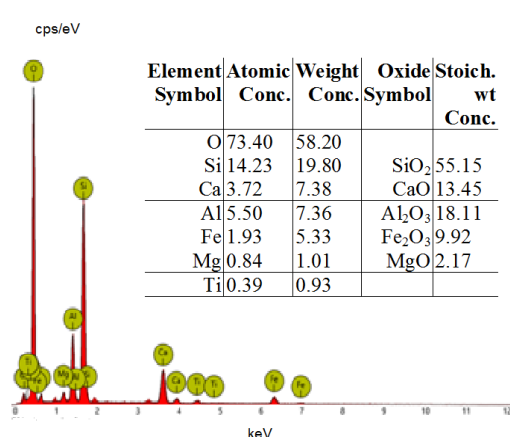


Figure IV.3: Spectres XRD de (a) Kaolinite, (b) Kaol/Cel 25.

1.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Pour déterminer la composition chimique et connaître la morphologie de surface, on a utilisé l'analyse SEM-EDX. La figure IV.4 présente les images SEM et les spectres EDX de (a) Kaolinite, (b) Kaol/Cel 25 , (c) Kaol/Cel 25 après adsorption de MB et (d) Kaol/Cel 25 après adsorption de RC. Selon la figure IV.4 (a), la morphologie de surface de l'argile apparaît comme une surface irrégulière et hétérogène. Les spectres EDX de l'argile détectent les éléments O, Si, Ca, Al, Fe, Mg et Ti, qui entrent dans la composition de différents minéraux: kaolinite, quartz ... qui constituent notre argile comme indiquant les résultats de XRD. La figure IV.4 (b) montre le SEM de Kaol/Cel 25 qui apparaît comme une surface contenant différentes tailles de protubérances. Cette observation indique la distribution uniforme de la cellulose dans la matrice de l'argile. De plus, l'apparition d'un nouvel élément, qui est le carbone, dans le spectre EDX de Kaol/Cel 25 a reconfirmé le chargement réussi des particules de cellulose dans la matrice de l'argile. De plus, la morphologie de surface de Kaol/Cel 25 après l'adsorption de MB et RC (figure IV.4 (c) et (d)) est apparue plus compacte, en raison de l'intercalation des molécules de ces deux colorants sur sa surface. D'un autre côté, l'augmentation du taux de carbone ,dans les spectres EDX de Kaol/Cel 25 après adsorption ,confirme l'existence des colorants MB et RC à la surface de Kaol/Cel 25.



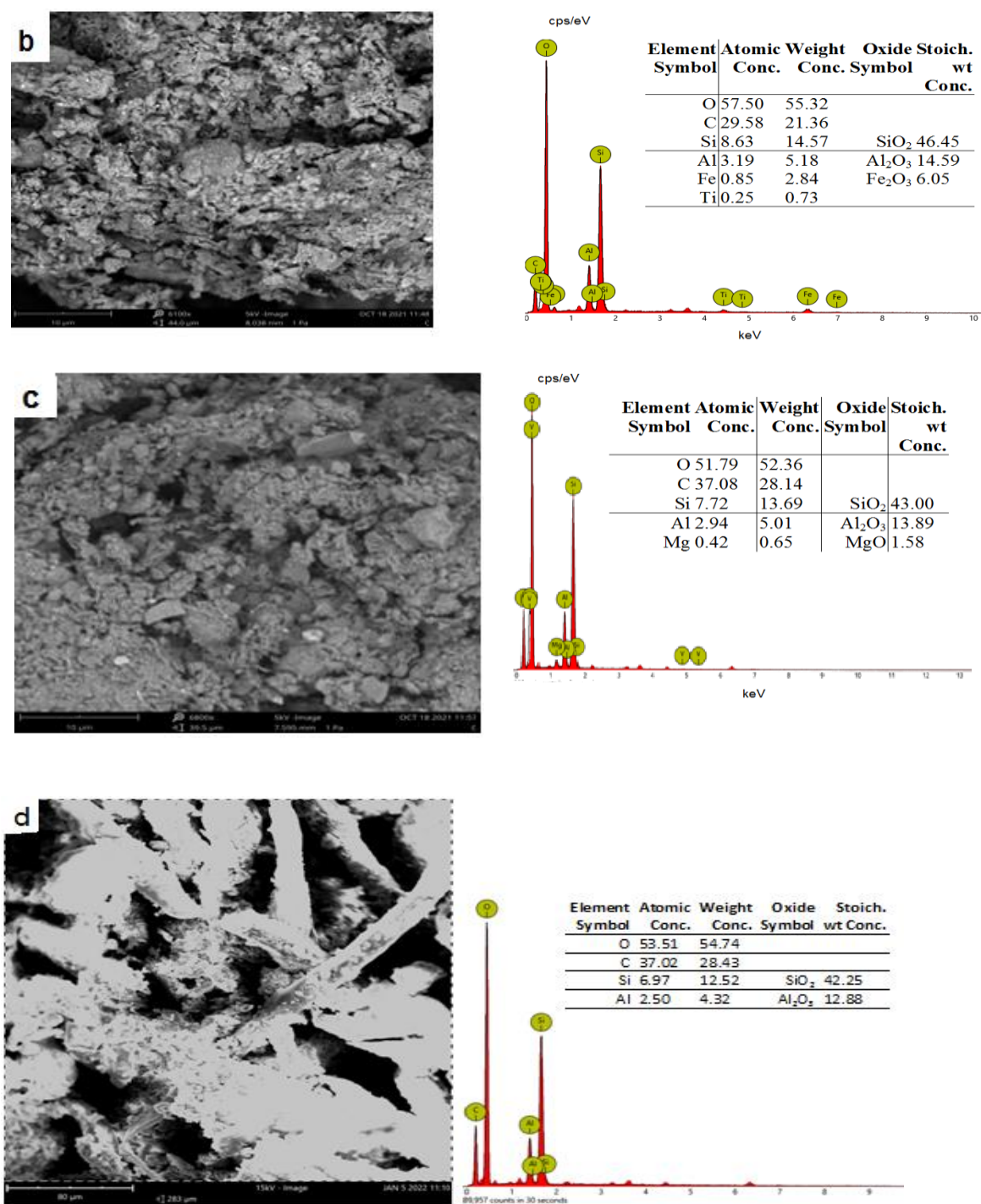


Figure IV.4: Images SEM et spectres EDX de (a) Kaolinite, (b) Kaol/Cel 25 , (c) Kaol/Cel 25 après adsorption du colorant MB et (d) Kaol/Cel 25 après adsorption du colorant RC.

Les mêmes interprétations seront développées pour le composite Kaol/nanoCel 25 . La figure IV.5 présente les images SEM et les spectres EDX de (a) Kaolinite, (e) Kaol/nanoCel 25 , (f) Kaol/nanoCel 25 après adsorption de MB et (g) Kaol/nanoCel 25 après adsorption de RC.

Résultats et discussions

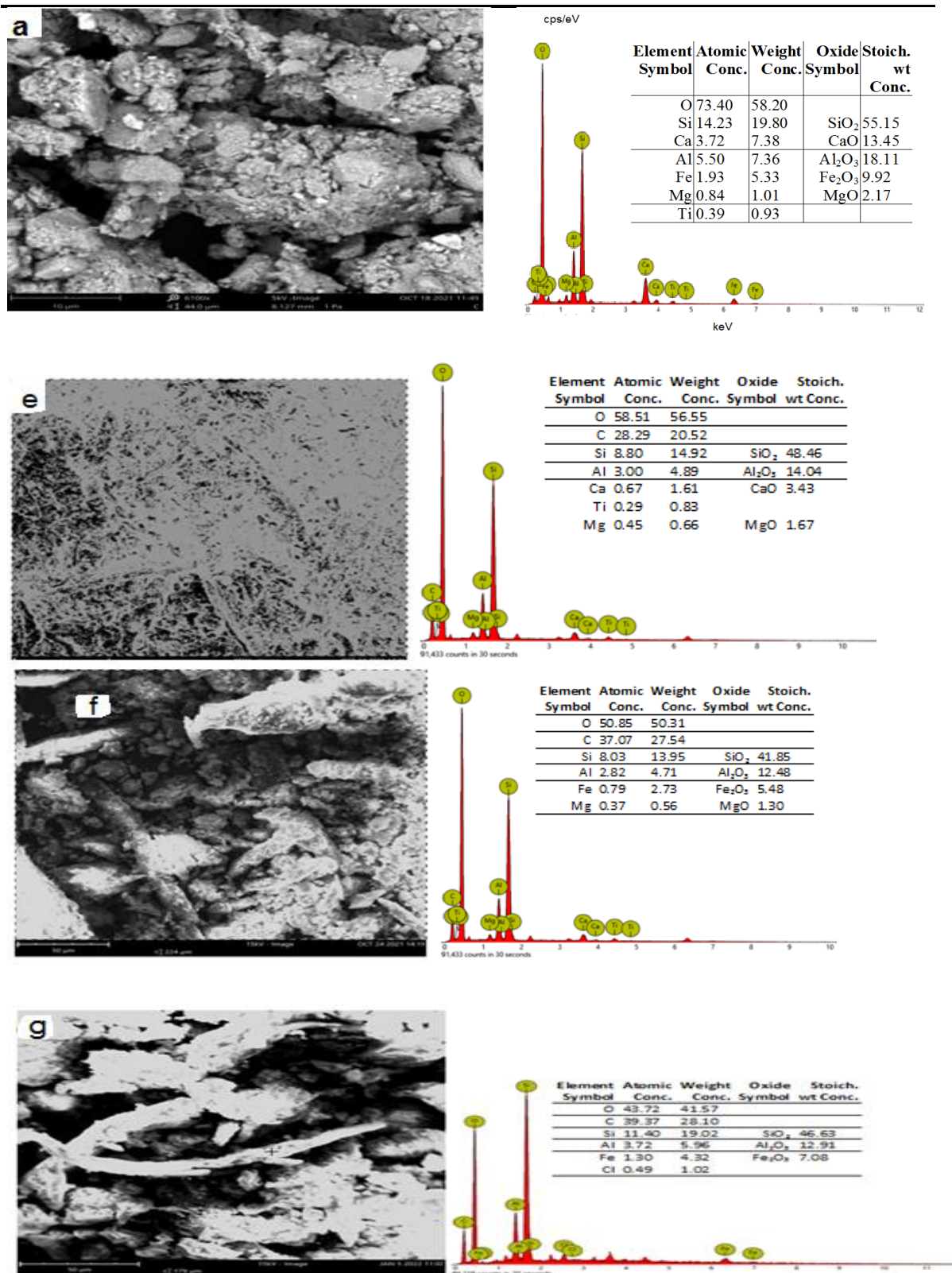


Figure IV.5: Images SEM et spectres EDX de (a) Kaolinite, (e) Kaol/nanoCel 25 , (f) Kaol/nanoCel 25 après adsorption du colorant MB et (g) Kaol/nanoCel 25 après adsorption du colorant RC.

1.4 .La surface spécifique

Les résultats basés sur l'analyse de la surface spécifique ,en utilisant le modèle de calcul de BET, sont présentés dans le tableau IV.1 . Ces résultats montrent une amélioration remarquable de la surface spécifique : Kaol/Cel 25 ($90,18 \text{ m}^2 / \text{g}$) > Kaolinite ($52,60 \text{ m}^2 / \text{g}$) > Kaol/Cel 50 ($43,53 \text{ m}^2 / \text{g}$). À partir de ces résultats, on peut conclure que le chargement des particules de cellulose, par une quantité modérée, dans la structure de l'argile est raisonnable pour améliorer sa surface spécifique. Par conséquent, Kaol/Cel 25 a une structure mésoporeuse selon la classification de l'IUPAC [6], tant que le volume total des pores de Kaol/Cel 25 ($0,0477 \text{ cm}^3/\text{g}$) est important par rapport à celui de Kaolinite ($0,0332 \text{ cm}^3/\text{g}$) et Kaol/Cel 50 ($0,0261 \text{ cm}^3/\text{g}$), ce qui pourrait faciliter une bonne diffusion des molécules des colorants MB et RC dans les pores intérieurs de la surface de Kaol/Cel 25.

TableauIV.1: Surfaces spécifiques des matériaux(1)

Matériau	Surface spécifique (m^2/g)	Volume total des pores(cm^3/g)	diamètre moyen des pores(nm)
Kaolinite	52,60	0,0332	7.85
Kaol/Cel 25	90,18	0,0477	5.58
Kaol/Cel 50	43,53	0,0261	5.59

Les mêmes interprétations seront développées pour les composites Kaol/nanoCel 25 et Kaol/nanoCel 50, tableau IV.2.

TableauIV.2: Surfaces spécifiques des matériaux(2)

Matériau	Surface spécifique (m^2/g)	Volume total des pores(cm^3/g)	diamètre moyen des pores(nm)
Kaolinite	52,60	0,0332	7.85
Kaol/nanoCel 25	95.9478	0.0521	5.27
Kaol/nanoCel 50	39.4054	0.0246	5.93

2.pH du point de charge nulle des matériaux étudiés

La charge de surface d'un matériau peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Une caractéristique importante de la surface est le point de charge nulle (pH_{pzc}) qui définit le pH pour lequel la charge de surface est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes de sorption surtout quand les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes d'adsorption. La surface est chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur au pH_{pzc} , chargé négativement à pH supérieur au pH_{pzc} , neutre lorsque le pH est égal au pH_{pzc} .

Les courbes suivantes indiquent les pH_{pzc} des différents matériaux.

Tableau IV.3: pH du point de charge zéro des différents matériaux.

Matériau	pH_{pzc}
Kaolinite	7.8
Kaol/Cel 25	8
Kaol/Cel 50	5.4
Kaol/nanoCel 25	4.2
Kaol/nanoCel 50	4.4

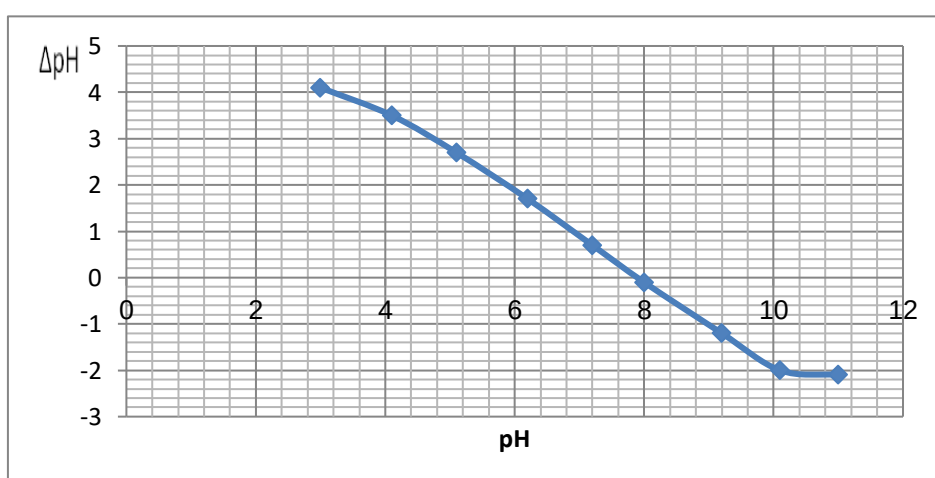


Figure IV.6: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaolinite.

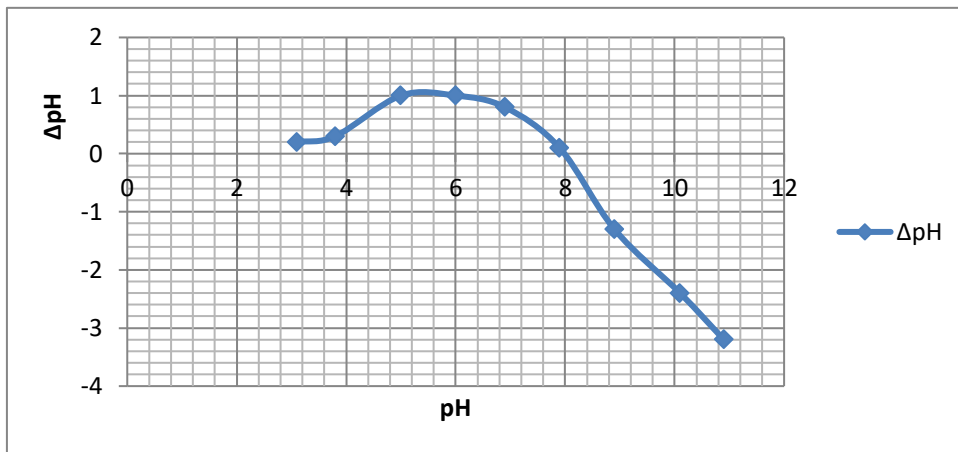


Figure IV.7: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/Cel25.

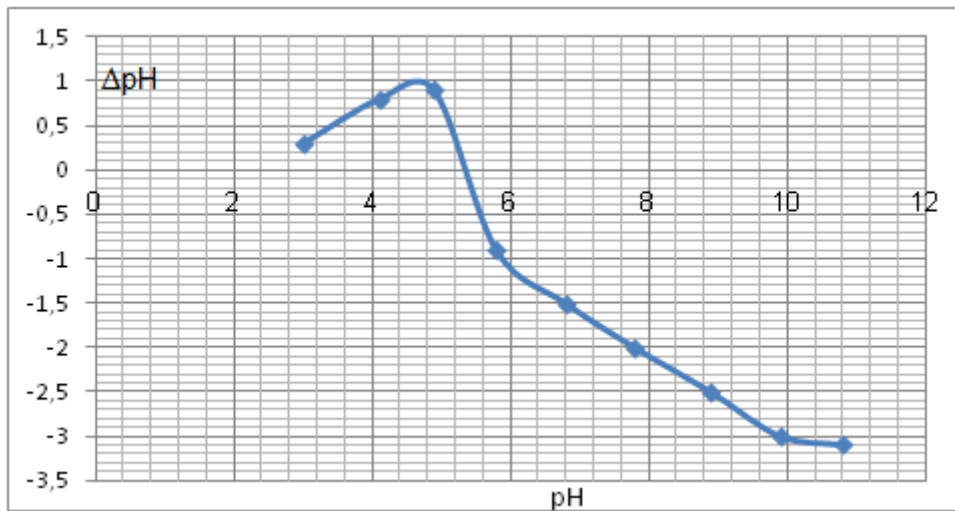


Figure IV.8: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/Cel50.

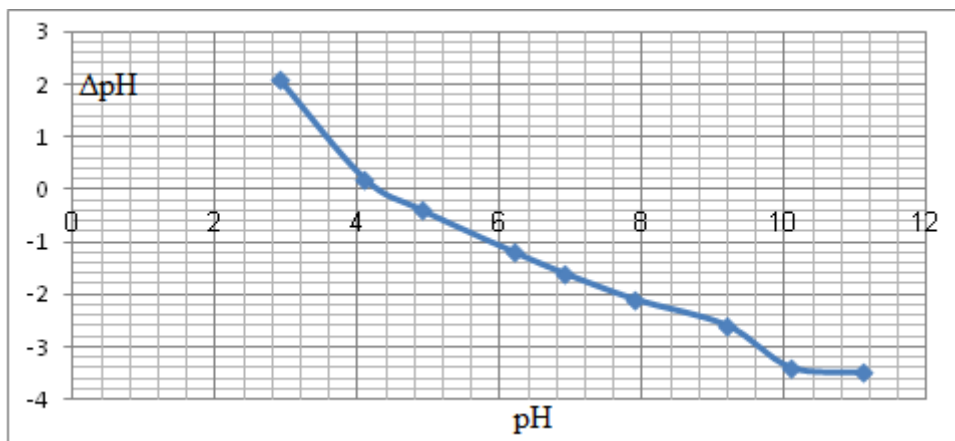


Figure IV.9: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 25.

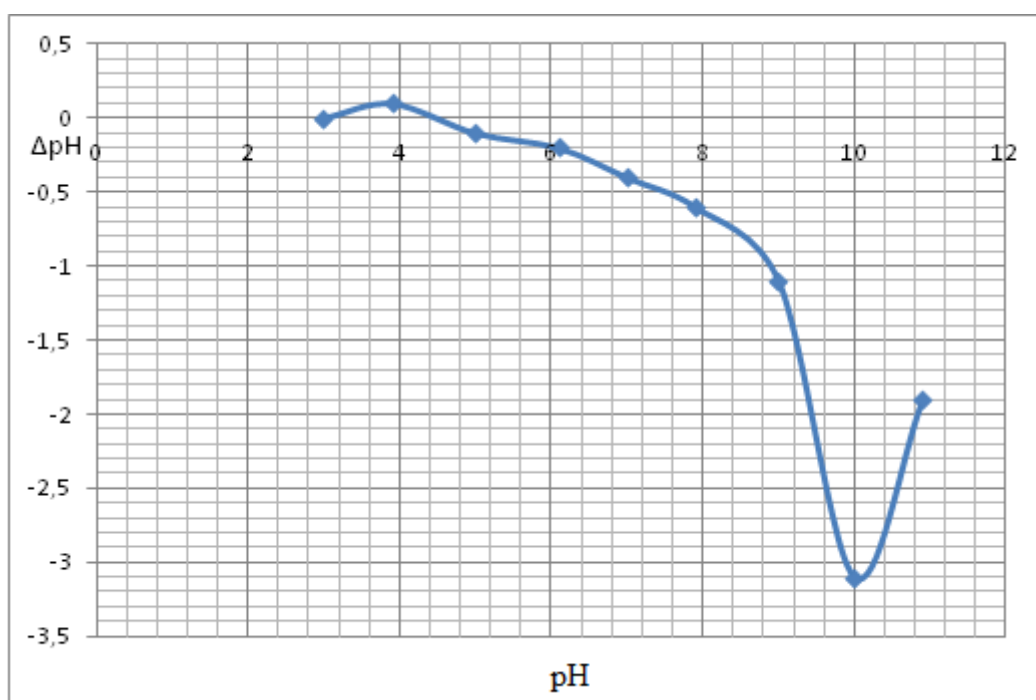


Figure IV.10: Courbe de détermination de pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 50.

3. Etude de l'élimination de MB par Kaol/Cel 25

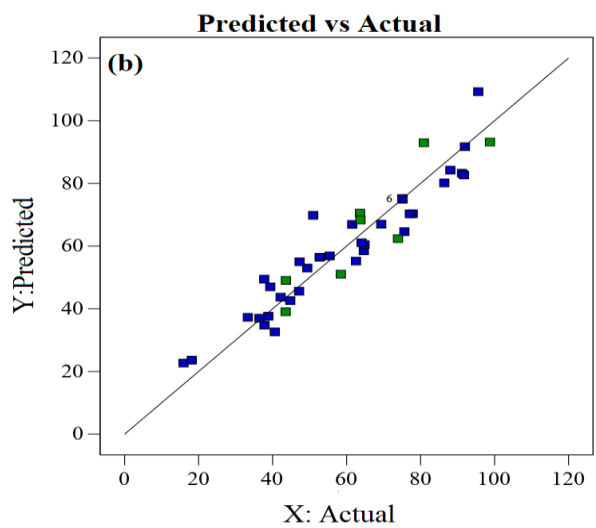
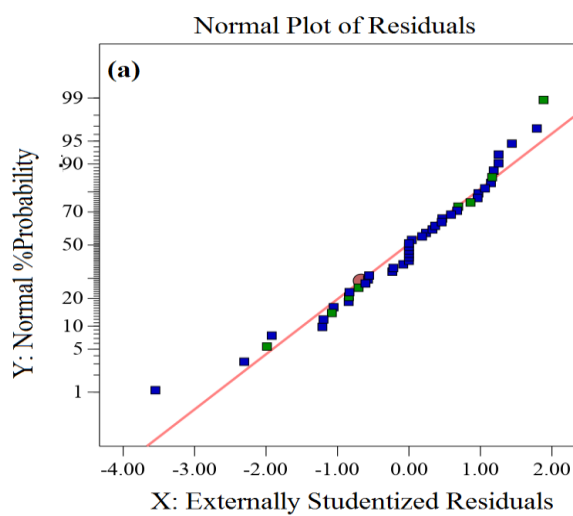
3.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de MB par Kaol/Cel 25

Une analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour valider les données expérimentales obtenues à partir de BBD. Les résultats sont enregistrés dans le tableau IV.4. Le test ANOVA montre les termes suivants: Valeur F (10,30) et valeur p ($<0,0001$). La valeur de p est inférieure à 0,05 et la valeur élevée de F est considérée comme significative selon les conditions du modèle [7]. Selon le tableau IV.4, B, D, BD, DE, A^2 et B^2 sont des termes importants pour éliminer le colorant MB par Kaol/Cel 25. L'équation de second ordre pour le modèle polynomial entre les variables étudiés et la réponse sur l'élimination du colorant MB par Kaol/Cel 25 a donc été obtenue et représentée par l'équation suivante:

$$\text{Elimination MB (\%)} = +75.05 + 026.0481 B + 9.95437 D + 9.7675 BD + 12.0175 DE - 17.644 A^2 - 8.21479 B^2$$

Tableau IV.4. Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration de MB par Kaol/Cel 25.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
Model	17010.68	20	850.53	10.30	< 0.0001
A-Loading	79.21	1	79.21	0.9596	0.3367
B-Dose	10856.08	1	10856.08	131.52	< 0.0001
C-pH	94.14	1	94.14	1.14	0.2958
D-Temper	1585.43	1	1585.43	19.21	0.0002
E-Time	287.05	1	287.05	3.48	0.0740
AB	29.00	1	29.00	0.3513	0.5587
AC	68.97	1	68.97	0.8356	0.3694
AD	2.13	1	2.13	0.0258	0.8736
AE	47.61	1	47.61	0.5768	0.4547
BC	6.97	1	6.97	0.0844	0.7738
BD	381.62	1	381.62	4.62	0.0414
BE	4.18	1	4.18	0.0507	0.8237
CD	65.69	1	65.69	0.7958	0.3808
CE	49.91	1	49.91	0.6047	0.4441
DE	577.68	1	577.68	7.00	0.0139
A ²	2716.88	1	2716.88	32.91	< 0.0001
B ²	588.94	1	588.94	7.13	0.0131
C ²	210.24	1	210.24	2.55	0.1231
D ²	97.15	1	97.15	1.18	0.2883
E ²	213.39	1	213.39	2.59	0.1204
Residual	2063.59	25	82.54		
Cor Total	19074.26	45			



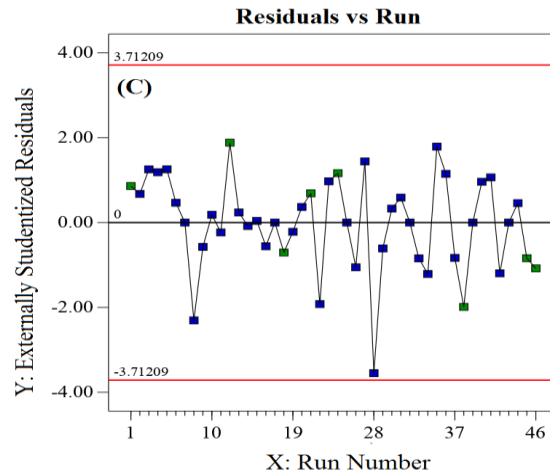


Figure IV.11. Les courbes (a) probabilité normale (%) des résidus, (b) prédit en fonction de réel et (c) résidus en fonction de l'exécution.

La figure IV.11(a) illustre la probabilité normale par rapport aux résidus étudiés en externe. Cette courbe donne des informations si les résidus sont distribués de manière normale. Dans une distribution normale, les points doivent suivre une ligne approximativement droite. Selon la figure IV.11 (a), les points s'étendent à travers une ligne droite, on peut donc dire qu'ils sont distribués de manière assez normale [8]. Une distribution normale des résidus prouve l'indépendance de ce dernier et que les hypothèses sont très précises [9]. La relation entre les valeurs réelles et la décoloration du MB est illustrée sur la figure IV.11 (b), d'après cette figure, nous notons que les points prédits et réels sont voisins les uns des autres. On peut conclure que les résultats expérimentaux de nos recherches sont acceptables. Un tracé des résidus par rapport au nombre d'exécutions est illustré sur la figure IV.11 (c). À partir de cette figure, on peut noter que toutes les données sont effectuées dans des anneaux résiduels (± 3), indiquant que le modèle est valide [7].

3.1.1.Effet des paramètres clés de l'adsorption solo

L'effet des variables clés d'adsorption solo tels que le chargement (%) (codé en A), la dose d'adsorbant (codé comme B), le pH de la solution (codé comme C), la température de manipulation (codée comme D) et le temps de contact (codé comme E) sont présentés sur les fig.IV.12 a, b, c, d et e, respectivement. La figure IV.12a montre que l'élimination de MB (%) a diminué en augmentant le chargement de cellulose. Cela peut s'expliquer par la diminution de la surface spécifique de l'argile modifiée lorsqu'on augmente la charge de cellulose, ce qui est confirmé par les résultats de BET. D'un autre côté, la figure IV.12b indique que l'augmentation de la dose d'adsorbant de 0,02 g à 0,06 g conduit à l'augmentation de l'élimination de MB (%), cela peut s'expliquer que de nouveaux sites d'adsorption seront disponibles. De plus, le pH du milieu n'affecte pas beaucoup au phénomène d'adsorption. En effet, l'élimination du MB (%) a légèrement diminué en augmentant le pH de la solution de 4 à 10 comme le montre la figure IV.12c. Le pH_{pzc} de Kaol/Cel 25 est estimé à 8. Ce résultat indique que la surface de l'adsorbant est chargée positivement pour un $pH < pH_{pzc}$, par conséquent, la surface de Kaol/Cel 25 aura la capacité de capturer des colorants organiques contenant des groupes anioniques. Cependant, le MB a une charge positive, donc l'effet de l'attraction électrostatique est faible par rapport à d'autres types d'interactions (liaison hydrogène, liaison- H Yoshida, interactions $n-\pi$) qui, dans ce cas, garantissent les attractions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'effet de la température peut être observé sur la figure IV.12d, qui montre une croissance progressive de l'élimination de MB (%) à mesure que la température de la solution de travail est passée de 30 °C à 60 °C. Ce phénomène implique que le processus d'élimination de MB à la surface de Kaol/Cel 25 est endothermique. Cependant, selon la figure IV.12e, nous remarquons une descente progressive dans l'élimination de MB (%) en prolongeant le temps de contact de 5 min à 20 min, on peut conclure que l'interaction entre les molécules du colorant et les sites d'adsorption s'effectue rapidement.

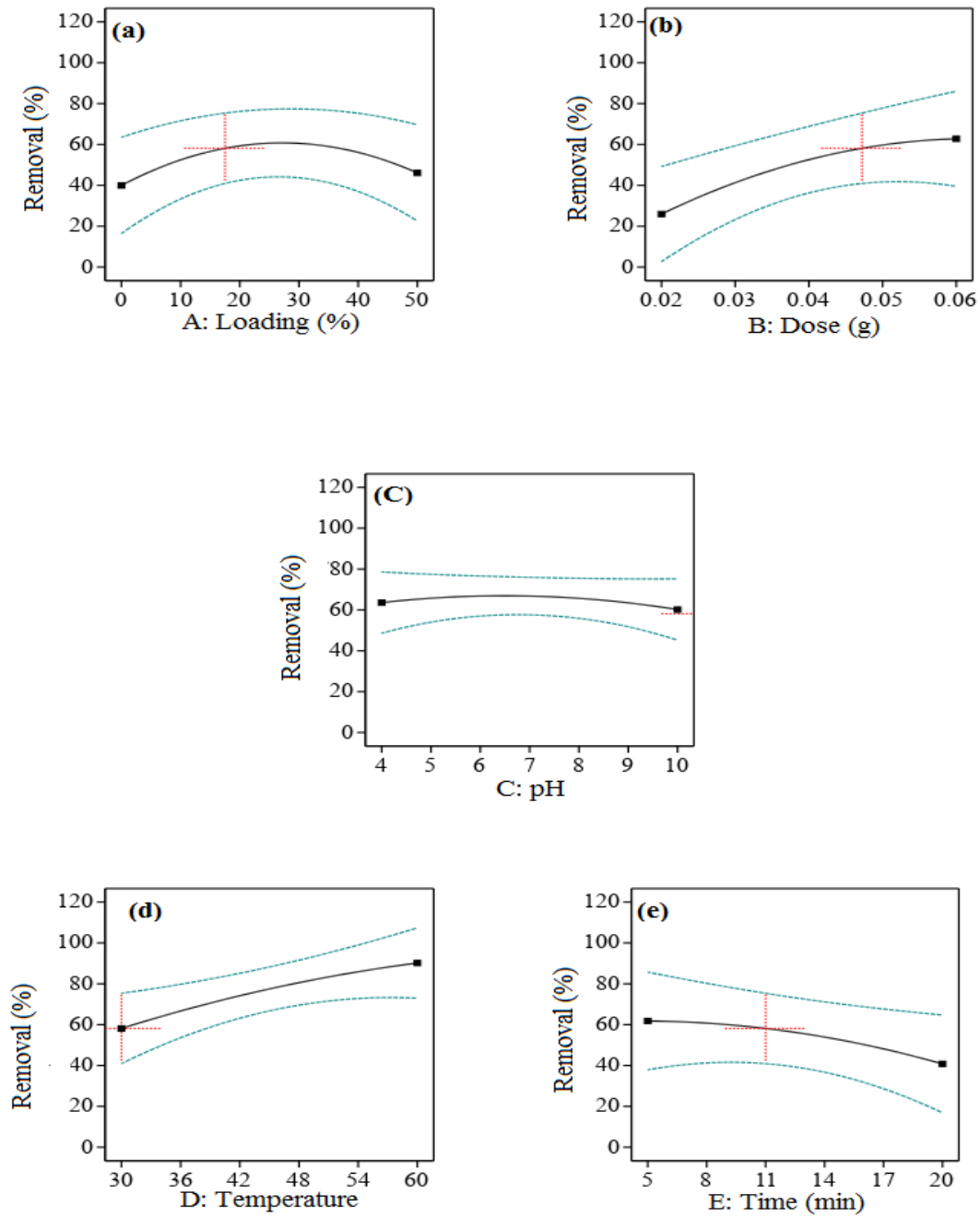


Figure IV.12: Effet des paramètres clés de l'adsorption solo (a) Chargement de la cellulose (%), (b) Dose de Kaol/Cel 25, (c) pH de solution, (d) Température et (e) Temps de l'élimination du colorant MB.

3.1.2.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective

Nous utilisons un logiciel de conception-expert pour construire des courbes tridimensionnelles (3D) de réponse de surface, en variant deux facteurs et en tenant constant les autres paramètres de fonctionnement. Le premier effet interactif significatif sur l'élimination du colorant MB par Kaol/Cel 25, avec une valeur de p de 0,0414, a été entre la dose d'adsorbant et la température de travail comme illustre la figure IV.13a. Les autres paramètres (chargement de cellulose 25%, pH de solution de 7 et temps de 20 min) ont été maintenus constants. Cette interaction significative démontre le rôle essentiel de la température et de la dose dans l'élimination du colorant MB. Comme le montre la figure IV.13a, l'élimination de MB (%) a augmenté en augmentant la dose d'adsorbant de 0,02 g à 0,06 g et la température de 30 °C à 60 °C. Cela peut être attribué à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption actifs sans oublier le rôle de la température pour hisser la vitesse de collision des molécules de colorant avec la surface de l'adsorbant.

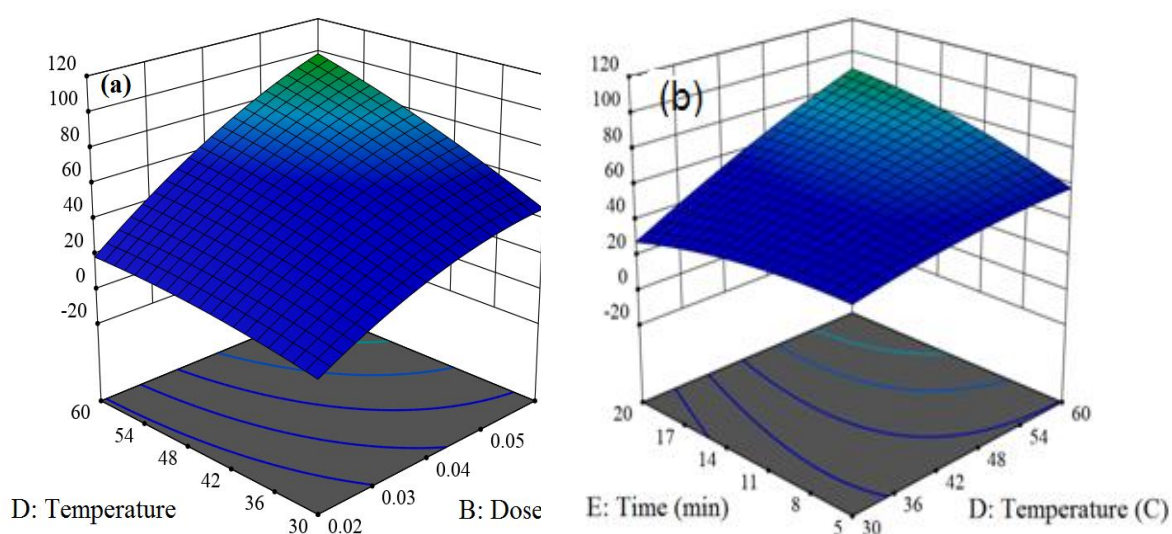


Figure IV.13 (a) tracés 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et de la température de travail (D) sur l'élimination de MB, (b) tracés 3D de l'interaction synergique de la température (D) et du temps de contact (E).

Le deuxième effet interactif sur l'élimination de MB avec la valeur de p de 0,0139 peut être observé entre la température et le temps de contact, comme le montre la figure IV.13b. Cette interaction significative montre le rôle essentiel de la température et le temps de contact sur l'élimination de MB en gardant les autres paramètres constants (charge de la cellulose 25%, dose d'adsorbant = 0,06 g et pH de solution de 7). Il a été observé que la prolongation du temps de contact entre le système adsorbant / adsorbat de 5 min à 20 minutes et l'élévation de la température de 30 °C à 60 °C entraîne l'augmentation de l'élimination de MB. En effet, un temps de contact plus long donne naissance aux molécules de colorant pour se transférer de la phase liquide de la solution de colorant à la phase solide de la surface de l'adsorbant Kaol/Cel 25, accompagnée de l'effet de l'élévation de la température qui augmente la vitesse de collision des molécules de MB contre la surface de l'adsorbant.

3.2. Etude d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25

Le pouvoir de Kaol/Cel 25 à éliminer le MB a été étudié en mode d'adsorption par lots à différentes concentrations initiales de MB (50-250 mg / L), le processus a été effectué tout en maintenant les autres paramètres de fonctionnement (dose Kaol/Cel 25 = 0,06 g, pH de la solution = 7, température = 45 °C et vitesse de secouement = 100 tr / min). La figure IV.14 illustre la capacité d'adsorption (mg / g) de Kaol/Cel 25 par rapport au temps de contact (min). À partir de la figure IV.14, la capacité d'adsorption de Kaol/Cel 25 envers le colorant MB passe de 69,6 à 259,3 mg / g avec des concentrations initiales croissantes de MB de 50 à 250 mg / L. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation du nombre de collisions entre Les molécules de MB et celles de Kaol/Cel 25 à des concentrations élevées [8].

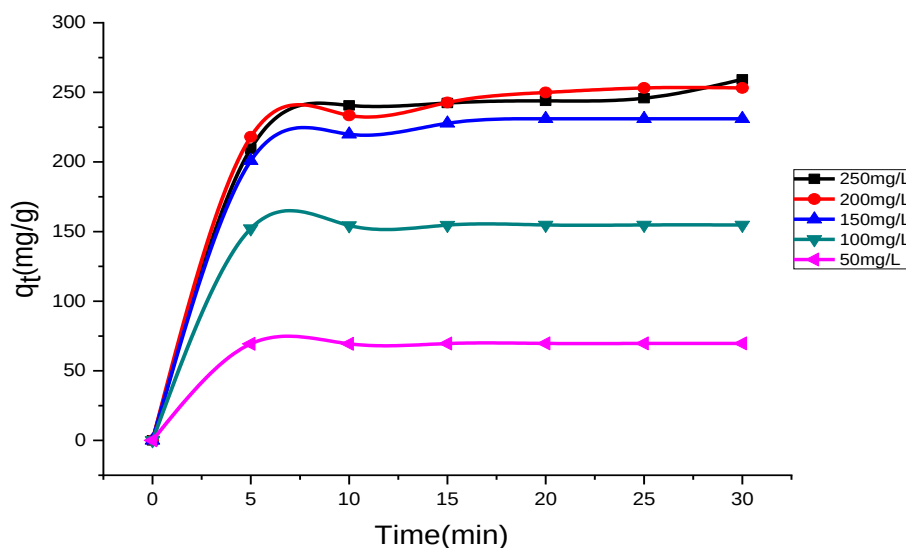


Figure IV.14: Influence des concentrations initiales de MB par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/Cel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,06 g, pH = 7, température = 45 ° C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

3.3.Cinétique d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25

Pour mieux comprendre le comportement de l'adsorption, l'étude de la cinétique d'adsorption doit être utilisée. Nous avons appliqué le pseudo premier-ordre de Lagergren (PPO) [10] et le pseudo-second-ordre (PSO) [7] pour étudier la cinétique d'adsorption de Kaol/Cel 25 envers MB. Les formes non linéaires de PPO et de PSO sont données respectivement dans les équations:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

Telles que q_t et q_e sont les quantités de MB adsorbées au temps t et à l'équilibre (mg / g), k_1 (1 / min) et k_2 (g / mg.min) sont les constantes des modèles du pseudo-premier - ordre et pseudo-second- ordre, respectivement. Le tableau IV.5 illustre les données obtenues de deux modèles cinétiques. Il a été noté que la valeur du coefficient de

corrélation R^2 est plus élevée pour le pseudo-second ordre par rapport à celle du pseudo-premier -ordre. D'un autre côté, les valeurs q_e calculées (q_e , cal) du modèle cinétique du pseudo-second -ordre étaient plus proches aux valeurs q_e expérimentales (q_e ,exp) par rapport au modèle de pseudo-premier-ordre. Ces données cinétiques montrent que l'adsorption de MB par Kaol/Cel 25 a été décrite par le modèle pseudo- second- ordre, ce qui prouve la tendance vers le processus de chimisorption [11].

TableauIV.5: Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant MB sur Kaol/Cel 25.

Concentration (mg/L)	q_e exp. (mg/g)	pseudo-premier-ordre			pseudo-second-order		
		q_e cal (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	q_e cal (mg/g)	$k_2 * 10^2$ (g/mg min)	R^2
50	69.6	69.5	1.21	1	69.6	61.22	1
100	154.7	154.5	0.82	1	155.8	5.427	1
150	231	227.9	0.41	0.97	230.1	0.221	0.99
200	253.2	246.5	0.41	0.98	251.3	0.363	0.99
250	259.3	247.6	0.38	0.95	258.9	0.355	0.99

3.4.Isothermes d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25

L'isotherme d'adsorption d'équilibre est importante dans la conception des systèmes d'adsorption. Des isothermes d'adsorption sont appliqués pour déterminer la relation entre la quantité d'adsorbat et sa concentration d'équilibre dans la solution. Il existe plusieurs équations d'isothermes, on note que les trois isothermes les plus couramment utilisés (Langmuir, Freundlich et Temkin) ont été utilisés dans cette étude. Les expressions non linéaires pour ces modèles d'isothermes peuvent être présentées respectivement comme

suite: $q_e = \frac{q_{max}K_a C_e}{1 + K_a C_e}$ $q_e = K_f C^{1/n}$ $q_e = \frac{RT}{b_T} \ln(K_T C_e)$

Telles que q_e (mg / g) est la capacité d'adsorption, q_{max} (mg / g) La capacité d'adsorption maximale, K_a , K_f et K_T sont des constantes (l / mg) de Langmuir, Freundlich et Temkin, respectivement, n est un paramètre qui illustre le type d'adsorption, $B=RT/b_T$ est la chaleur de l'adsorption. Les paramètres d'isothermes obtenus pour tous les modèles d'isothermes étudiés apparaissent dans le tableau IV.6 et la figure IV.15.

Tableau IV.6: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de MB par Kaol/Cel 25 à 45 ° C.

Isotherme d'adsorption	Paramètre	Valeur
Langmuir	q_{max} (mg/g)	254.8
	K_a (L/mg)	0.03
	R^2	0.93
Freundlich	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	156.4
	N	8.41
	R^2	0.84
Temkin	K_T (L/mg)	20.25
	b_T (J/mol)	109.6
	R^2	0.87

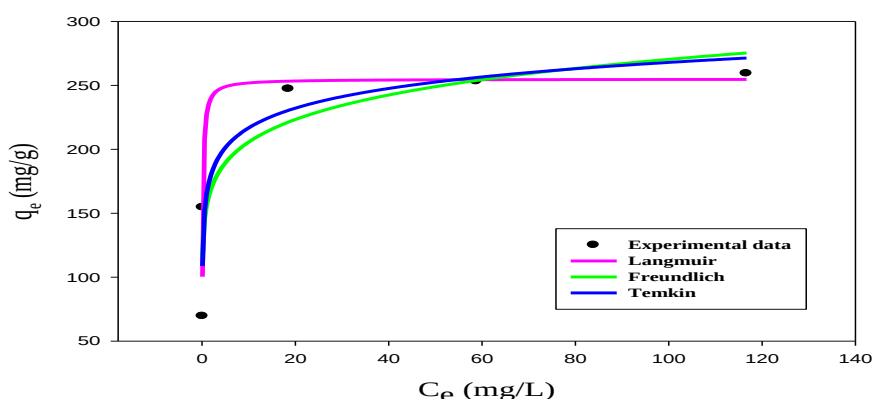


Figure IV.15: Isothermes d'adsorption du colorant MB par Kaol/Cel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,06 g, pH = 7, température = 45 °C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume de solution = 100 ml).

Selon les résultats obtenus, on peut dire que l'isotherme de Langmuir est mieux adaptée au processus d'adsorption, car ce dernier a un facteur de corrélation ($R^2 = 0,93$) supérieur à celui de Freundlich et Temkin. D'un autre côté, le modèle d'isotherme de Langmuir obéit presque entièrement aux données d'adsorption expérimentales, nous pouvons donc juger que l'adsorption s'est produite sur des surfaces homogènes par couverture monocouche [12]. Le q_{max} de MB sur Kaol/Cel 25 a été estimé à 254,8 mg / g à 45 °C. Nous avons comparé le q_{max} obtenu à partir de Kaol/Cel 25 avec d'autres

adsorbants rapportés dans des travaux précédents. Toutes les valeurs sont récapitulées dans le tableau IV.7. Selon ces résultats, nous pouvons dire que la Kaol/Cel 25 avait une capacité d'adsorption favorable pour l'élimination des colorants organiques. Comme le montre le tableau IV.7, l'adsorbant proposé a montré une capacité d'adsorption compétitive et une affinité envers MB par rapport aux autres adsorbants. De plus, l'adsorbant développé est nouveau, compétitif, efficace, pratique et peu coûteux. Par conséquent, la Kaol/Cel 25 préparé est fortement recommandé comme un adsorbant efficace en raison de sa préparation facile, ce que lui rend favorable au traitement des effluents contenant des colorants, tels que les effluents de l'industrie textile

Tableau IV.7: Comparaison des capacités d'adsorption des différents adsorbants.

Adsorbants	q_{max} (mg/g)	Références
Kaol/Cel 25	254.8	La présente étude
CMC-cl-pAA hydrogel	1109.55	(Malatji et al., 2020)
Alginate–organobentonite beads (1/1 w/w)	972.29	(Oussalah & Boukerroui, 2020)
Alg/C-Lig beads	613	(Kim et al., 2021)
Chitosan-ECH/kaolin composite	560.9	(Jawad, Saud, et al., 2020)
PMMT	293.9	(Stanly et al., 2020)
Fe3O4-CTMAC/SEIA-Mt	246	(Rahmani et al., 2020)
PB clay	223	(Galamboš et al., 2021)
Fe3O4/serpentine composite	218	(Seliem et al., 2020.)
Ferruginous kaolinite	59.3	(Abukhadra et al., 2020)
Cellulose/clay composite-I	37.8	(Kausar et al., 2021)
HCl activated Nteje Clay	24.04	(Elijah et al., 2021)
Fe3O4/AC/CD/Alg polymer beads	2.079	(Yadav et al., 2020)

3.5. Thermodynamique d'adsorption de MB par Kaol/Cel 25

L'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et la variation d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) pour l'adsorption de MB sur Kaol/Cel 25 ont été calculées par les équations [13]:

$$\ln K_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad \text{tel que : } K_d = q_e/C_e$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

où K_d est le coefficient de distribution d'absorbant à la température T (K), et R (8.314 J /mol.k) est la constante de gaz universelle. Pour connaître la spontanéité du processus, nous devons déterminer les fonctions thermodynamiques à différentes températures. En traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Fig. IV.16), les valeurs d'enthalpie ΔH° et d'entropie ΔS° du colorant MB ont été trouvées par la pente et l'interception linéaire du tracé. Les valeurs de ΔG° , ΔS° et ΔH° pour l'adsorbant sont données dans le tableau IV.8.

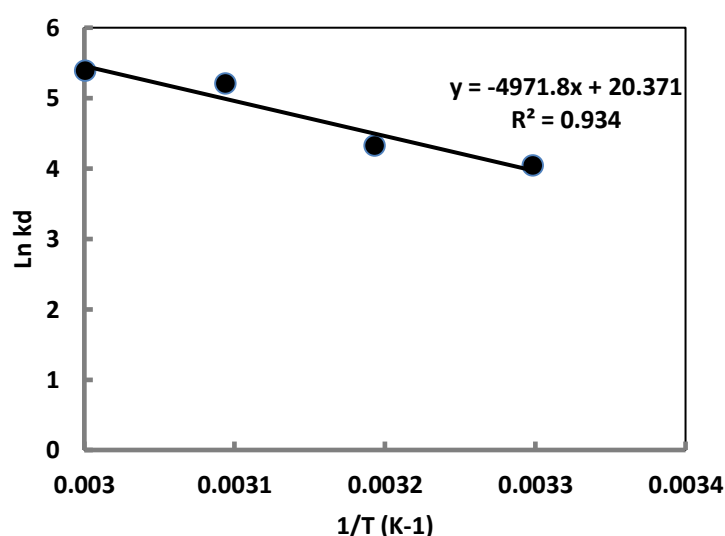


Figure IV.16: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant MB à différentes températures sur Kaol/Cel 25 (dose = 0,06 g, pH = 7, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

Tableau IV.8: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaol/Cel 25.

T (K)	Ln k_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
303.15	4.02	-10.14	41.33	0.16
	4.30			
313.15	5.19	-11.21		
	5.37			
323.15		-13.95		
333.15		-14.88		

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption sur le Kaol/Cel 25 est spontané à toutes les températures, et nous remarquons qu'il est plus favorable à des températures plus élevées. La valeur positive du ΔH° montre que le processus de sorption est endothermique. La valeur positive de ΔS indique que le désordre a augmenté à l'interface solide / solution. Ce phénomène peut être dû à l'interaction du colorant avec les sites d'adsorption du matériau [14].

4. Etude de l'élimination de MB par Kaol/nanoCel 25

4.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de MB par Kaol/nanoCel 25

Une analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour valider les données expérimentales obtenues à partir de BBD. Les résultats sont enregistrés dans le tableau IV.9. Le test ANOVA montre les termes suivants: Valeur F (20.93) et valeur p (<0,0001). La valeur de p est inférieure à 0,05 et la valeur élevée de F est considérée comme significative selon les conditions du modèle [7]. Selon le tableau IV.9, A, B, C, E, BC, BE, CD, A^2 et C^2 sont des termes importants pour éliminer le colorant MB par Kaol/nanoCel 25. L'équation de second ordre pour le modèle polynomial entre les variables étudiées et la réponse sur l'élimination du colorant MB par Kaol/nanoCel 25 a donc été obtenue et représentée par l'équation suivante: $\text{Elimination MB (\%)} = +60.4033 - 6.44313A + 22.8181B + 3.57563C + 3.86437E + 5.9625BC + 8.37BE - 6.46CD - 9.99A^2 + 6.64562C^2$

Tableau IV.9: Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration de MB par Kaol/nanoCel 25.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
Model	11919.6	20	595.96	20.93	< 0.0001
A-Loading	664.22	1	664.22	23.33	< 0.0001
B-Dose	8330.67	1	8330.67	292.62	< 0.0001
C-pH	204.56	1	204.56	7.19	0.0128
D-Temper	35.70	1	35.70	1.25	0.2734
E-Time	238.93	1	238.93	8.39	0.0077
AB	46.24	1	46.24	1.62	0.2142
AC	1.35	1	1.35	0.0473	0.8297
AD	3.82	1	3.82	0.1343	0.7171
AE	10.96	1	10.96	0.3848	0.5406
BC	142.21	1	142.21	5.00	0.0346
BD	10.56	1	10.56	0.3710	0.5479
BE	280.23	1	280.23	9.84	0.0043
CD	166.93	1	166.93	5.86	0.0230
CE	0.8281	1	0.8281	0.0291	0.8660
DE	4.06	1	4.06	0.1426	0.9087
A ²	871.75	1	871.75	30.62	< 0.0001
B ²	4.22	1	4.22	0.1483	0.7034
C ²	385.43	1	385.43	13.54	0.0011
D ²	1.63	1	1.63	0.0572	0.8130
E ²	31.58	1	31.58	1.11	0.3023
Residual	711.73	25	28.47		
Cor Total	12630.90	45			

4.1.1.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective

Le premier effet interactif significatif sur l'élimination du colorant MB par Kaol/nanoCel 25, avec une valeur de p de 0.0346, a été entre la dose d'adsorbant et le pH de la solution comme illustre la figure IV.17a. Les autres paramètres ont été maintenus constants. Cette interaction significative démontre le rôle essentiel du pH de la solution et de la dose dans l'élimination du colorant MB par Kaol/nanoCel 25. Comme le montre la figure IV.17a, l'élimination de MB (%) a augmenté en augmentant la dose d'adsorbant de 0,02 g à 0,06 g et le pH de 4 à 10. Cela peut être attribué à l'augmentation du nombre de sites d'adsorption actifs sans oublier le rôle de pH;

en effet le pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 25 est estimé à 4, ce résultat indique que la surface de l'adsorbant est chargée négativement pour un $pH > pH_{pzc}$, par conséquent, la surface de Kaol/nanoCel 25 aura la capacité de capturer des colorants organiques contenant des groupes cationiques.

Le deuxième effet interactif sur l'élimination de MB avec la valeur de p de 0.0043 est observé entre la dose d'adsorbant et le temps de contact, comme le montre la figure IV.17b. Cette interaction significative montre le rôle essentiel de la dose d'adsorbant et le temps de contact sur l'élimination de MB en gardant les autres paramètres constants. Il a été observé que la prolongation du temps de contact entre le système adsorbant / adsorbat de 5 min à 20 minutes et la dose d'adsorbant de 0,02 g à 0,06 g entraîne l'augmentation de l'élimination de la MB. En effet, un temps de contact plus long donne naissance aux molécules de colorant pour se transférer de la phase liquide de la solution de colorant à la phase solide de la surface de l'adsorbant Kaol/nanoCel 25, accompagnée de l'effet de l'augmentation du nombre de sites d'adsorption actifs.

Le troisième effet interactif sur l'élimination de MB avec la valeur de p de 0.0230 a été entre le pH de la solution et la température, comme le montre la figure IV.17c. Cette interaction significative montre le rôle essentiel de pH et la température sur l'élimination de MB tout en gardant les autres paramètres constants. En effet le pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 25 est estimé à 4, ce résultat indique que la surface de l'adsorbant est chargée négativement pour un $pH > pH_{pzc}$, alors, la surface de Kaol/nanoCel 25 aura la capacité de capturer des colorants organiques contenant des groupes cationiques comme le MB. D'ailleurs le rôle de la température est connu pour hisser la vitesse de collision des molécules de colorant avec la surface de l'adsorbant.

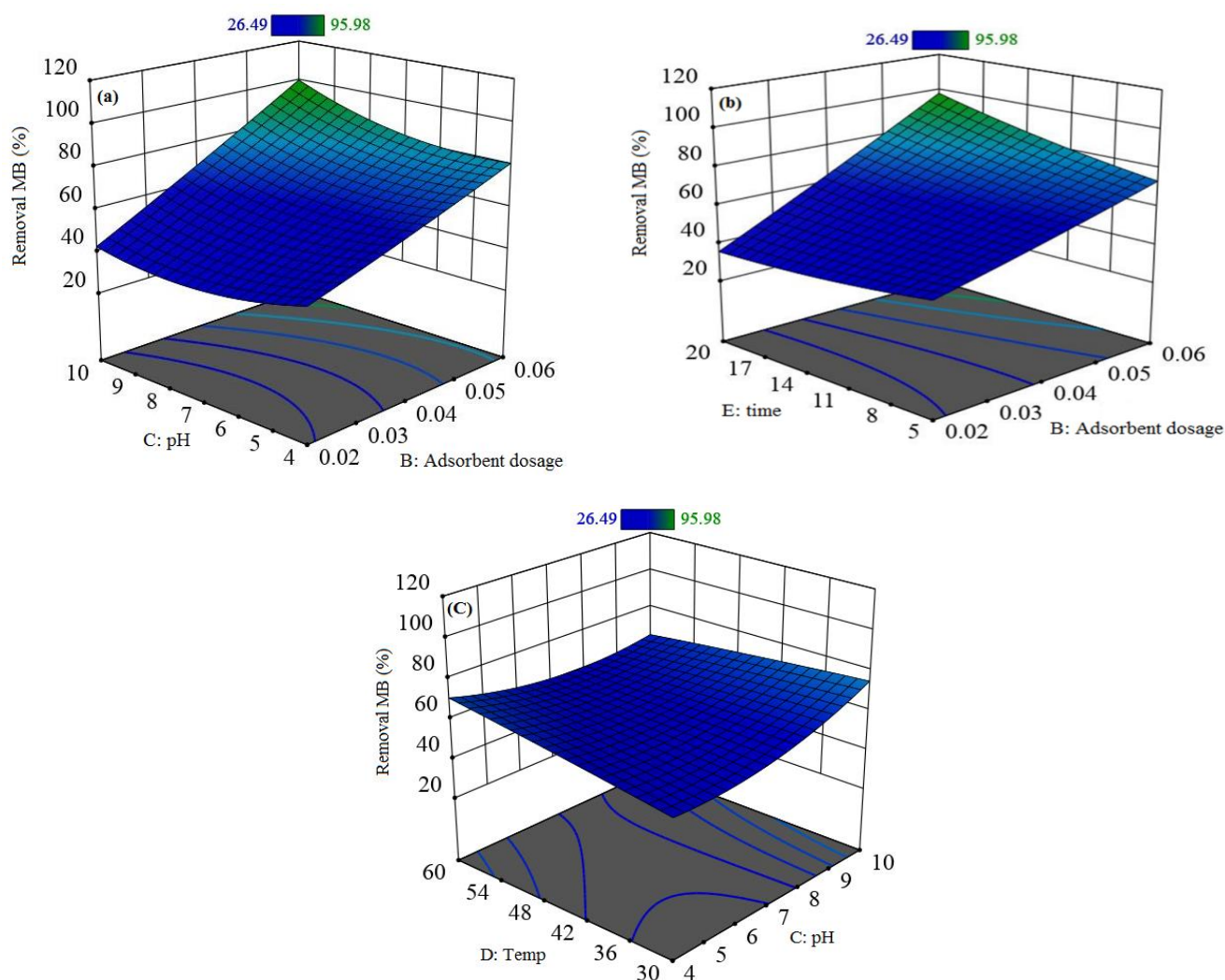


Figure IV.17. (a) tracés 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et le pH de la solution (C) sur l'élimination de MB, (b) tracés 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et du temps de contact (E), (c) tracés 3D de l'interaction synergique du pH de la solution (C) et la température (E).

4.2. Etude d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25

Le pouvoir de Kaol/nanoCel 25 à adsorber le MB a été étudié en mode d'adsorption par lots à différentes concentrations de MB initial (50-300 mg / L), le processus a été effectué tout en maintenant les autres paramètres de fonctionnement (dose Kaol/nanoCel 25 = 0,06 g, pH de la solution = 10, température = 45°C et vitesse de secouement = 100 tr / min). La figure IV.18 illustre la capacité d'adsorption (mg / g) de Kaol/nanoCel 25 par rapport au temps de contact (min). À partir de la figure IV.18, la capacité d'adsorption

de Kaol/nanoCel 25 vis-à-vis le colorant MB passe de 98.32 à 337.5mg / g avec des concentrations initiales croissantes de MB de 50 à 300 mg / l. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation du nombre de collisions entre Les molécules MB et celles de Kaol/nanoCel 25 à des concentrations élevées [8].

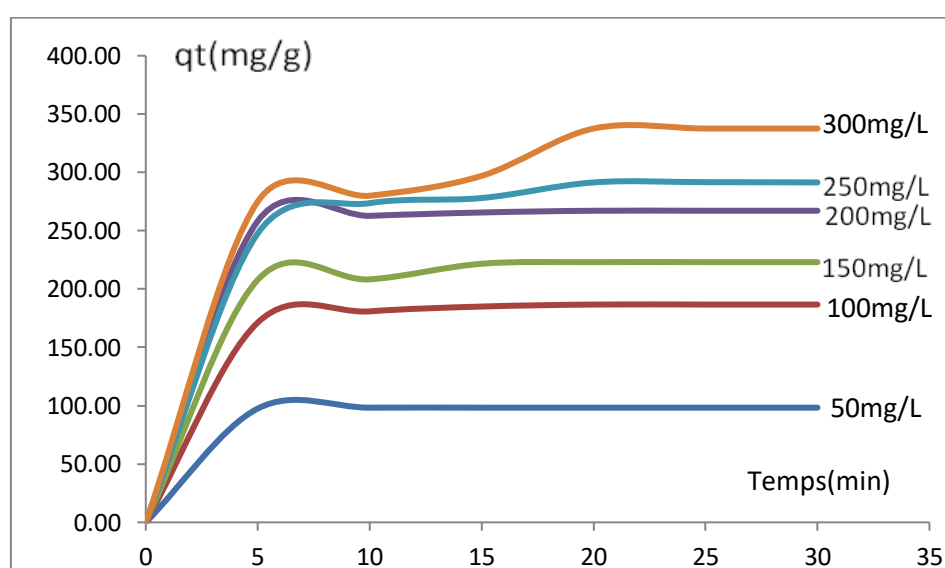


Figure IV.18: Influence des concentrations initiales de MB par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/nanoCel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,06 g, pH = 10, température = 45 ° C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

4.3.Cinétique d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25

Le tableau IV.10 illustre les données obtenues de deux modèles cinétiques. Il a été noté que la valeur du coefficient de corrélation R^2 est plus élevée pour le pseudo-second- ordre par rapport à celle du pseudo- premier -ordre. D'un autre côté, les valeurs q_e calculées du modèle cinétique du pseudo-second -ordre étaient plus proches aux valeurs q_e expérimentales par rapport au modèle de pseudo- premier-ordre. Ces données cinétiques montrent que l'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25 a été décrite par le modèle pseudo- second- ordre, ce qui prouve la tendance vers le processus de chimisorption [11] .

Tableau IV.10: Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant MB sur Kaol/nanoCel 25.-

MB Concentration (mg/L)	$q_{e \text{ exp.}}$ (mg/g)	pseudo-first-order			pseudo-second-order		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^2$ (g/mg min)	R^2
50	98.32	98.31	0.96	0.99	98.71	17.40	1.00
100	186.7	184.6	0.72	0.99	188.4	1.641	1.00
150	223.0	218.1	0.59	0.99	224.3	0.873	0.99
200	267.1	265.2	0.51	0.99	268.5	0.834	0.99
250	291.4	283.3	0.41	0.99	297.4	0.284	0.99
300	337.5	308.9	0.40	0.97	337.8	0.218	0.98

4.4. Isothermes d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25

Selon les résultats obtenus, on peut dire que l'isotherme de Freundlich est mieux adaptée au processus d'adsorption, car ce dernier a un facteur de corrélation ($R^2 = 0,97$) supérieur à celui de Temkin et Langmuir, nous pouvons donc juger que l'adsorption s'est produite sur des surfaces hétérogènes par recouvrement multicouches. L'adsorbant Kaol/nanoCel 25 a montré une capacité d'adsorption compétitive et une affinité envers MB par rapport aux autres adsorbants. De plus, l'adsorbant développé est nouveau, compétitif, efficace, pratique et peu coûteux. Par conséquent, le Kaol/nanoCel 25 préparé est fortement recommandé comme un adsorbant efficace en raison de sa préparation facile, ce que lui rend favorable au traitement des effluents contenant des colorants, tels que les effluents de l'industrie textile.

Tableau IV.11: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25 à 45 ° C.

Adsorption isoth	Parameter	Value
Langmuir	$q_{max}(\text{mg/g})$	291.5
	$K_a (\text{L/mg})$	0.67
	R^2	0.71
Freundlich	$K_f (\text{mg/g}) (\text{L/mg})^{1/n}$	149.1
	n	6.10
	R^2	0.97
Temkin	$K_T(\text{L/mg})$	14.82
	$b_T (\text{J/mol})$	82.2
	R^2	0.93

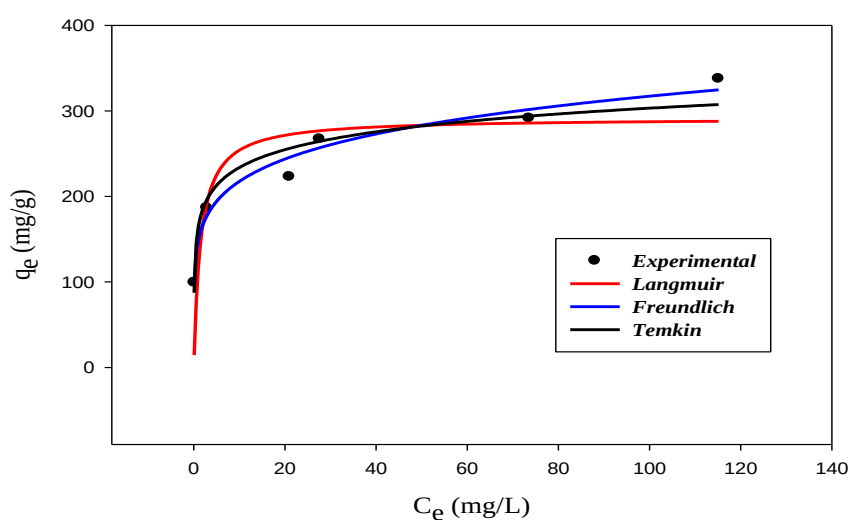


Figure IV.19: Isothermes d'adsorption du colorant MB par Kaol/nanoCel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,06 g, pH = 10, température = 45 ° C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume de solution = 100 ml).

4.5. Thermodynamique d'adsorption de MB par Kaol/nanoCel 25

Pour connaître la spontanéité du processus, nous devons déterminer les fonctions thermodynamiques à différentes températures. En traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$

(Fig. IV.20), les valeurs d'enthalpie ΔH° et d'entropie ΔS° du colorant MB ont été trouvées par la pente et l'interception linéaire du tracé. Les valeurs de ΔG° , ΔS° et ΔH° pour l'adsorption de MB sur Kaol/nanoCel 25 sont données dans le tableau IV.12.

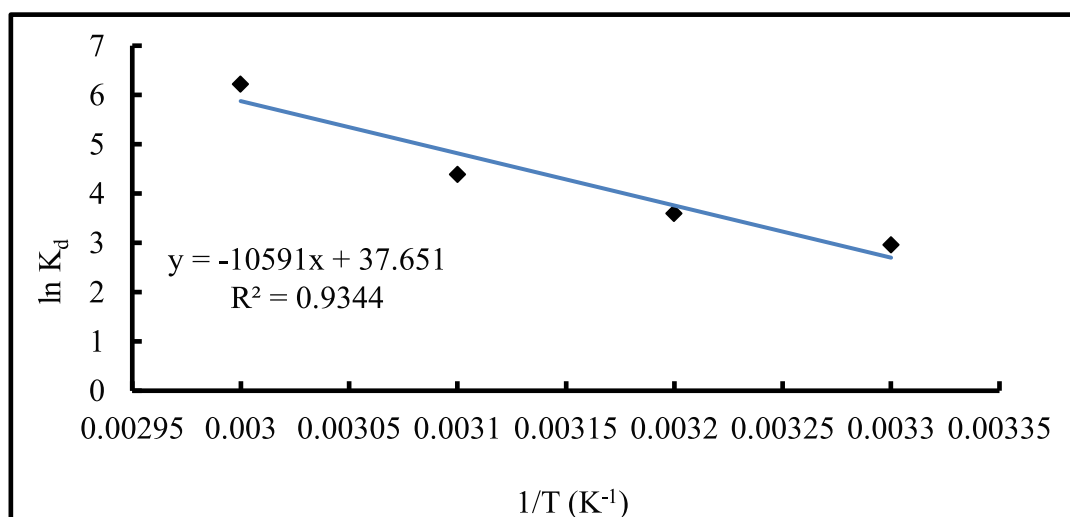


Figure IV.20: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant MB à différentes températures sur Kaol/nanoCel 25 (dose = 0,06 g, pH = 10, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

Tableau IV.12: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaol/nanoCel 25.

T (K)	$\ln k_d$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
303.15	2.95	-7.43	88.05	0.31
313.15	3.59	-9.34		
323.15	4.38	-11.7		
333.15	6.21	-17.2		

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption sur Kaol/nanoCel 25 est spontané à toutes les températures, et nous remarquons qu'il est plus favorable à des températures plus élevées. La valeur positive du ΔH° montre que le processus de sorption est endothermique. La valeur positive de ΔS° indique que le désordre a augmenté à l'interface solide / solution. Ce phénomène peut être dû à l'interaction du colorant avec les sites d'adsorption du matériau [14].

5. Etude de l'élimination de RC par Kaol/Cel 25

5.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de RC par Kaol/Cel 25

Une analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour valider les données expérimentales obtenues à partir de BBD. Les résultats sont regroupés dans le tableau IV.13. Le test ANOVA montre les termes suivants: Valeur F (2.85) et valeur p (0,0071). La valeur de p est inférieure à 0,05 est considérée comme significative selon les conditions du modèle [7]. Selon le tableau IV.13, B, AC, A² et C² sont des termes importants pour éliminer le colorant RC par Kaol/Cel 25. L'équation de second ordre pour le modèle polynomial entre les variables étudiés et la réponse sur l'élimination du colorant RC par Kaol/Cel 25 a été représentée par l'équation suivante:

$$\text{Elimination CR (\%)} = +49.5867 + 5.55125B - 7.07937C + 16.8975AC - 11.685A^2 - 5.1525C^2$$

Tableau IV.13: Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration RC par Kaol/Cel 25

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
Model	4707.20	20	235.36	2.85	0.0071
A-Loading	64.16	1	64.16	0.7779	0.3862
B-Dose	493.06	1	493.06	5.98	0.0219
C-pH	801.88	1	801.88	9.72	0.0642
D-Temper	35.76	1	35.76	0.4336	0.5163
E-Time	312.14	1	312.14	3.78	0.0631
AB	0.0600	1	0.0600	0.0007	0.9787
AC	1142.10	1	1142.10	13.85	0.0010
AD	33.29	1	33.29	0.4037	0.5310
AE	24.60	1	24.60	0.2983	0.5898
BC	15.76	1	15.76	0.1911	0.6658
BD	17.60	1	17.60	21.34	0.6481
BE	12.46	1	12.46	0.1511	0.7008
CD	26.42	1	26.42	0.3203	0.5765
CE	7.67	1	7.67	0.0930	0.7629
DE	109.52	1	109.52	1.33	0.2601
A ²	1191.62	1	1191.62	14.45	0.0008
B ²	136.74	1	136.74	1.66	0.2097
C ²	446.47	1	446.47	5.41	0.0284
D ²	6.21	1	6.21	0.0753	0.7861
E ²	22.88	1	22.88	0.2774	0.6030
Residual	2061.94	25	82.48		
Cor Total	6769.15	45			

5.1.1.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective

Les courbes de réponse de surface tridimensionnelles (3D) ont été construites en variant deux facteurs et en tenant constant les autres paramètres de fonctionnement. Le seul effet interactif significatif sur l'élimination du colorant RC, avec une valeur de p de 0,0010, a été entre la dose d'adsorbant et le pH de la solution comme illustre la figure IV.21, les autres paramètres ont été maintenus constants. Cette interaction significative démontre le rôle essentiel de pH de la solution et de la dose dans l'élimination du colorant RC. Comme le montre la figure IV.21, l'élimination de RC(%) a été significative en diminuant le pH de la solution. En effet le pH_{pzc} de Kaol/Cel 25 est estimé à 8. Ce résultat indique que la surface de l'adsorbant est chargée positivement pour un $pH < pH_{pzc}$, par conséquent, la surface de Kaol/Cel 25 aura la capacité de capturer des colorants organiques contenant des groupes anioniques comme le RC.

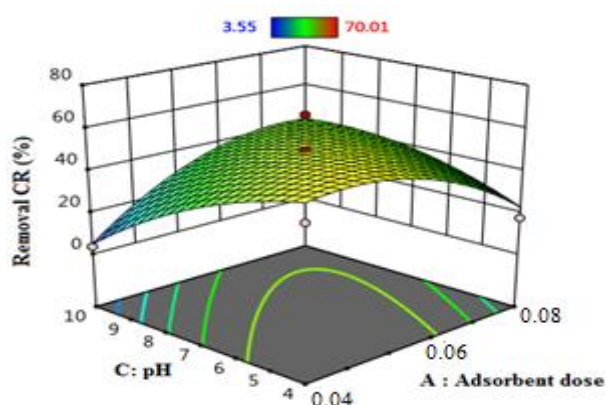


Figure IV.21: tracé 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et le pH de la solution (C) sur l'élimination de CR par Kaol/Cel 25.

5.2.Etude d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25

Le pouvoir de Kaol/Cel 25 à éliminer le RC a été étudié en mode d'adsorption par lots à différentes concentrations initiales de RC (50-250 mg / L), le processus a été fait tout en maintenant les autres paramètres de fonctionnement (dose Kaol/Cel 25 = 0,08 g, pH de la solution = 7, température = 45°C et vitesse de secouement = 100 tr / min). La figure IV.22 illustre la capacité d'adsorption (mg / g) de Kaol/Cel 25 par rapport au temps de contact (min). À partir de la figure IV.22, la capacité d'adsorption de Kaol/Cel 25 vis-à-vis le

colorant CR passe de 41.04 à 80.79mg / g avec des concentrations initiales croissantes de RC de 50 à 250 mg / l. Ce phénomène est en rapport avec l'augmentation du nombre de collisions entre Les molécules RC et celles de Kaol/Cel 25 à des concentrations élevées [8].

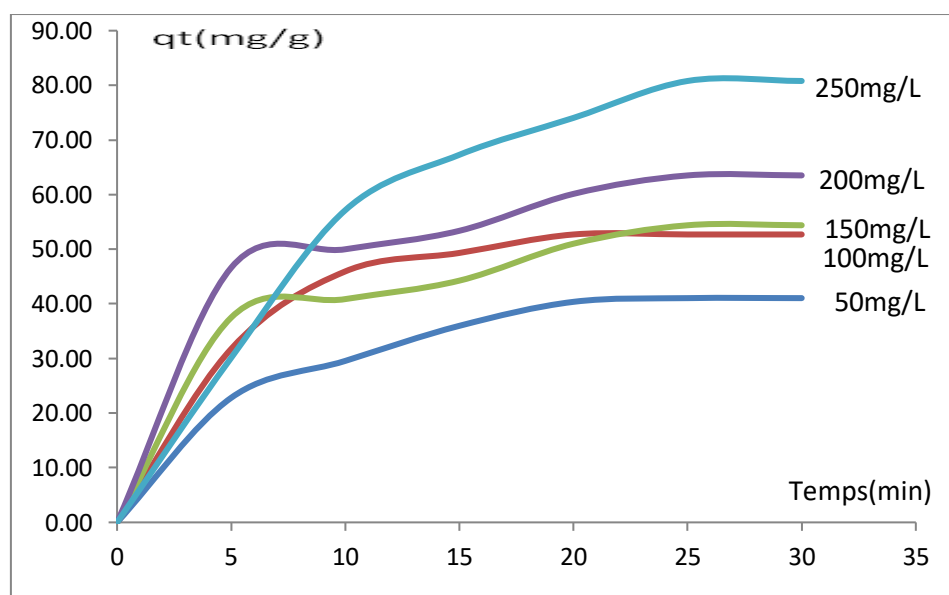


Figure IV.22: Influence des concentrations initiales de RC par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/Cel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,08 g, pH = 7, température = 45°C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

5.3.Cinétique d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25

D'après le tableau IV.14, nous constatons que la régression (R^2) pour le modèle pseudo- premier et second-ordre est proche de l'unité par contre les écarts entre les capacités maximales adsorbées théoriques et expérimentales (Δq) sont minimales pour le modèle de pseudo- premier-ordre par rapport au modèle pseudo-second -ordre. Ces données cinétiques montrent que l'adsorption de RC par Kaol/Cel 25 a été décrite par le modèle pseudo- premier -ordre, ce qui prouve la tendance vers le processus de caractère réversible.

Tableau IV.14: Paramètres cinétiques de PFO et PSO pour l'adsorption de colorant RC sur Kaol/Cel 25.-

Concentration (mg/L)	$q_{e \text{ exp.}}$ (mg/g)	PFO			PSO		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_2 * 10^2$ (g/mg min)	R^2
50	41.04	41.94	0.13	0.99	51.37	0.297	0.99
100	52.69	53.28	0.18	0.99	62.20	0.381	0.99
150	54.38	51.93	0.19	0.96	59.74	0.457	0.98
200	63.50	60.30	0.24	0.96	67.85	0.532	0.98
250	80.79	86.90	0.09	0.99	116.5	0.073	0.99

5.4. Isothermes d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25

Selon nos résultats expérimentales, on peut juger que l'isotherme de Freundlich convient mieux au processus d'adsorption, parceque ce dernier a un facteur de corrélation ($R^2 = 0,82$) supérieur à celui de Temkin et Langmuir, nous pouvons donc dire que l'adsorption s'est produite sur des surfaces hétérogènes par recouvrement multicouches. A noter que l'adsorbant Kaol/Cel 25 a montré une affinité d'adsorption faible envers RC par rapport au MB.

Tableau IV.15: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de RC par Kaol/Cel 25 à 45 ° C.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	q_{max} (mg/g)	74.27
	K_a (L/mg)	0.05
	R^2	0.74
Freundlich	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	16.51
	n	3.52
	R^2	0.82
Temkin	K_T (L/mg)	0.15
	b_T (J/mol)	182.2
	R^2	0.76

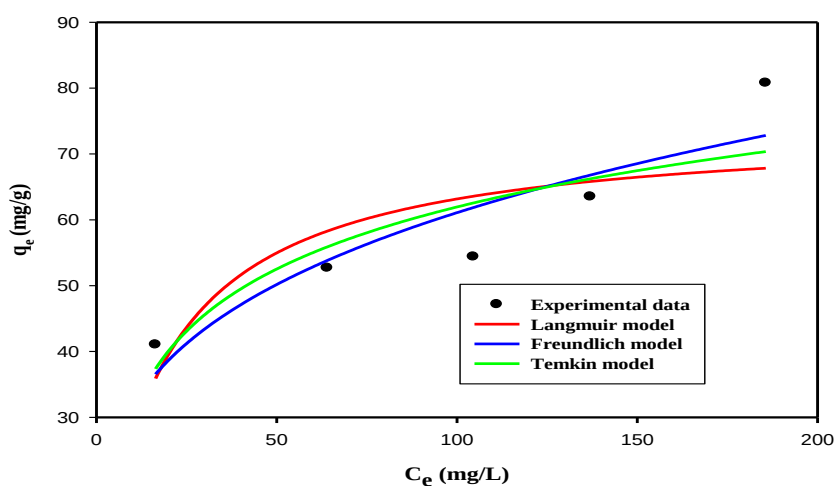


Figure IV.23: Isothermes d'adsorption du colorant RC par Kaol/Cel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,08 g, pH = 7, température = 45°C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume de solution = 100 ml).

5.5. Thermodynamique d'adsorption de RC par Kaol/Cel 25

Afin que nous puissions savoir la spontanéité du processus, nous devons déterminer les fonctions thermodynamiques à différentes températures. En traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Fig. IV.24), les valeurs d'enthalpie ΔH° et d'entropie ΔS° pour

l'adsorption du colorant RC sur Kaol/Cel 25 ont été trouvées par la pente et l'interception linéaire du tracé. Les valeurs de ΔG° , ΔS° et ΔH° sont données dans le tableau IV.16.

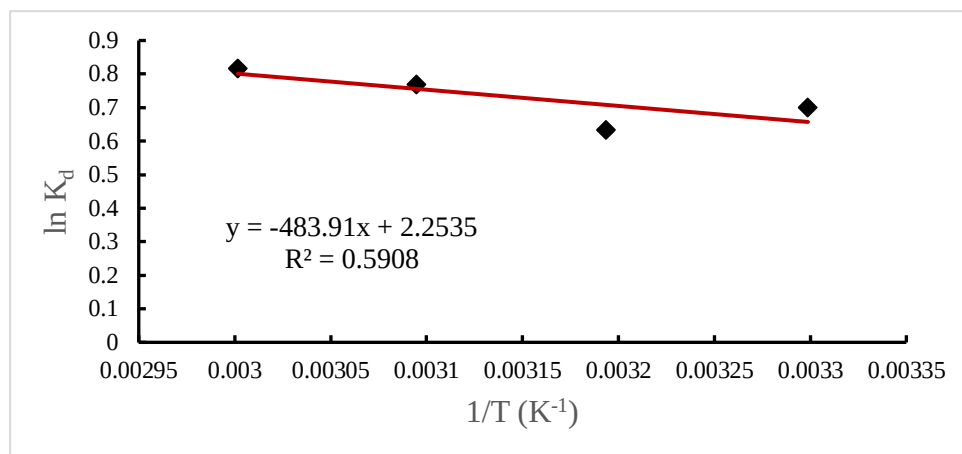


Figure IV.24: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant RC à différentes températures sur Kaol/Cel 25 (dose = 0,08 g, pH = 7, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

Tableau IV.16 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Rouge de Congo sur Kaol/Cel 25

T (K)	$\ln k_d$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol K)
303.15	0.63	-1.58	4.02	0.01
313.15	0.70	-1.82		
323.15	0.81	-2.04		
333.15		-2.24		

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption de RC sur Kaol/Cel 25 est spontané à toutes les températures, et nous remarquons qu'il est plus favorable à des températures plus élevées. La valeur positive du ΔH° montre que le processus de sorption est endothermique. La valeur positive de ΔS° indique que le désordre a augmenté à l'interface solide / solution. Ce phénomène peut être dû à l'interaction du colorant avec les sites d'adsorption du matériau étudié.

6. Etude de l'élimination de RC par Kaol/nanoCel 25

6.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de RC par Kaol/nanoCel 25

Une analyse de la variance (ANOVA) a été utilisée pour valider les données expérimentales obtenues à partir de BBD. Les résultats sont enregistrés dans le tableau IV.17. Le test ANOVA montre les termes suivants: Valeur F (20.93) et valeur p ($<0,0011$). La valeur de p est inférieure à 0,05 et la valeur élevée de F est considérée comme significative selon les conditions du modèle [7]. Selon le tableau IV.17, B, E, BC, et A^2 sont des termes importants pour éliminer le colorant RC par Kaol/nanoCel 25. L'équation de second ordre pour le modèle polynomial entre les variables étudiées et la réponse sur l'élimination du colorant RC par Kaol/nanoCel 25 a donc été obtenue et représentée par l'équation suivante: $\text{Elimination CR (\%)} = +44.3967 + 8.3625 B + 6.02625E + 11.305 BC - 14.6029A^2$

Tableau IV.17: Analyse de la variance (ANOVA) pour la décoloration RC par Kaol/nanoCel 25

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-value	p-value
Model	5360.05	20	268.00	20.93	0.0011
A-Loading	2.08	1	2.08	0.0290	0.8661
B-Dose	1118.90	1	1118.90	15.61	0.0006
C-pH	268.60	1	268.60	3.75	0.0642
D-Temper	17.54	1	17.54	0.2447	0.6251
E-Time	581.05	1	581.05	8.11	0.0087
AB	2.40	1	2.40	0.0335	0.8562
AC	88.92	1	88.92	1.24	0.2759
AD	8.38	1	8.38	0.1170	0.7352
AE	4.67	1	4.67	0.0651	0.8007
BC	511.21	1	511.21	7.13	0.0131
BD	9.86	1	9.86	13.76	0.7138
BE	179.29	1	179.29	2.50	0.1263
CD	3.29	1	3.29	0.0460	0.8320
CE	74.74	1	74.74	1.04	0.3169
DE	2.74	1	2.74	0.0382	0.8466
A^2	1861.05	1	1861.05	25.97	< 0.0001
B^2	0.8364	1	0.8364	0.0117	0.9148
C^2	36.36	1	36.36	0.5075	0.4828
D^2	7.3	1	7.3	0.1019	0.7522
E^2	40.58	1	40.58	0.5663	0.4588
Residual	1791.46	25	71.66		
Cor Total	7151.51	45			

6.1.1.Effet synergique des paramètres clés d'adsorption collective

En utilisant un logiciel de conception-expert, les courbes de réponse de surface tridimensionnelles (3D) ont été construites en variant deux facteurs et en tenant constant les autres paramètres de fonctionnement. Le seul effet interactif significatif sur l'élimination du colorant RC, avec une valeur de p de 0,0131, a été entre la dose d'adsorbant et le pH de la solution comme illustre la figure IV.25. Les autres paramètres ont été maintenus constants. Cette interaction significative démontre le rôle essentiel de pH de la solution et de la dose dans l'élimination du colorant RC. Comme le montre la figure IV.25, l'élimination de RC (%) a diminué en augmentant le pH de 4 à 10. En effet le pH_{pzc} de Kaol/nanoCel 25 est estimé à 4, ce résultat indique que la surface de l'adsorbant est chargée négativement pour un $pH > pH_{pzc}$, alors, la surface de Kaol/nanoCel 25 sera en répulsion avec des colorants organiques contenant des groupes anioniques comme le RC.

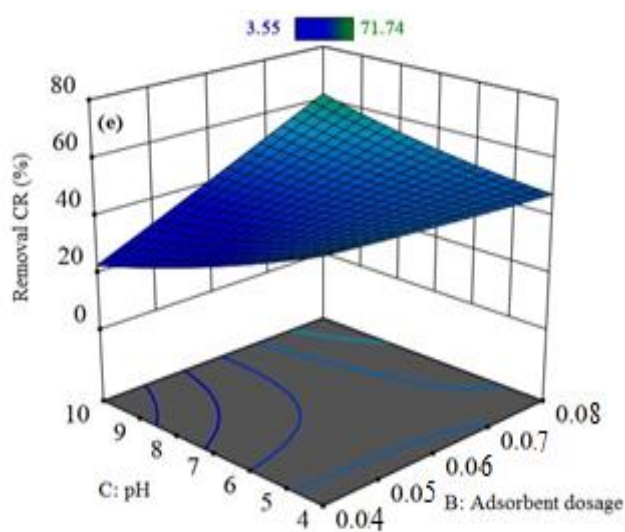


Figure IV.25: tracé 3D de l'interaction synergique de la dose d'adsorbant (B) et le pH de la solution (C) sur l'élimination de CR par Kaol/nanoCel 25.

6.2.Etude d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25

Le pouvoir de Kaol/nanoCel25 à adsorber le CR a été étudié en mode d'adsorption par lots à différentes concentrations de CR initial (50-200 mg / L), le processus a été effectué tout en maintenant les autres paramètres de fonctionnement (dose Kaol/nanoCel 25 = 0,08 g, pH de la solution = 7, température = 45 °C et

vitesse de secouement = 100 tr / min). La figure IV.26 illustre la capacité d'adsorption (mg / g) de Kaol/nanoCel 25 par rapport au temps de contact (min). À partir de cette figure , la capacité d'adsorption de Kaol/nanoCel 25 vis-à-vis le colorant CR passe de 46.61 à 101.3mg / g avec des concentrations initiales croissantes de CR de 50 à 200 mg / l. Ce phénomène peut être dû à l'augmentation du nombre de collisions entre Les molécules CR et celles de Kaol/nanoCel 25 à des concentrations élevées [8].

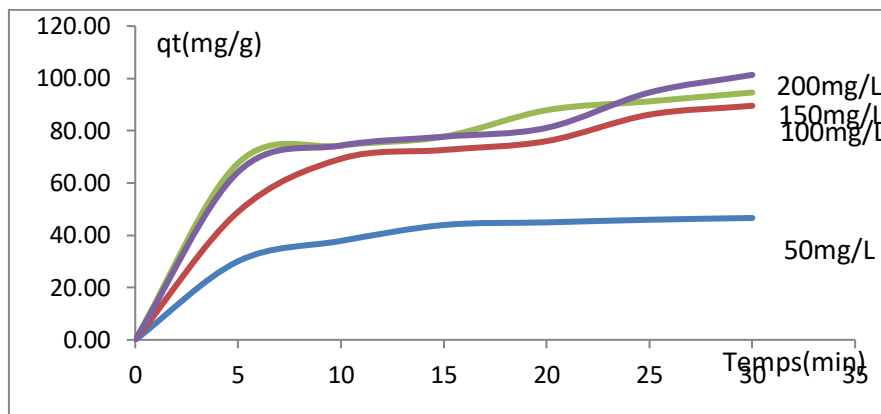


Figure IV.26: Influence des concentrations initiales de CR par rapport au temps de contact sur la capacité d'adsorption de Kaol/nanoCel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,08 g, pH = 7, température = 45°C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

6.3.Cinétique d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25

Le tableau IV.18 illustre les données obtenues de deux modèles cinétiques. On remarque bien que la valeur du coefficient de corrélation R^2 est plus grande pour le pseudo-second ordre par rapport à celle du pseudo- premier -ordre. En outre, les valeurs q_e calculées du modèle cinétique du pseudo-second -ordre étaient plus proches aux valeurs q_e expérimentales par rapport au modèle de premier ordre. Ces données cinétiques prouvent que l'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25 a été décrite par le modèle pseudo- second- ordre, ce qui indique la tendance vers le processus de chimisorption .

TableauIV.18: Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant RC sur Kaol/nanoCel 25.-

CR Concentration (mg/L)	$q_{e \text{ exp.}}$ (mg/g)	pseudo-first-order			pseudo-second-order		
		$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e \text{ cal}}$ (mg/g)	$k_2 \cdot 10^2$ (g/mg min)	R^2
50	46.61	46.1	0.19	0.99	46.2	4.927	0.99
100	89.52	85.4	0.15	0.98	92.0	0.356	0.99
150	94.59	88.3	0.24	0.97	99.5	0.166	0.98
200	101.3	91.0	0.19	0.94	103.9	0.239	0.97

6.4.Isothermes d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25

D'après nos résultats expérimentales, on peut juger que l'isotherme de Freundlich et celui de Temkin sont les plus fiables au processus d'adsorption, parce que ces derniers ont un facteur de corrélation ($R^2 = 0,93$) supérieur à celui de Langmuir, nous pouvons donc dire que l'adsorption s'est produite sur des surfaces hétérogènes par recouvrement multicouches. L'adsorbant Kaol/nanoCel 25 a montré une affinité d'adsorption faible envers RC par rapport au MB.

TableauIV.19: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25 à 45 ° C.

Adsorption isotherm	Parameter	Value
Langmuir	q_{max} (mg/g)	130.7
	K_a (L/mg)	0.04
	R^2	0.91
Freundlich	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	26.88
	N	0.28
	R^2	0.93
Temkin	K_T (L/mg)	1.19
	b_T (J/mol)	98.4
	R^2	0.93

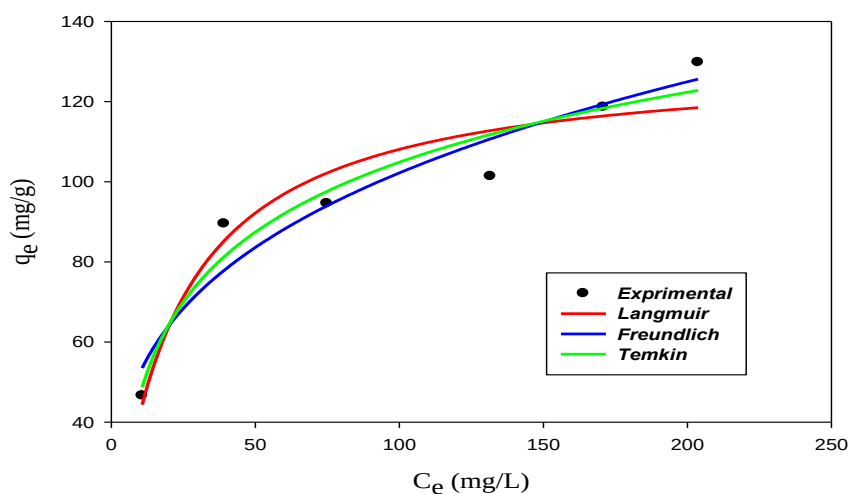


Figure IV.27: Isothermes d'adsorption du colorant RC par Kaol/nanoCel 25. Conditions expérimentales (dose = 0,08 g, pH = 7, température = 45 ° C, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume de solution = 100 ml).

6.5. Thermodynamique d'adsorption de RC par Kaol/nanoCel 25

Pour savoir la spontanéité du processus, nous devons préciser les fonctions thermodynamiques à différentes températures. En traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Fig. IV.28), les valeurs d'enthalpie ΔH° et d'entropie ΔS° pour l'adsorption du colorant RC sur Kaol/nanoCel 25 ont été déterminées par la pente et l'interception linéaire du tracé. Les valeurs de ΔG° , ΔS° et ΔH° sont données dans le tableau IV.20.

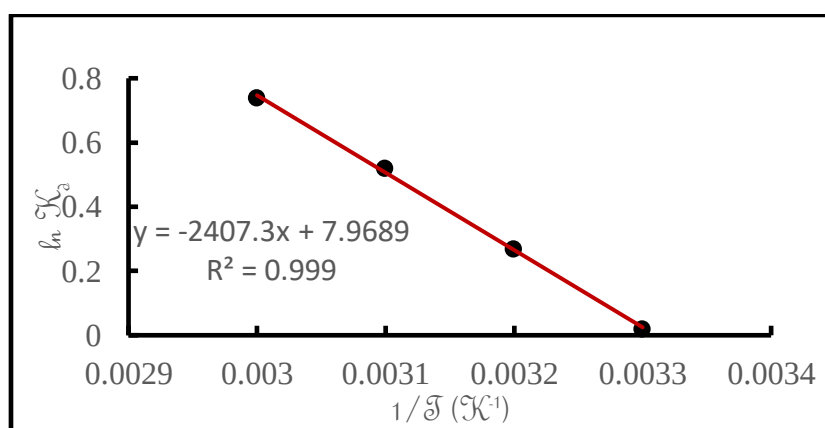


Figure IV.28. Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant RC à différentes températures sur Kaol/nanoCel 25 (dose = 0,08 g, pH = 7, vitesse d'agitation = 100 tr / min et volume = 100 ml).

Tableau IV.20 : Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption du Rouge de Congo sur Kaol/nanoCel 25.

T (K)	Ln k_d	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
303.15	0.01	-0.02	20.01	0.06
	0.26			
313.15	0.51	-0.67		
	0.73			
323.15		-1.37		
333.15		-2.02		

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption de RC sur Kaol/nanoCel 25 est spontané à toutes les températures, et nous remarquons qu'il est plus favorable à des températures plus élevées. La valeur positive du ΔH° montre que le processus de sorption est endothermique. La valeur positive de ΔS° indique que le désordre a augmenté à l'interface solide / solution. Ce phénomène peut être dû à l'interaction du colorant avec les sites d'adsorption du matériau en question.

Références

- [1] MEROUFEL, B.: Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin , racines de Calotropis procera et noyaux de dattes. *Lorraine* (2018).
- [2] Hajjizadeh, M., Ghammamy, S., Ganjidoust, H., & Farsad, F.: Amino Acid Modified Bentonite Clay as an Eco-Friendly Adsorbent for Landfill Leachate Treatment. *J. Environ. Stud.* (2020). <https://doi.org/10.15244/pjoes/114507>
- [3] L.J.Bellamy ., *The ir spectra of complex molecules.* Hall, London .1975.
- [4] Rehman, M. U., Manan, A., Uzair, M., Khan, A. S., Ullah, A., Ahmad, A. S., Wazir, A. H., Qazi, I., & Khan, M. A.: Physicochemical characterization of Pakistani clay for adsorption of methylene blue: Kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Materials Chemistry and Physics*(2021). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124722>
- [5] Abida, K., Ramsha, S., Jibrán, I., Nawshad, M., Sobhy, M., Munawar, I.: Development of new organic-inorganic,hybrid bionanocomposite from cellulose and clay for enhanced removal of DrimarineYellowHF-3GL dye. *International Journal of Biological Macromolecules* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.012>
- [6] F. Bergaya et M. Vayer,.CEC of clays: measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex. *Applied Clay Science* (1997) 12, 275-280.
- [7] N.S Soro. (2003). " Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite", Thèse de Doctorat,GEMH, ENSCI Limoges.
- [8] Nathalie Fagel. (2005). " Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat (URAP) ". Université de liege Belgique.
- [9] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H. P.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, 44 (22), 3358–3393.
- [10] Payen, A. Mémoire sur la composition du tissu propre des plantes et du ligneux. - *Compt. Rend.*, 1838, 7, 1052-1056.
- [11] Sassi, J. F.; Chanzy, H. Ultrastructural Aspects of the Acetylation of Cellulose. *Cellulose* **1995**, 2 (2), 111–127.

[12] D. Fengel et G. Wegener, *Wood: chemistry, ultrastructure, reactions*. Walter de Gruyter, 1983.

[13] H. Nozet, Textiles chimiques. Fibres modernes. Edition Eyrolles ,1976.

[14] H.D.Williams and I.Fleming. Spectroscopic methods in organic chemistry. Edition McGraw-Hill ,1966.

CONCLUSION

Le monde entier est très préoccupé par la pollution de l'eau qui est en fait un problème environnemental inquiétant qui ravage efficacement la croissance économique et la santé de millions de personnes.

Malgré la capacité de son fort adsorption, le charbon actif reste toujours coûteux et sa production conduit au dégagement des gaz, donc la recherche d'adsorbants de faibles coûts de produits naturels et agricoles fournira un ensemble de nouvelles possibilités.

Dans cette étude, deux nouveaux composites Kaol/Cel 25 et Kaol/nanoCel 25 ont été synthétisés par une méthode simple, et ont été testés pour l'élimination d'un colorant cationique MB et un autre anionique RC.

L'efficacité des composites préparés a été significativement influencée par la charge de cellulose, la dose d'adsorbant, le pH de la solution, la concentration initiale des colorants, le temps de contact et la température. La méthodologie de réponse de surface impliquant la conception de Box-Behnken design (RSM-BBD) a été utilisée efficacement pour étudier l'influence des cinq variables indépendantes et pour déterminer les conditions d'adsorption optimales. La meilleure capacité maximale d'adsorption était alors pour Kaol/nanoCel 25 envers le MB de 291.5 mg/g, avec un taux d'élimination de (95,98 %) qui a été enregistré dans les conditions optimales suivantes : Charge de nanocellulose à 25 %, dose d'adsorbant = 0,06 g, solution pH = 7, température = 45°C et temps de contact = 20 min. Le modèle isotherme le plus adapté est celui de Freundlich, alors que les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption était mieux décrite par le pseudo-second ordre. La capacité maximale d'adsorption pour Kaol/Cel 25 envers le MB était de 254.8 mg/g. Le modèle isotherme le plus fiable est celui de Langmuir, alors que les résultats de la cinétique d'adsorption montrent que l'adsorption était mieux décrite par le pseudo-second ordre. La capacité maximale d'adsorption pour Kaol/nanoCel 25 envers le RC était de 130.7 mg/g. Le modèle isotherme qui convient le mieux est celui de Freundlich et de Temkin, alors que la cinétique d'adsorption montre que l'adsorption était de pseudo-second ordre. La capacité maximale d'adsorption pour Kaol/Cel 25 vis-à-vis le RC était de 74.27 mg/g. Le modèle isotherme convenable est celui de Freundlich, alors que la cinétique d'adsorption montre que le processus était de pseudo-premier ordre. Pour tous les cas étudiés, les fonctions thermodynamiques calculées indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

Dans le mécanisme d'adsorption, plusieurs forces d'attraction assurent les liaisons entre les molécules des colorants et les surfaces des adsorbants étudiés, à savoir : les liaisons hydrogène, la liaison Yoshida H, les interactions $n-\pi$ et les attractions électrostatiques.

Enfin, et d'après les résultats obtenus lors de cette étude au niveau de laboratoire, on peut confirmer l'intérêt pratique et économique de l'utilisation de l'argile et de l'argile modifiée dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées .