



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique
Université Kasdi Merbah- Ouargla
Faculté des Mathématiques et Sciences de la Matière
Département de Chimie

Thèse présentée en vue de l'obtention du
Diplôme de Doctorat en chimie
Spécialité : Chimie analytique
Titre :

**Contribution à l'élimination de certains colorants en
solutions aqueuses par adsorption sur une argile
locale, naturelle et modifiée**

Présentée par : **BAHEMMI Sara**

Soutenue publiquement le : **27 / 02 / 2025**

Devant le jury composé de :

Pr. DOUADI Ali	Université d'Ouargla	Président
Dr. CHAUCHE Khaoula	Université d'Ouargla	Examineur
Dr. BEN AMOR Mohammed Larbi	Université d'El-Oued	Examineur
Pr. ATIA Djamel	Université d'El-Oued	Examineur
Pr. ZOBEIDI Ammar	Université d'El-Oued	Rapporteur
Pr. ATIA Salam	Université d'Ouargla	Co- Rapporteur

Année universitaire 2024-2025

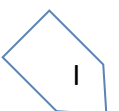
Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude au Tout-Puissant, qui m'a accordé la force et la motivation nécessaire pour mener à bien ce travail de recherche.

J'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, le **Pr. ZOBEIDI Ammar**, pour ses précieux conseils et son encadrement constant tout au long de ce parcours. Je suis également très reconnaissant envers le co-directeur de ma thèse, le **Pr. ATIA Salem**, pour son soutien indéfectible et ses encouragements.

Je remercie le **Pr. DOUADI Ali** pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant ce jury, ainsi que les **Pr. ATIA Djamal, Dr. BEN AMOR Mohammed Larbi et Dr. CHAUCHE Khaoula** pour avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs précieuses remarques.

Enfin, je souhaite remercier tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce modeste travail.



Dédicace

Louange à Allah, que nous ne pourrons jamais assez remercier, et que la prière et la paix soient sur celui après qui il n'y aura plus de prophète, notre maître et notre guide Mohammed, que la paix et la bénédiction d'Allah soient sur lui.

Toutes les lettres ne peuvent pas former les mots nécessaires...

*Tous les mots ne savent pas exprimer la gratitude, l'amour,
le respect,*

Car c'est tout simplement :

*Je remercie Allah le Tout-Puissant pour mon existence
pour la force de résister et d'atteindre la fin de ce travail.*

Par cette note, je dédie le fruit de mon humble effort :

- À celle qui m'a encouragée à persévérer toute ma vie, la plus chère des bien-aimées, ma mère bien-aimée. qu'Allah lui accorde sa miséricorde et l'accueille dans ses vastes jardins.
- À celui dont je porte le nom avec fierté, mon cher père. qu'Allah lui accorde une longue vie.
- Mon mari Rachid pour son aide et son soutien constants et indéfectibles., à ma fille aînée Rosselyne, et à mes jumeaux Mohammed Sassi et Mayssem Sidal.
- À ceux dont l'amour coule dans mes veines, mes frères et sœurs et leurs enfants. qu'Allah leur accorde une longue vie.
- À ma tante, qui est aussi la mère de mon mari. u'Allah lui accorde une longue vie.
- À tous ceux que mon cœur contient mais que ma langue n'a pas mentionnés, et que mes lignes et mes expressions n'ont pas pu inclure.

À vous tous, je dédie mon travail.

Résumé

L'une des principales causes de la pollution de l'eau dans le monde est considérée comme étant les déchets liquides de nature industrielle, en particulier les colorants, qui sont immédiatement déversés dans les rivières et autres sections environnementales. Par conséquent, de nombreux groupes environnementaux demandent des moyens de traiter ces contaminants, qui influencent directement la santé humaine et la qualité de la vie aquatique. Dans ce travail de recherche, l'adsorption de deux types différents de colorants organiques (cationique : bleu de méthylène, BM ; anionique : rouge Congo, RC) à partir d'une solution aqueuse sur des organo-nanoargiles. Ces adsorbants ont été préparés en utilisant différentes charges de CTAB dans une matrice d'argile illite kaolinite (IKaol). Plusieurs méthodes analytiques, Brunauer-Emmett-Teller (BET) (propriétés de surface), infrarouge transformée de Fourier (IR-TF) (fonctionnalité), microscope électronique à balayage (MEB), rayons X dispersifs en énergie (EDX) (morphologie), diffraction des Rayons X (DRX) (produits cristallisés), et test pH_{pzc} (charge de surface) ont été utilisées pour déterminer les propriétés physicochimiques de l'IKaol/CTAB. La méthodologie de surface de réponse avec plan Box-Behnken (RSM-BBD) a été appliquée pour déterminer les facteurs cruciaux affectant les performances d'adsorption. Ceux-ci comprenaient une charge CTAB à 0 % pour BM et 25 % pour RC, une dose d'adsorbant de 0,06 g pour BM et 0,08 g pour RC, un pH de solution fixé à 7, une température de 45 °C et des temps de contact de 17,5 min pour BM et 120 min pour RC. Les données d'adsorption ont montré une meilleure concordance avec les modèles cinétiques de pseudo-second ordre et de Freundlich pour BM et les modèles de Freundlich pour RC. Le modèle de Langmuir a estimé la capacité de la monocouche à 114,94 mg/g pour BM et 416,67 mg/g pour RC à une température de 45 °C. Les résultats remarquables de cette recherche ont le potentiel de conduire au développement d'autres applications importantes, notamment l'assainissement des eaux usées, l'élimination des ions de métaux lourds et la réduction de la demande chimique en oxygène.

Mots clés : Nanoargile, Argile illite kaolinite, Bromure de cetyltriméthylammonium, Adsorption, Bleu de Méthylène, Rouge Congo.

Abstract

One of the main causes of water pollution worldwide is thought to be liquid wastes of industrial nature, particularly the dyes, which are immediately dumped into rivers and other environmental sections. Consequently, many environmental groups demand ways to address these contaminants, which directly influence human health and the quality of aquatic life. In this research work, the adsorption of two different types of organic dyes (cationic: methylene blue, MB; anionic: Congo red, CR) from an aqueous solution onto organo-nanoclays. These adsorbents were prepared using different loading of CTAB into matrix of Illite Kaolinite clay (IKaol). Several analytical methods, Brunauer-Emmett-Teller (BET) (surface properties), Fourier Transform Infrared (FT-IR) (functionality), scanning electron microscope (SEM), Energy Dispersive X-Ray (EDX) (morphology), X-ray diffraction (XRD) (crystallized products), and pH_{pzc} test (surface charge) were used to determine IKaol/CTAB's physicochemical properties. The response surface methodology with Box-Behnken design (RSM-BBD) was applied to determine the crucial factors affecting adsorption performance. These included CTAB loading at 0% for MB and 25% for CR, an adsorbent dose of 0.06 g for MB and 0.08 g for CR, solution pH set at 7, a temperature of 45 °C, and contact times of 17.5 min for MB and 120 min for CR dye. The adsorption data exhibited better agreement with the pseudo-second-order kinetic and Langmuir models for MB and Freundlich models for CR. The Langmuir model estimated the monolayer capacity to be 114.94 mg/g for MB and 416.67 mg/g for CR at a temperature of 45 °C. The remarkable output of this research has the potential to lead to the development of additional significant applications, including the remediation of wastewater, the removal of heavy metal ions, and the reduction of chemical oxygen demand.

Keywords: Nanoclay, Illite Kaolin clay, Cetyltrimethylammonium bromide, Adsorption, Methylene blue, Congo red.

المخلص

يُعتقد أن أحد الأسباب الرئيسية لتلوث المياه في جميع أنحاء العالم هو النفايات السائلة ذات الطبيعة الصناعية، وخاصة الأصباغ، والتي يتم إلقاءها على الفور في الأنهار وغيرها من الأقسام البيئية. وبالتالي، تطالب العديد من المجموعات البيئية بطرق لمعالجة هذه الملوثات، التي تؤثر بشكل مباشر على صحة الإنسان ونوعية الحياة المائية. في هذا العمل البحثي، تم امتزاز نوعين مختلفين من الأصباغ العضوية (الكاتيونية: الأزرق الميثيلين، MB؛ الأنيونية: الأحمر الكونغو، CR) من محلول مائي على الطين العضوي النانوي. تم تحضير هذه المواد المازة باستخدام تحميل مختلف لـ CTAB في مصفوفة من طين إلبت الكاولينيت (IKaol). تم استخدام العديد من الطرق التحليلية، (BET) Brunauer-Emmett-Teller، (خصائص السطح)، تحويل فورييه بالأشعة تحت الحمراء (FT-IR) (الوظيفة)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)، الأشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX) (المورفولوجيا)، حيود الأشعة السينية (XRD) (المنتجات المتبلورة)، واختبار pH_{pzc} (شحنة السطح) لتحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لـ IKaol/CTAB. تم تطبيق منهجية مساحة سطح الاستجابة مع تصميم بوكس-بهينكن (RSM-BBD) لتحديد العوامل التي تؤثر على أداء الامتزاز. وشملت هذه تحميل CTAB عند 0% لـ MB و 25% لـ CR، وجرعة الماز 0.06 جم لـ MB و 0.08 جم لـ CR، ودرجة حموضة المحلول المحددة عند 7، ودرجة حرارة 45 درجة مئوية، وأوقات اتصال 17.5 دقيقة لـ MB و 120 دقيقة لـ CR. أظهرت بيانات الامتزاز اتفاقاً أفضل مع الحركية شبه الثانية ونماذج Langmuir لـ MB ونماذج Freundlich لـ CR. كما قدر نموذج Langmuir سعة الطبقة الأحادية بـ 114.94 مجم / جم لـ MB و 416.67 مجم / جم لـ CR عند درجة حرارة 45 درجة مئوية.

إن النتائج الرائعة التي حققها هذا البحث لديها القدرة على أن تؤدي إلى تطوير تطبيقات مهمة إضافية، بما في ذلك معالجة مياه الصرف الصحي، وإزالة أيونات المعادن الثقيلة، والحد من الطلب الكيميائي على الأكسجين.

الكلمات المفتاحية: الطين النانوي؛ الامتزاز، طين إلبت الكاولينيت، بروميد سيتيل ثلاثي ميثيل الأمونيوم، الأزرق الميثيلين؛ أحمر الكونغو.

Liste des abréviations

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
BET	Méthode Brunauer–emmett–teller
BBD	Boîte design Behnken
BB SE-RDL	Bemacron blue SE-RDL
BM	Bleu de méthylène
CCD	Conception composite centrale
CEC	Capacité d'échange de cations
CTAB	cetyltriméthylammonium Bromide Bromure de cetyltriméthylammonium
Df	Degré de liberté (Degree of freedom)
DRX	Diffraction des rayons X
EDX	Energie dispersive de rayons X
IKaol	Illite Kaolinite
IRTF	Infrarouge à transformation de fourier
MEB	Microscopie électronique à balayage
MO	Méthyle orange
O	Octaédrique
PPO	Pseudo- premier-Order (Modèle du Pseudo-premier- ordre)
pH	Potentiel d'hydrogène
pH _{pcz}	pH du point de charge zéro
PSO	Pseudo-Second Order (Modèle du Pseudo-second ordre)
q _e	Quantité de l'élément adsorbé à l'équilibre (mg/g)
q _{max}	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
RC	Rouge Congo
MSR	Méthodologie de surface de réponse
R %	Rendement d'élimination du polluant en %
SEM	Scanning electron microscope
SS	Surface spécifique
T	Tétraédrique

Liste des tableaux

Liste des tableaux

N°	Titre	Page
Chapitre I Revue de littératures		
Tableau I.1	Principaux groupes chromophore et auxochrome	8
Tableau I.2	Classification des colorants en fonction de leur composition	10
Tableau I.3	Classification des colorants en fonction de l'application	12
Tableau I.4	Méthodes actuelles d'élimination des colorants : avantages et inconvénients	16
Tableau I.5	Comparaison entre d'adsorption physique et chimique	20
Tableau I.6	Classification des minéraux argileux	35
Chapitre II Méthodologies Experimentales		
Tableau II.1	Caractéristiques physico-chimiques du BM et du CR	67
Tableau II.2	Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants et leurs codes dans BBD de MB	76
Tableau II.3	Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants et leurs codes dans BBD de RC	77
Tableau II.4	Cinq paramètres pour la matrice de conception de Box-Behnken (BBD) et les données expérimentales concernant l'élimination du colorant MB à l'aide d'IKaol/CTAB	79
Tableau II.5	Cinq paramètres pour la matrice de conception de Box-Behnken (BBD) et les données expérimentales concernant l'élimination du colorant RC à l'aide d'IKaol/CTAB	82
Chapitre III Résultats et discussions		
Tableau III.1	Pics caractéristiques aux fréquences vibratoires avec assignations possibles des spectres infrarouges des adsorbants testés (IKaol et IKaol/CTAB)	90
Tableau III.2	Surface spécifique (S_{BET}), Volume poreux (V_p), diamètre de pore (D_p) et CEC	94
Tableau III.3	Analyse de variance (ANOVA) du modèle quadratique de surface de réponse à l'élimination du colorant MB (Df : degré de liberté)	97
Tableau III.4	Paramètres cinétiques PPO et PSO pour l'adsorption de MB par IKaol	106
Tableau III.5	Paramètres du modèle d'isotherme pour l'adsorption de MB par le matériau composite IKaol à 45°C	107
Tableau III.6	Capacités d'adsorption de divers adsorbants	109

Liste des tableaux

Tableau III.7	Caractéristiques thermodynamiques pour l'adsorption de la MB sur le matériau composite IKaol	111
Tableau III.8	Analyse de variance (ANOVA) du modèle quadratique de surface de réponse à l'élimination du colorant RC	114
Tableau III.9	Paramètres cinétiques de PPO et PSO pour l'adsorption de colorant RC sur IKaol/CTAB-25	122
Tableau III.10	Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25	123
Tableau III.11	Comparaison des capacités d'adsorption du colorant rouge Congo par différents adsorbants argileux, naturels et modifiés	125
Tableau III.12	Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Rouge Congo sur IKaol/CTAB-25	126

Liste des figures

Liste des figures

N°	Titre	Page
Chapitre I Revue de littératures		
Figure I.1	Une chronologie de l'invention, de l'utilisation et des informations intéressantes concernant les colorants	9
Figure I.2	Techniques actuelles d'élimination des colorants	14
Figure I.3	Illustration schématique des mécanismes de désorption et d'adsorption	18
Figure I.4	(A) Adsorption monocouche et (B) adsorption multicouche	19
Figure I.5	Mécanisme d'adsorption	21
Figure I.6	Facteurs affectant le processus d'adsorption	22
Figure I.7	Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller)	24
Figure I.8	Processus de formation de l'argile	31
Figure I.9	Représentation des tétraèdres	33
Figure I.10	Représentation des octaèdres	33
Figure I.11	Types de minéraux argileux	35
Figure I.12	Tracé du modèle de surface de réponse	43
Figure I.13	Central Composite Design CCD augmenté de point hybrides	44
Figure I.14	Conception CCD fournie par (Design-Expert 13)	45
Figure I.15	La forme géométrique du design BBD	46
Figure I.16	Conception (BBD) pour trois variables par (Design-Expert 13)	47
Figure I.17	Plan (BBD) pour trois variables	47
Figure I.18	Plan Box-Behnken pour trois variables par (Design-Expert 13)	48
Chapitre II Méthodologies Expérimentales		
Figure II.1	Carte de la région d'échantillonnage	64
Figure II.2	Présentation schématique de la préparation et de l'analyse d'un échantillon d'argile	65
Figure II.3	Protocole de modification d'IKaol à l'aide de de CTAB	66
Figure II.4	Photos du spectrophotomètre UV/Visible	68
Figure II.5	Courbes d'étalonnage du BM et du RC	69
Figure II.6	Photo de l'appareil utilisée pour la mesure DRX des adsorbants utilisés	70
Figure II.7	Photo Spectrophotomètre- - Shimadzu-IRTF	71

Liste des figures

Figure II.8	Photo d'appareils phenom prox utilisés pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants	72
Figure II.9	Photo d'équipement ASAP 2020	73
Figure II.10	Photo d'appareil de mesure du pH mètre WTW Oxi 7310	74
Figure II.11	Image d'un agitateur rotatif utilisé pour les expériences d'adsorption de colorant et de modification de l'argile	78
Chapitre III Résultats et discussions		
Figure III.1	Spectres DRX de (a) IKaol, (b) IKaol/CTAB-25	89
Figure III.2	Spectres FTIR de (a) IKoal, (b) IKoal/CTAB-0-BM, (c)IKoal/CTAB-25 et (d) IKoal/CTAB-25-RC	91
Figure III.3	Analyse SEM-EDX de (a) IKoal, (b) IKoal après l'adsorption de BM, (c) IKoal/CTAB-25 et (d) IKoal/CTAB après l'adsorption de RC	92
Figure III.4	Isotherme d'adsorption/désorption de N ₂ des échantillons (a) IKaol, (b) IKaol/CTAB-25 et IKaol/CTAB-50	94
Figure III.5	Courbes de mesure du pH point de zéro charge (a) IKaol, (b) IKaol/CTAB-25	96
Figure III.6	Les courbes de (a) probabilité normale des résidus, (b) valeurs réelles par rapport aux valeurs prédites, et (c) résidu par rapport à l'exécution	99
Figure III.7	Effet des paramètres clés de l'adsorption :(a) chargement de la CTAB, (b) dose de IKaol/CTAB, (c) pH de solution, (d) température et (e) temps de l'élimination du colorant BM	101
Figure III.8	(a) Graphique 3D de l'interaction entre la charge en CTAB et de la température de la solution sur l'élimination du MB ; (b) Graphique 3D de la dose de solution et de la température de la solution ; (c) Graphique 3D du pH et de la température de la solution et (d) pH _{pcz} de IKaol	104
Figure III.9	Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant BM à différentes concentrations initiales	105
Figure III.10	Isothermes d'adsorption du colorant MB par IKaol	108
Figure III.11	Graphique de Van't Hoff pour l'adsorption de la MB sur l'IKaol	110
Figure III.12	Mécanisme d'adsorption du colorant MB à la surface de l'IKaol	112

Liste des figures

Figure III.13	Tracés de diagnostic RSM pour (a) Prédit vs réel (b) Tracé normal du résidu (c) Perturbation	116
Figure III.14	Effet des paramètres de clés de l'adsorption : (a) Chargement de la CTAB(%), (b) Dose de IKAol/CTAB-25, (c) pH de solution, (d) Température et (e) Temps de l'élimination du colorant RC	119
Figure III.15	(a) Graphique 3D de l'interaction entre la charge en CTAB et la dose de solution sur l'élimination du MB ; (b) Graphique 3D la charge en CTAB et du pH ; (c) Graphique 3D la charge en CTAB et de la température de la solution et (d) la charge en CTAB et du temps de contact	120
Figure III.16	Effet de la concentration initiale de RC sur la capacité d'adsorption de l'IKAol/CTAB-25 en fonction du temps de contact (dose de 0,08 g, pH =7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min et volume de la solution = 100 mL)	121
Figure III.17	Isothermes d'adsorption du colorant RC par IKAol (dose de 0,08g, pH 7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min et volume de la solution = 100 mL)	124
Figure III.18	Courbe de Van't Hoff de $\ln K_a$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant RC à différentes températures sur IKAol/CTAB-25	126
Figure III.19	Mécanisme d'interaction proposé du colorant RC avec IKAol/CTAB-25	128

Table des matières

<i>Remerciements</i>	I
<i>Dédicace</i>	II
<i>Résumé</i>	III
Liste des abréviations.....	VII
Liste des tableaux	IX
Liste des figures	XII
Introduction Générale	1
Références Bibliographique.....	3

Chapitre I

Revue de littérature

I.1. Introduction.....	7
I.2. Colorants.....	7
I.2.1. Définition des colorants	7
I.2.2. Bref historique de l'utilisation des colorants	9
I.2.3. Classification des colorants	10
I. 2.4. Techniques actuelles pour l'élimination des colorants	13
I.2.5. Inconvénients des techniques actuelles d'élimination des colorants	14
I.2.6. Effets toxiques des colorants.....	17
I.3. Adsorption.....	18
I.3.1. Adsorption – définition et types.....	18
I.3.2. Description du mécanisme d'adsorption.....	20
I.3.3. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption.....	21
I.3.4. Équilibre d'adsorption	22
I.3.5. Classification d'isotherme d'adsorption	23
I.3.6. Modélisations des isothermes d'adsorption	25
I.3.7. Mécanisme de la cinétique d'adsorption	28
I.3.8. Paramètres thermodynamiques	29
I.4. Les argiles et les minéraux argileux.....	30
I.4.1. Définition et origine des argiles.....	30
I.4.2. Structure des minéraux argileux	32
I.4.3. Classification des minéraux argileux.....	34
I.4.4. Modification des argiles.....	37

I.5. Méthodes d'optimisation.....	40
I.5.1. Méthodologie de surface de réponse.....	40
I.5.2. Applications de la MSR en chimie analytique :.....	41
I.5.3. Étapes de modélisation en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR).....	41
I.5.4. Types de conceptions en méthodologie de surface de réponse.....	44
a. Avantages du BBD.....	49
b. Inconvénients de la méthode BBD.....	49
Références Bibliographiques.....	51

Chapitre II

Méthodologie Expérimentale

II.1. Introduction.....	62
II.2. Solvants chimiques et matériaux utilisés.....	62
II.3. Matériaux adsorbants.....	63
II.3.1. Choix de l'argile d'échantillonnage.....	63
II.3.2. Préparation d'un échantillon d'argile.....	64
II.3.3. Préparation d'échantillons d'argile organique (IKaol/CTAB).....	65
II.4. Description des colorants étudiés et de leurs préparations.....	67
II.5. Description des techniques de caractérisation des adsorbants utilisés.....	69
II.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	69
II.5.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	71
II.5.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	72
II.5.4. Caractérisation texturales Brunauer, Emmett, Teller (BET).....	73
II.5.5. pH du point de charge zéro (pH _{PCZ}).....	74
II.5.6. Mesures de la capacité d'échange cationique (CEC).....	75
II.6. Conception des expériences.....	75
II.7. Études d'adsorption par lots.....	78
II.8. Étude isotherme et cinétique d'adsorption.....	84
Références Bibliographiques.....	85

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction.....	88
III.2. Caractérisation et analyse des matériaux.....	88
III.2.1. Analyse par DRX.....	88

III.2.2. Analyse des groupements fonctionnels par IRTF	90
III.2.3. Analyse morphologique	91
III.2.4. Analyse texturales des adsorbants testés et capacité d'échange cationique (CEC).....	93
III.2.5. Point de charge zéro (pH _{ZPC})	95
III.3. Etude de l'élimination de BM par IKaol	96
III.3.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de MB par IKaol.....	96
III.3.2. Effet des paramètres clés de l'adsorption du MB par IKaol	99
III.3.3. Interactions significatives dans le processus d'adsorption de MB par IKaol.....	102
III.3.4. Étude d'adsorption de MB par IKaol	104
III.3.5. Étude la cinétique d'adsorption de MB par IKaol.....	105
III.3.6. Isothermes d'adsorption de MB par IKaol	107
III.3.7. La thermodynamique de l'adsorption de MB par IKaol.....	109
III.3.8. Mécanisme d'adsorption de MB par IKaol.....	111
III.4. Etude l'élimination de RC par IKaol	113
III.4.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de RC par IKaol/CTAB-25	113
III.4.2. Effet des paramètres clés de l'adsorption du RC par IKaol/CTAB-25 ...	117
III.4.3. Interactions significatives dans le processus d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25	119
III.4.4. Étude d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25.....	121
III.4.5. Étude la cinétique d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25.....	122
III.4.6. Isothermes d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25.....	123
III.3.7. La thermodynamique de l'adsorption de RC par IKaol.....	125
III.4.8. Mécanisme d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25	127
Références Bibliographiques	129
Conclusion Générale	137

Introduction Générale

La demande en eau augmente de manière exponentielle à l'échelle mondiale tous les 21 ans en raison de l'augmentation rapide de la population et des activités industrielles. En outre, on observe une diminution des précipitations au cours de la décennie précédente [1]. Selon les estimations de l'ONU, d'ici 2025, 2,7 milliards de personnes seront touchées par la pénurie d'eau [2]. Par conséquent, la recherche de sources d'eau sûres pour surmonter la pénurie d'eau constitue un défi mondial pour de nombreux pays tels que l'Algérie. L'augmentation de la demande en eau propre a attiré l'attention des organisations gouvernementales pour développer des technologies rentables pour le traitement et la récupération de l'eau/usées [3].

Les effluents industriels, particulièrement ceux contenant des colorants et des métaux lourds [4,5], représentent une menace sérieuse pour l'environnement et la santé publique lorsqu'ils sont rejetés sans traitement adéquat [6,7]. La majorité des technologies actuellement disponibles se révèlent inadéquates pour éliminer les polluants toxiques liés à la couleur, tels que les colorants [8]. Les méthodes conventionnelles de traitement se révèlent souvent coûteuses ou inefficaces [9-11].

Ces technologies ont pour principal effet de convertir les polluants d'une phase à une autre sans les éliminer entièrement [12].

Parmi les alternatives prometteuses, l'adsorption se distingue par sa simplicité et son efficacité [13-15]. Cependant, le coût élevé des adsorbants traditionnels comme le charbon actif a motivé la recherche de matériaux plus économiques, tels que les argiles naturelles ou modifiées [16-18].

Bien que les argiles comme l'illite Kaolinite (IKaol) présentent des avantages en termes de coût et de disponibilité, leur capacité d'adsorption reste limitée [19,20]. Des modifications chimiques ou physiques, notamment la transformation en nanomatériaux hybrides, permettent d'améliorer significativement leurs performances [21-23]. Ces avancées ouvrent la voie à des solutions durables et économiquement viables pour le traitement des eaux usées industrielles [23, 24].

Introduction Générale

Les principaux objectifs de la présente étude sont les suivants :

- Préparer des adsorbants de type organo-nanoargiles en utilisant du Cétyl triméthyl ammonium de Brome (CTAB) ;
- Caractériser les adsorbants, nous avons utilisé la diffraction des Rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (EDX) et mesure de surface spécifique par BET.
- Analyser les données expérimentales, des modèles d'isothermes et des études cinétiques ont été utilisés pour évaluer le processus ;
- Evaluer les performances des composites préparés pour l'élimination des colorants cationiques BM et anioniques RC de solutions aqueuses en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM).

Cette thèse est structurée en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une revue de la littérature bibliographique en lien avec le travail actuel, notamment les sources de rejets d'eaux usées dans le milieu aquatique. En outre, une analyse des techniques employée pour la purification des eaux et l'élimination des colorants est présentée. un état de connaissance sur BBD et statistiques a été réalisée à l'aide du RSM.

- le deuxième chapitre décrit les matériaux et les produits chimiques utilisés, ainsi que la synthèse de composites modifiant par de CTAB. Par conséquent, les instruments ont été utilisés pour élaborer un organigramme de la méthodologie.

- Le troisième chapitre présente les résultats de la recherche. Tout d'abord, l'étude préliminaire est abordée, suivie de la caractérisation, de l'optimisation et de la modélisation de l'adsorbant sélectionné. Le mécanisme de réaction est également abordé dans ce chapitre.

Enfin, nous clôturons cette étude par une conclusion générale résumant les résultats obtenus et les perspectives envisagées dans le cadre des travaux présentés.

Références Bibliographiques

- [1] L. R. Humphreys, Crawford Munro: A vision for Australia's water, Engineers Media, 2009.
- [2] A. Van Nieuwenhuijzen and J. Van der Graaf, Handbook on particle separation processes: Iwa Publishing, 2011.
- [3] S. Bouchentouf and K. Benabdeli, "Water resources and food security in Algeria: Diagnosis and new strategy proposition," African journal of agricultural research, vol. 17, pp. 414-424, 2021.
- [4] C. Prasse, D. Stalter, U. Schulte-Oehlmann, J. Oehlmann, and T. A. Ternes, "Spoilt for choice: a critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies," Water research, vol. 87, pp. 237-270, 2015.
- [5] S. Al-Asheh, F. Banat, and L. Abu-Aitah, "Adsorption of phenol using different types of activated bentonites," Separation and purification technology, vol. 33, pp. 1-10, 2003.
- [6] S. Burkinshaw, "Application of dyes," in The chemistry and application of dyes, ed: Springer, 1990, pp. 237-379.
- [7] N. Hemashenpagam and S. Selvajeyanthi, "Textile dyes and their effect on human beings," in Nanohybrid Materials for Treatment of Textiles Dyes, ed: Springer, 2023, pp. 41-60.
- [8] Y. Benkli, M. Can, M. Turan, and M. Celik, "Modification of organo-zeolite surface for the removal of reactive azo dyes in fixed-bed reactors," Water research, vol. 39, pp. 487-493, 2005.
- [9] A. Zobeidi and A. A. Bebba, "Seasonal variations of physical, chemical parameters in a wastewater treatment plant by aerated lagoons at Southern-East of Algeria," 2015.
- [10] R. Mecheri, A. Zobeidi, S. Atia, S. Neghmouche Nacer, A. A. Salih, M. Benaissa, et al., "Modeling and optimizing the crystal violet dye adsorption on kaolinite mixed with cellulose waste red bean peels: insights into the kinetic, isothermal, thermodynamic, and mechanistic study," Materials, vol. 16, p. 4082, 2023.
- [11] S. Mabrouk, A. A. Bebba, A. Kamarchou, and A. Zobeidi, "Adsorption capacity of pollutants by using local clay mineral from urban wastewater Touggourt (South-East Algeria)," Asian Journal of Research in Chemistry, vol. 13, pp. 85-90, 2020.

- [12] B. Rezai and E. Allahkarami, "Wastewater treatment processes – techniques, technologies, challenges faced, and alternative solutions," in *Soft computing techniques in solid waste and wastewater management*, ed: Elsevier, 2021, pp. 35-53.
- [13] N. Babaami, A. Zobeidi, L. Zenkheri, S. Boudjema, G. Ben Azia, and A. Benhania, "Wastewater Treatment by Improving the Local Clay Capacity with Chemical and Thermal Activation," *Asian Journal of Water, Environment and Pollution*, vol. 20, pp. 53-59, 2023.
- [14] G. Crini, "Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: a review," *Bioresource technology*, vol. 97, pp. 1061-1085, 2006.
- [15] F. S. Ahmed, A. A. A. Razak, and M. A. Muslim, "The use of inexpensive sorbents to remove dyes from wastewater-a review," *Eng. Technol. J*, vol. 40, pp. 498-515, 2022.
- [16] A. Bhatnagar and A. Jain, "A comparative adsorption study with different industrial wastes as adsorbents for the removal of cationic dyes from water," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 281, pp. 49-55, 2005.
- [17] R. Keshmiri-Naqab and M. Taghavijeloudar, "Could organoclay be used as a promising natural adsorbent for efficient and cost-effective dye wastewater treatment?," *Journal of Environmental Management*, vol. 342, p. 118322, 2023.
- [18] P. Monvisade and P. Siriphannon, "Chitosan intercalated montmorillonite: Preparation, characterization and cationic dye adsorption," *Applied Clay Science*, vol. 42, pp. 427-431, 2009.
- [19] Q. Jiuhui, "Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review," *Journal of environmental sciences*, vol. 20, pp. 1-13, 2008.
- [20] M. F. Brigatti, E. Galan, and B. Theng, "Structures and mineralogy of clay minerals," *Developments in clay science*, vol. 1, pp. 19-86, 2006.
- [21] M. Shirzad-Siboni, A. Khataee, A. Hassani, and S. Karaca, "Preparation, characterization and application of a CTAB-modified nanoclay for the adsorption of an herbicide from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium studies," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 18, pp. 204-214, 2015.
- [22] M. Šćiban, M. Klašnja, and B. Škrbić, "Adsorption of copper ions from water by modified agricultural by-products," *Desalination*, vol. 229, pp. 170-180, 2008.
- [23] S. L. Neitsch, K. J. McInnes, S. A. Senseman, G. N. White, and E. E. Simanek, "Melamine-based organoclay to sequester atrazine," *Chemosphere*, vol. 64, pp. 704-710, 2006.

- [24] Z. H. KHUDHAIR, "Synthesis of an (organic reagent)[4-(6-Nitro-2-benzothiazolylazo) phloroglucinol] and using: for spectrophotometric determination of) Lead (II," International Journal of Pharmaceutical Research (09752366), vol. 12, 2020.

Chapitre I

Revue de littérature

I.1. Introduction

Ce chapitre contient trois parties principales. La première partie est une brève histoire des colorants, Types et noms. La deuxième partie explique également que la meilleure technique à faible coût pour éliminer les colorants est l'adsorption, et la troisième partie est l'utilisation de plusieurs matériaux adsorbants pour le traitement de l'eau, dont le plus important est l'argile naturelle, mise en œuvre à faible coût, a des propriétés absorbantes et est donc largement disponible, La dernière section se concentre sur les méthodologies d'optimisation, notamment la méthodologie des surfaces de réponse (MSR), en détaillant :

- Les différentes méthodes d'amélioration.
- Leurs applications spécifiques.
- Les différentes variantes méthodologiques.

I.2. Colorants

Les colorants sont des substances utilisées pour colorer les objets et leur donner une teinte. Les colorants sont utilisés dans une variété d'industries, allant de l'alimentation à l'habillement, en passant par la peinture et l'impression. Les colorants existent sous différentes couleurs et formes, et ils peuvent être trouvés dans la nature ou fabriqués artificiellement.

I.2.1. Définition des colorants

Le mot moyen anglais "dye" vient de "deie" également de l'anglais plus ancien "dag", "dah". Le mot « teinture » a été utilisé pour la première fois avant le XIIe siècle, selon les archives. Les colorants peuvent se dissoudre dans l'eau ou l'huile. Composés de couleur organiques solubles dans l'eau et attachés aux surfaces ou aux textiles pour donner de la couleur aux textiles. La plupart des colorants sont constitués de composés chimiques complexes destinés à former une liaison solide avec les

molécules de polymères qui composent les fibres des fibres textiles et doivent être résistants à diverses influences extérieures [1, 2].

Dans son ouvrage « Synthetic dyes », R. Gurdeep Chatwal [3] décrit les colorants comme des produits chimiques organiques ou des mélanges colorés et utilisés pour colorer les papiers, le cuir, les plastiques et les tissus. La lavabilité et la stabilité à la lumière sont des exigences pour les substrats colorants. Tous les matériaux colorés ne sont pas des colorants ; Afin de donner à un matériau une couleur durable, un colorant doit être fixé sur le matériau [4].

Conformément à la convention largement reconnue Color Index International, le colorant est un composé organique avec une forte teinte ou fluorescence qui ajoute de la couleur à un substrat en absorbant sélectivement la lumière. Ces matériaux subissent un processus qui les désintègre ou les dissout, la structure cristalline par interaction ionique ou chimique, action mécanique, adsorption ou autre [4].

La plupart des colorants sont constitués de composés organiques complexes. Et sont composés de deux parties :

- ❖ Chromophores (le composant d'une molécule qui lui donne la couleur), tels que les groupes carbonyle, azoïque, carbone-azote, carbone, nitro, nitroso, soufre et carbone-soufre supplémentaire.
- ❖ Auxochromes (Un ensemble de fonctions qui modifient l'absorption de la lumière), peuvent être l'acide sulfonique, les aldéhydes, les groupes hydroxyle, carboxyle, l'amine [2, 5]

Tableau I.1: Principaux groupes chromophore et auxochrome (adapté par [2, 5])

Groupes chromophore	Groupes auxochrome
Azo (-N=N)	Amine primaire (Amino-NH ₂)
Nitroso (-N=O ou -N-OH)	Amine secondaire (Méthylamino -NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Amine tertiaire (Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂))
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)

Nitro (-NO₂ ou =NO-OH)

Alkoxy (-OR)

Thiocarbonyle (>C=S)

Groupes donneurs d'électrons NH₃, -

COOH

I.2.2. Bref historique de l'utilisation des colorants

L'histoire des colorants a évolué des sources naturelles aux synthétiques au 19^e siècle, avec la découverte de la mauvéine par William Henry Perkin en 1856 [6]. L'industrie des colorants s'est rapidement développée, nécessitant une classification standardisée, aboutissant à la publication du Color Index en 1924. La production mondiale de colorants a atteint plus de 1,5 million de tonnes en 2014, dont 50% utilisés par l'industrie textile [7, 8]. En 2021, le marché mondial des colorants était évalué à 33,2 milliards de dollars, avec plus de 27 000 produits répertoriés [4]. Les projections indiquent une croissance continue, avec des revenus estimés à 65,1 millions de dollars pour la Roumanie d'ici 2023 [4].

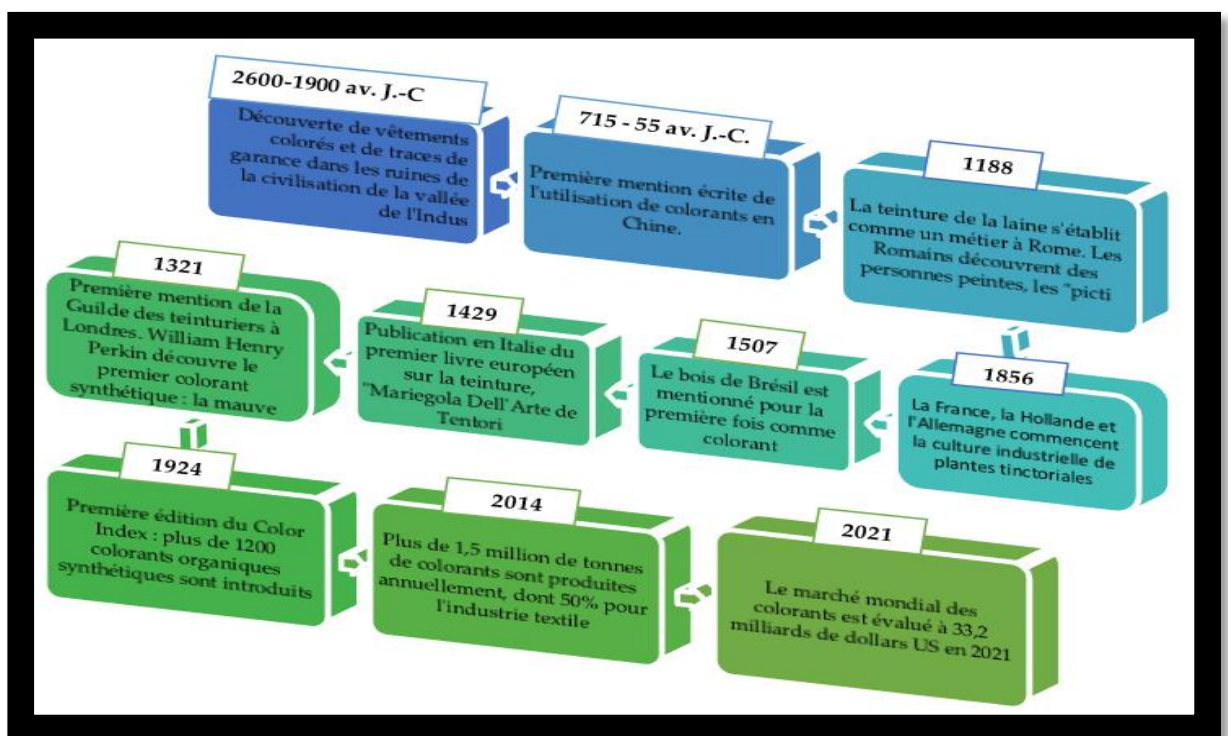


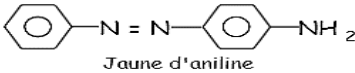
Figure I.1: Une chronologie de l'invention, de l'utilisation et des informations intéressantes concernant les colorants (adapté par [4])

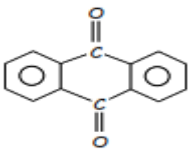
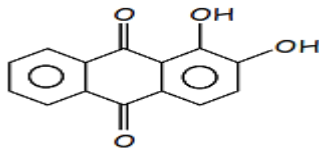
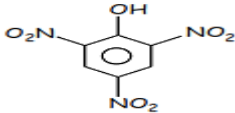
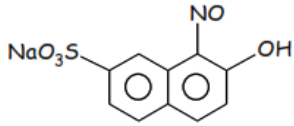
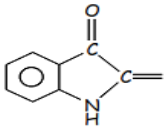
I.2.3. Classification des colorants

Au cours de l'histoire, la variété des colorants a augmenté, il est nécessaire de les catégoriser. De nombreuses classes existent, selon leur composition, leur origine, leur teinte, leur solubilité et leurs techniques d'application. La classification la plus largement utilisée est déterminée par leur application et leur composition chimique [9].

Les colorants peuvent être globalement classés de deux manières, en fonction de leur composition chimique ou de leur application. Le tableau I.2 présente la classification des colorants en fonction de leur composition chimique.

Tableau I.2: Classification des colorants en fonction de leur composition chimique (adapté par [8, 10, 11])

Type de colorant	Unité structurale	Exemple
Les colorants azoïques	- N = N -	<p>La liaison azoïque (-N=N) qui relie deux groupes alkyle ou aryle distincts ou identiques est ce qui caractérise les couleurs "azoïques". La plus grande classe de colorant synthétique. D'autres exemples incluent le rouge Congo, l'orange de méthyle, le rouge de méthyle.</p>  <p style="text-align: center;">Jaune d'aniline</p>

<p>Les colorants anthraquinoniques</p>	 <p>Groupe anthraquinoïde</p>	 <p>Alizarin</p>
<p>Les colorants nitrés</p>	<p>-NO₂</p>	<p>Colorants synthétiques les plus anciens connus mais sans importance commerciale</p>  <p>Acide picrique</p>
<p>Les colorants nitrosés</p>	<p>-NO</p>	<p>Generally, possess hydroxyl group (OH) at ortho position to the nitroso (-NO)</p>  <p>group</p> <p>Vert naphthol B</p>
<p>Les colorants indigoïdes</p>		<p>Colorant le plus ancien connu, auparavant isolé de plantes du groupe indigofera mais maintenant préparé synthétiquement. (comme Caramine indigo)</p>

Les colorants ont un large éventail d'applications et sont utilisés comme colorant pour de nombreuses substances différentes. Les colorants sont largement utilisés pour donner de la couleur aux tissus et aux plastiques [10]. Ils sont également utilisés dans l'industrie alimentaire, l'imprimerie et l'industrie du cuir [12]. Récemment, les colorants ont gagné en popularité dans un autre domaine, celui de la coloration des cheveux [13]. Le tableau I.3 présente la classification des colorants en fonction de leur application.

Tableau I.3: Classification des colorants en fonction de l'application (adapté par [8, 10, 14])

Type de colorant	Exemple	Application
Colorants acides	Orange de méthyle, Rouge de méthyle, Orange I, Orange II et Rouge Congo	Laine, Soie, Fibres de polyuréthane, nylon
Colorants basiques	Jaune d'aniline, Jaune de beurre, Bleu de méthylène et Vert de malachite	Nylon renforcé, polyesters
Colorants directs	Jaune de Martius et Rouge Congo	Coton, Rayonne, Laine, Soie et Nylon
Colorants dispersés	Celliton rose rapide B, Celliton bleu rapide B	Fibres synthétiques de polyamide, polyesters, nylon et polyacrylonitriles
Colorants réactifs	Colorant Procion (2, 4, 6-trichloro 1, 3, 5-triazine)	Coton, Laine et Soie
Colorants azoïques insolubles	Rouge para	Coton (Cellulose), Soie, Nylon, Polyester, et Cuir, agent colorant dans l'alimentation
Colorants de cuve	Indigo, Pourpre de Tyr,	Laine, agent colorant dans

	Benzanthrone	l'alimentation
Colorants à mordant	Alizarine	Coton et laines

I. 2.4. Techniques actuelles pour l'élimination des colorants

Au cours des deux dernières décennies, plusieurs méthodes d'élimination des colorants ont été proposées et développées par de nombreux scientifiques et ingénieurs de recherche [11, 13, 15]. Certaines de ces techniques ont trouvé des applications pratiques et sont utilisées par les industries. Cependant, l'utilisation de ces technologies pour les processus industriels est encore limitée en raison de leur coût élevé, de leur faible efficacité et de leur capacité à éliminer les colorants[14]. Les méthodes d'élimination des colorants qui ont été utilisées avec succès dans l'industrie de la teinture pour le traitement des eaux usées sont classées comme suit : traitement biologique, méthodes électrochimiques, méthodes chimiques et physico-chimiques. La figure I.2 décrypte les technologies les plus largement utilisées pour la teinture des effluents.

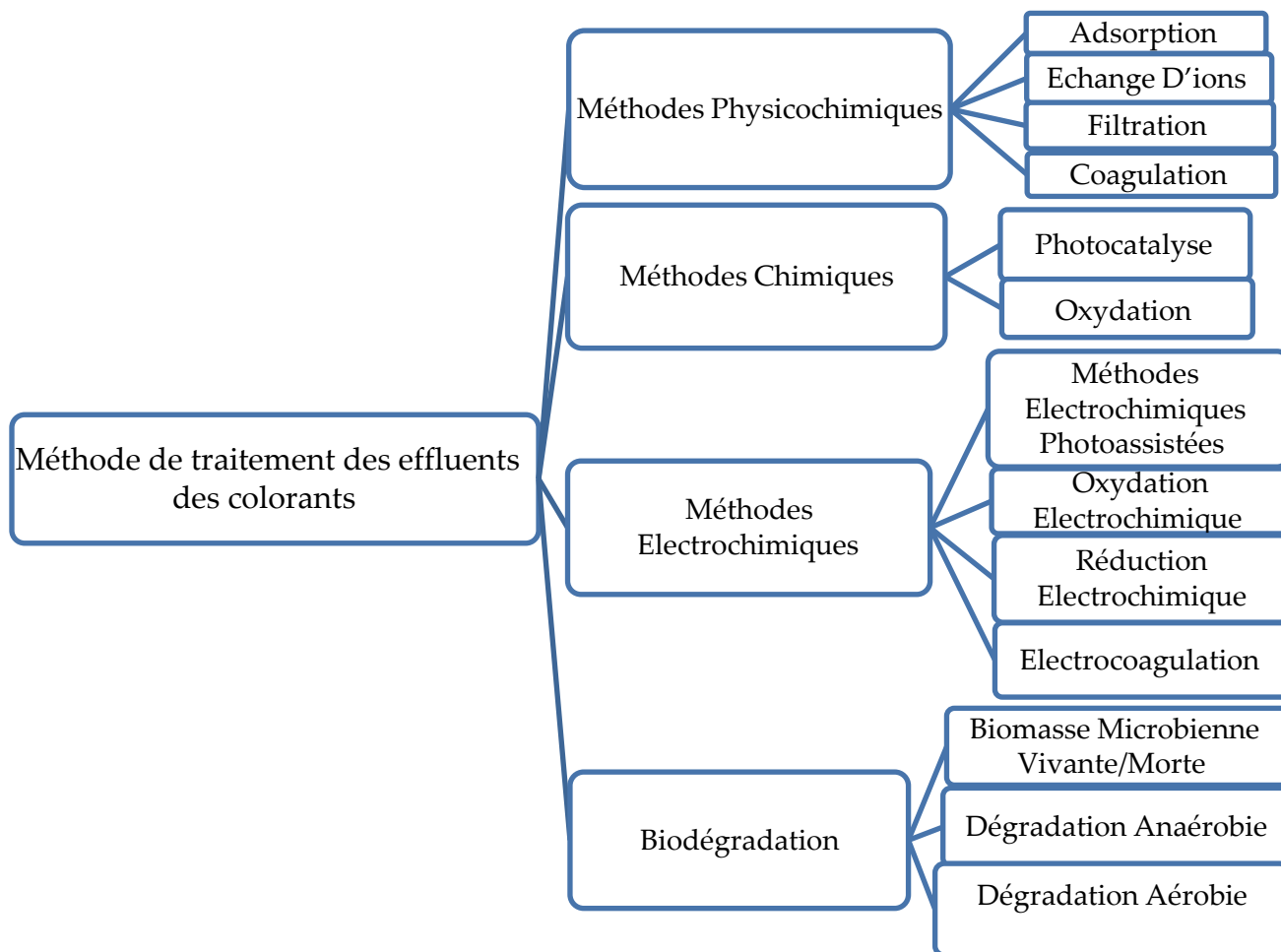


Figure I.2: Techniques actuelles d'élimination des colorants (adapté par [11])

I.2.5. Inconvénients des techniques actuelles d'élimination des colorants

Le temps nécessaire à la biodégradation des colorants est généralement très long (plusieurs jours). La plupart des colorants ne sont pas biodégradables, ce qui rend leur dégradation biologique difficile. L'effet des sous-produits de la biodégradation sur l'environnement n'est pas encore totalement connu [8, 16].

L'oxydation utilisant le peroxyde d'hydrogène est limitée en raison de son faible pouvoir oxydant. D'autres agents oxydants comme le chlore et l'hypochlorite de sodium ne sont plus largement utilisés de nos jours en raison de la production de sous-produits de désinfection qui sont mutagènes et cancérigènes [17].

L'ozonation peut entraîner la formation de sous-produits toxiques, même à partir de substances biodégradables. L'eau traitée par ozonation peut présenter un risque considérable si elle est rejetée sans analyser la toxicité et la phytotoxicité des composés produits pendant le processus. De plus, cela implique des coûts d'investissement élevés [18].

L'application de la photocatalyse pour le traitement des eaux usées implique des catalyseurs coûteux qui augmentent le coût global du traitement et le rendent moins économique par rapport aux méthodes conventionnelles. L'efficacité de certains catalyseurs n'est pas très élevée et les dangers potentiels posés par les photocatalyseurs ne sont rapportés nulle part. Aucune recherche n'a été faite sur l'utilisation finale des photocatalyseurs ou sur les méthodes de réutilisation ou d'élimination [19].

L'élimination des polluants par échange d'ions, précipitation et osmose inverse est très difficile car ces processus sont techniquement très complexes et coûteux [20]. Le principal inconvénient de l'osmose inverse est la défaillance de la membrane. Les polluants organiques et les molécules de colorant dans l'effluent obstruent la membrane ou entraînent son encrassement, affectant la capacité d'élimination des polluants [12]

Le tableau I.4 présente les avantages et inconvénients des méthodes actuelles d'élimination des colorants.

Tableau I.4: Méthodes actuelles d'élimination des colorants : avantages et inconvénients (adapté par [21])

Méthode d'élimination des colorants	Avantages	Inconvénients
Biodégradation	Économiquement viable	Processus lent, nécessite un environnement adapté à la croissance des micro-organismes
Électrochimique	Pas de sous-produits de dégradation dangereux	Nécessite des coûts d'exploitation élevés en énergie
Chimique		
<i>Réactif de Fenton</i>	Processus rapide et efficace	Formation de boues
<i>Hypochlorite de sodium</i>	Initie et accélère le clivage des liaisons azo	Libération d'amines aromatiques
<i>Ozonation</i>	Peut être appliqué à l'état gazeux ; ne provoque pas de changement de volume	Courte demi-vie (20 min)
<i>Photocatalyse</i>	Pas de formation de boues	Génération de sous-produits dangereux
Physicochimique		
<i>Coagulation</i>	Simple, économiquement viable	Production élevée de boues, problèmes de manipulation et d'élimination
<i>Filtration</i>	Capable de traiter tous les colorants et haute qualité de l'effluent traité	Hautes pressions, coûteux, incapable de traiter de grands volumes et colmatage des membranes

<i>Échange d'ions</i>	Efficace et pas de perte de sorbant pendant la régénération	Économiquement non viable et inefficace pour les colorants dispersés
<i>Adsorption</i>	Efficace, adapté à tous types de colorants, effluent traité de haute qualité. Disponibilité d'adsorbants à faible coût	Coût élevé de l'adsorbant (charbon actif) et faible surface spécifique de certains adsorbants à faible coût

I.2.6. Effets toxiques des colorants

Les couleurs des colorants basiques sont très intenses et même à de très faibles concentrations, elles sont très apparentes [22, 23]. Les colorants les plus complexes sont à base de chrome, qui provoque le cancer [24]. Les colorants pourraient avoir un impact sur l'activité de la photosynthèse chez les organismes aquatiques en raison de la pénétration réduite de la lumière et peuvent être nuisibles pour certaines espèces aquatiques à cause des composés aromatiques, des métaux, etc. [25]. De plus, les colorants ont également un effet cancérigène, tératogène ou mutagène chez les espèces de poissons et divers organismes microbiens. De plus, ils ont le potentiel de nuire gravement aux humains, provoquant des dysfonctionnements rénaux, hépatiques, des problèmes de reproduction, des troubles cérébraux et du système nerveux [26]. Les colorants azoïques ont une nature toxique en raison de la teneur dangereuse en amines de leurs effluents [27]. En raison de leurs conséquences néfastes, les colorants ont suscité beaucoup d'inquiétudes quant à leur utilisation. On sait qu'ils peuvent provoquer une toxicité respiratoire, des cassures chromosomiques, une cancérogénèse et une mutagenèse [28]. Par conséquent, des techniques et des méthodes particulières sont nécessaires pour extraire les colorants de diverses sources d'eaux usées.

I.3. Adsorption

D'après la littérature, l'adsorption est la méthode la plus largement utilisée car elle présente plusieurs avantages. Elle est reconnue comme une technologie potentiellement acceptée, respectueuse de l'environnement et peu coûteuse pour le traitement de l'eau. Cela est dû à sa facilité d'exploitation et de maintenance, à sa rentabilité, à sa simplicité de conception, à son rendement élevé, à son potentiel de performance, à sa flexibilité, à sa rapidité et à la disponibilité de divers adsorbants efficaces pour chaque type de polluant [29].

I.3.1. Adsorption – définition et types

Enregistré pour la première fois en 1881, le terme « adsorption » par Heinrich Kayser, un scientifique allemand [30, 31]. L'adsorption représente une technique de transfert de masse. Où un matériau (l'adsorbat) passe d'un liquide ou d'un gaz pour créer une surface monocouche en phase liquide ou solide (l'adsorbant). Généralement, des molécules sont impliquées, des atomes ou des ions dissous adhérant à la surface. À l'inverse, la libération des molécules adsorbées et appelée désorption, de la surface de l'adsorbant, et cela contraste avec l'adsorption [32]. Ce phénomène peut être illustré à l'aide du schéma de la figure I.3.

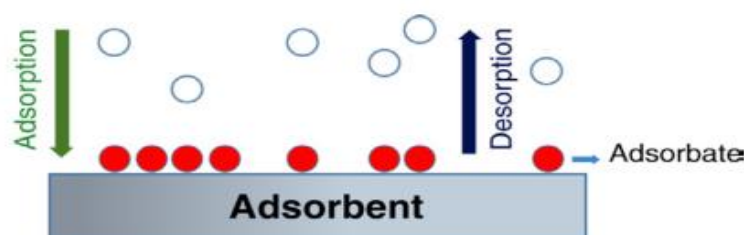


Figure I.3: Illustration schématique des mécanismes de désorption et d'adsorption
(adapté par [32])

Il existe deux méthodes possibles d'adsorption des molécules sur la surface adsorbante : « l'adsorption physique », également connue sous le nom de « physisorption », et la « sorption chimique », également connue sous le nom de « chimisorption ». Cela dépend de la manière dont les molécules interagissent avec la surface [32].

L'adsorption physique fait intervenir des forces faibles telles que les interactions électrostatiques et les forces de Van der Waals qui se produit chaque fois qu'un gaz adsorbant (adsorbant) entre en contact avec la surface d'un solide (adsorbant) (pour les monocouches ou les couche macromolécules) et forment des liaisons faibles entre elles (liaisons hydrogène) [33]. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est souvent irréversible. Il faut modifier la molécule d'adsorption. Ils ne peuvent pas s'accumuler en plusieurs monocouches à cause des liaisons de valence entre les adsorbats et les adsorbants qui empêchent la formation de multicouches [34]. Lors de cette réaction, des liaisons critiques se forment, avec une énergie élevée et de courtes distances entre l'adsorbant et l'adsorbat [35].

La figure I.4 montre une représentation schématique de l'adsorption monocouche et multicouche sur la surface adsorbante.

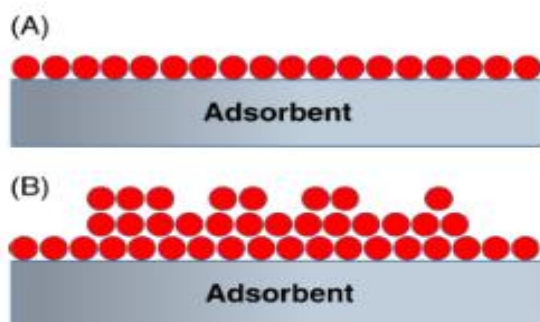


Figure I.4: (A) Adsorption monocouche et (B) adsorption multicouche (adapté par [32])

Le tableau I.5 montre les différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

Tableau I.5: La comparaison entre d' adsorptions physique et l'adsorption chimique (adapté par [36])

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbât
Individualité des Molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide, indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/mole	Supérieur à 10 kcal/mole
Energie mis en jeu	Faible	Elevée
Type de formation	Formation en multicouche et monocouche	Formation en monocouche

I.3.2. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en trois étapes. (La figure.I.6) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules de soluté susceptibles d'interagir avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- a- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- b- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

- c- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- d- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

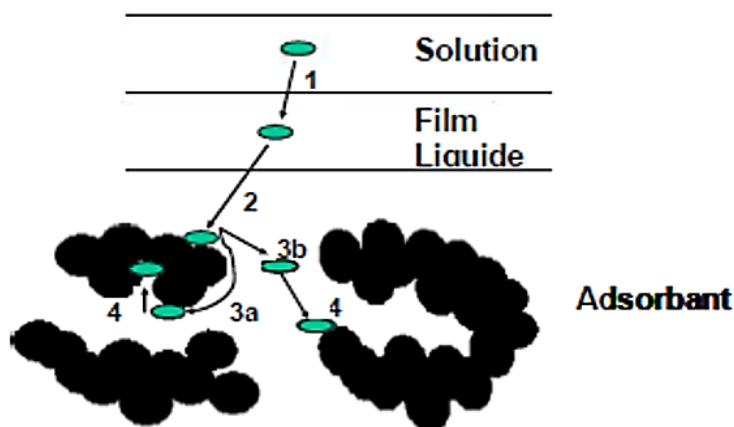


Figure I.5: Mécanisme d'adsorption (adapté par [32])

I.3.3. Principaux facteurs influençant sur l'adsorption

L'efficacité de l'adsorption en phase liquide, et par conséquent le fonctionnement idéal du processus de purification de l'eau, dépend d'un certain nombre de facteurs. Comme le montre l'efficacité de sorption, un certain nombre de paramètres physico-chimiques affectent la figure I.7, la catégorie de pollution suivie de la composition de ses molécules, des caractéristiques de l'adsorbant utilisé. Parmi ces facteurs physicochimiques figurent l'interaction entre les matériaux adsorbants et adsorbants, la structure des pores de l'adsorbant et la chimie de la surface, la taille des particules, le type d'adsorbant, le pH, la température, la pression, la présence d'autres ions dans la solution aqueuse et la durée du temps de contact. Il est également important de prendre en compte les caractéristiques de l'adsorbat, notamment sa polarité, son poids moléculaire, sa structure moléculaire et sa taille moléculaire [37].

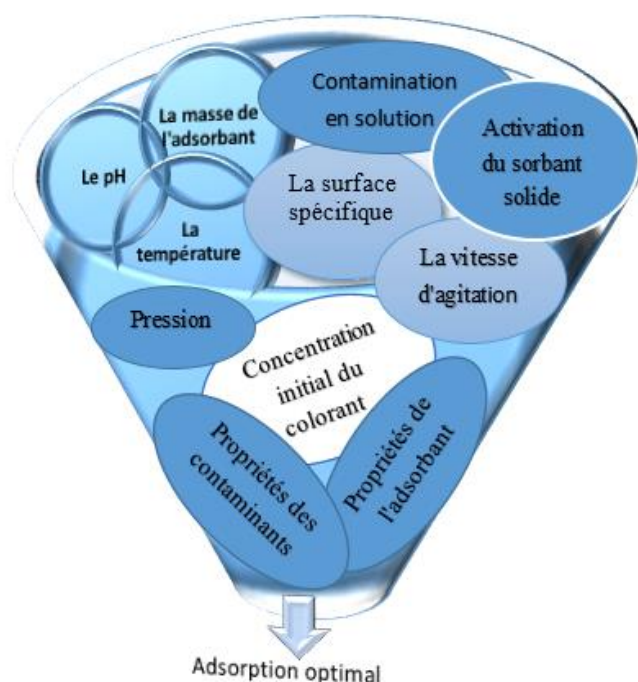


Figure I.6: Facteurs affectant le processus d'adsorption (adapté par [38])

Les effets de tous ces paramètres doivent être pris en compte lors de la conception d'un procédé d'adsorption. L'optimisation de ces conditions contribuera grandement au développement d'une technologie d'élimination des colorants à l'échelle industrielle.

I.3.4. Équilibre d'adsorption

Sur les adsorbants solides, l'adsorption en phase liquide s'effectue par le biais de processus d'équilibre ou dynamiques. Comme cela a été brièvement expliqué précédemment, les méthodes par lots et par colonne peuvent être utilisées pour réaliser une procédure d'adsorption. L'approche batch sera le sujet principal de cette discussion [39].

Certains avantages des analyses par lots à l'équilibre incluent un accès simple aux sites de sorption à l'intérieur de l'adsorbant. Cette approche consiste à ajouter les adsorbants solides à la phase de solution, qui est composée du milieu solvant, des

espèces adsorbées et de l'adsorbat/solvant où l'ensemble et la surface de l'adsorbant interagissent jusqu'à ce que les sites liés et non liés de l'adsorbant atteignent l'équilibre. Un graphique de la capacité de sorption (q_e) en fonction de l'équilibre ou de la concentration totale peut être utilisé pour calculer graphiquement la capacité d'adsorption maximale (q_{\max}) à l'équilibre. Ce tracé peut ensuite être examiné à l'aide d'un modèle isotherme approprié [40]. Pour le processus d'adsorption en phase liquide, la fonction q_e dépend de la fraction molaire du soluté par rapport à la surface spécifique de l'adsorbant. Étant donné que le processus d'adsorption est contrôlé par les conditions de solution idéale diluée, les considérations relatives au bilan de masse (mg/g) peuvent être utilisées pour estimer q_e , les concentrations de départ et d'équilibre du colorant (mg/L) sont désignées par les lettres C_0 et C_e , respectivement. Selon l'équation (I.1), V est le volume de la solution de colorant (L) et m est la masse totale d'adsorbant (g) [41].

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

Dans de tels systèmes de traitement de l'eau, l'efficacité de l'élimination des colorants adsorbés, R (%) a été déterminée à l'aide de l'équation (I.2) [42]:

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{I.2})$$

I.3.5. Classification d'isotherme d'adsorption

Selon l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), il existe **six types** généraux d'isothermes d'adsorption [43] comme indiqué dans (Fig. I.8). Chaque type d'isotherme est régi par la surface et le diamètre des pores du matériau adsorbant. La taille des pores peut être classée selon leur diamètre relatif :

- ✓ **Macropores** : Posséder des diamètres de pores supérieurs à 50 nm.
- ✓ **Mésopores** : possèdent des pores compris entre 2 et 50 nm.

- ✓ **Micropores** : Posséder des diamètres de pores de 2 nm et moins.

Généralement, les isothermes d'adsorption de **type I** expliquent comment les molécules de gaz se lient aux adsorbants dotés de micropores, comme le charbon actif, et forment une monocouche de molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant. L'adsorption des molécules de gaz sur des adsorbants macroporeux est décrite par l'isotherme de sorption de **type II**. Une fois que les molécules adsorbées monocouches ont recouvert la surface adsorbante, une multicouche de molécules adsorbées se forme ; l'isotherme d'adsorption de type II ne montre pas de point de saturation comme le fait l'isotherme de type I [44]. Adsorption de **type III**, le terme « isotherme » décrit des interactions faibles et de faible énergie conduisant à une adsorption multicouche entre les molécules adsorbées et l'adsorbant contenant des macropores. L'adsorption de plusieurs couches combinées à une condensation capillaire sur les adsorbants mésoporeux est représentée par les modèles de sorption de **type IV** et de **type V**. Le développement progressif d'une multicouche à la surface d'un adsorbant non poreux est décrit par l'isotherme d'adsorption de **type VI** [45].

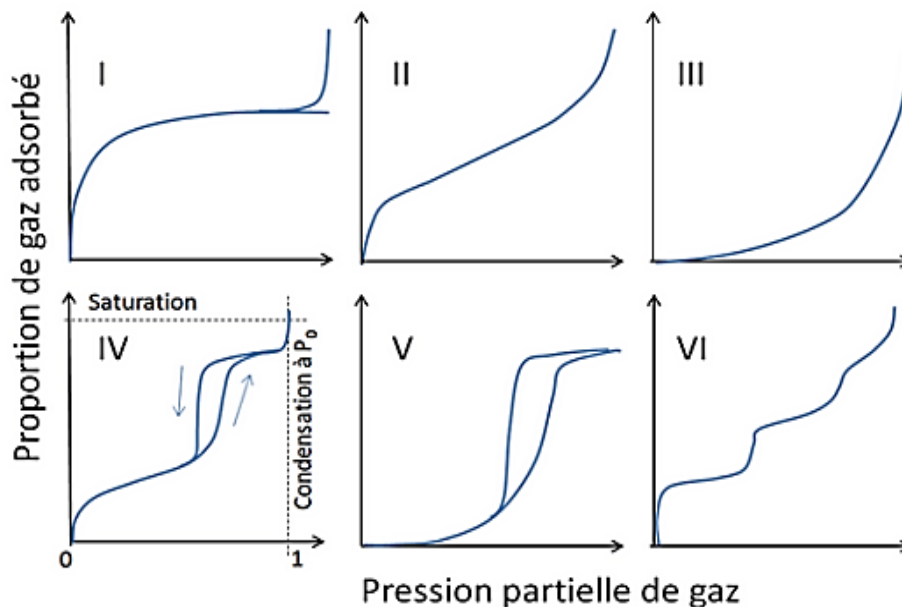


Figure.I.7: Classification d'isothermes selon BDDT (Brunauer, Deming, Deming, Teller) (adapté par [46])

I.3.6. Modélisations des isothermes d'adsorption

La quantité maximale d'adsorbat pouvant être adsorbée par l'adsorbant à une pression et une température spécifique est connue sous le nom d'adsorption à l'équilibre. Cette adsorption à l'équilibre à une température particulière peut être représentée par un modèle d'isotherme qui montre l'évolution de l'adsorption en fonction de la pression. Applicabilité de divers modèles d'isothermes d'adsorption à l'adsorption de colorants. L'isotherme d'adsorption est importante car elle donne un aperçu de la nature de l'interaction adsorbant-adsorbat et indique la capacité d'adsorption. Ils sont cruciaux pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Il est possible de considérer la phase de surface comme une monocouche ou une multicouche.

I.3.6.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir a été étudié par Langmuir en 1918 et constitue le premier des groupes cinétiques de la théorie de l'adsorption [47]. L'isotherme d'adsorption de Langmuir est basé sur l'hypothèse selon laquelle les molécules de l'adsorbat forment une monocouche à la surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées adjacentes n'interagissent pas, c'est-à-dire que l'adsorption de l'adsorbat sur un site particulier est indépendante du fait que les sites voisins soient adsorbés ou non. L'isotherme de Langmuir est largement utilisée et peut être représentée par l'équation (I.3) [47]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_{\max}} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (\text{I.3})$$

Pour savoir si l'adsorption est favorable, l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en matière de facteur de séparation R_L défini par l'équation (I.4) [48] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{I.4})$$

Où, la capacité d'adsorption maximale (mg/g) est indiquée par q_{\max} , K_L représente les constantes des isothermes (L/mg), et ($R_L > 1$) indique que l'adsorption est défavorable, ($R_L = 1$) indique que l'adsorption est linéaire, ($0 < R_L < 1$) indique que l'adsorption est favorable et ($R_L = 0$) indique que l'adsorption est irréversible.

1.3.6.2. Isotherme de Freundlich

Le modèle d'isotherme de Freundlich, proposée par Freundlich en 1906 [49], est une autre approche utilisée pour décrire l'adsorption multicouche et hétérogène de molécules sur la surface adsorbante. Les sites de liaison les plus forts sont occupés en premier, jusqu'à ce que l'énergie d'adsorption diminue de manière exponentielle à la fin du processus d'adsorption [50]. L'isotherme de Freundlich est exprimée par l'équation (I.5)[49]:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{I.5})$$

La capacité d'adsorption qui peut être reliée à l'énergie de surface K_F (L/mg) \times (mg/g)^{1/n} par l'équation (I.6):

$$K_F = R \cdot T \cdot n \cdot b^{\frac{\Delta H}{RT}} \quad (\text{I.6})$$

Où, La température est représentée par T(K), R est la constante universelle des gaz, qui est de 8,314 J/mol.K, tandis que 1/n est fonction de la force d'adsorption dans le processus d'adsorption [51]. Si $n = 1$ alors la répartition entre les deux phases est indépendante de la concentration. Si la valeur de 1/n est inférieure à un, cela indique une adsorption normale. En revanche, un 1/n supérieur à un indique une adsorption coopérative [52].

1.3.6.3. Isotherme de Temkin

Temkin et Pyzhev ont proposé une autre isotherme d'adsorption en 1940 [53, 54]. Dans ce modèle, l'effet de la chaleur d'adsorption, qui diminue linéairement avec la couverture de la couche de molécules adsorbées, est pris en compte. La diminution de

la chaleur d'adsorption est due aux interactions entre les molécules adsorbées à la surface. La forme non linéaire de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation (I.7)[53] suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln K_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (I.7)$$

Le Temkin K_T constant (L/mg), l'intensité d'adsorption et la chaleur d'adsorption sont représentées respectivement par b_T (J/mol).

I.3.6.4. Isotherme de Dubinin – Radushkevich (D – R)

L'adsorption des molécules dans les micropores des adsorbants est décrite par le modèle d'adsorption de D-R [55]. Selon ce modèle, l'adsorption moléculaire se produit dans les micropores (remplissage des pores) au lieu de l'adsorption à la surface des adsorbants qui conduit à la formation de monocouches ou de multicouches. The D-R adsorption model is commonly applied to the adsorption process of the subcritical vapors in the pores of the adsorbents, such as zeolites and activated carbons. Ce modèle est démontré par l'équation (I.8) [56] :

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (I.8)$$

La constante β est liée à l'énergie libre moyenne E (kJ/mol) d'adsorption par molécule de l'adsorbat lorsqu'il est déplacé vers la surface du solide depuis la solution. Il est calculé par l'équation (I.9) suivante [56, 57] :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad (I.9)$$

Où, β est représenté comme la constante isotherme. Basé sur le tracé linéaire obtenu à partir du modèle D-R, et ε est le constant isotherme de D-R. L'approche était

généralement appliquée pour distinguer l'adsorption physique ou chimique avec son énergie libre moyenne, E par molécule d'adsorbat (pour retirer une molécule de son emplacement dans l'espace de sorption jusqu'à l'infini) peut être calculée par l'équation (I.10) [58]:

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (\text{I. 10})$$

I.3.7. Mécanisme de la cinétique d'adsorption

L'adsorption d'un composé sur l'adsorbant se fait en trois étapes. Au début, la masse moléculaire se transfère de la solution à l'adsorbant. Ensuite, la diffusion moléculaire interne vers les sites d'adsorption sur l'adsorbant se produit. L'adsorption se termine dans la dernière étape. L'étude de la cinétique et de la thermodynamique est essentielle pour estimer le mécanisme d'adsorption. Pour cela, les modèles de cinétique d'adsorption comme le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire sont couramment utilisés en adsorption.

Le modèle pseudo-premier ordre a été présenté par Lagergren [59]. Le modèle de réaction du premier ordre de Lagergren est exprimé comme suit par Yalçın et al. [60] L'équation (I.11):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{I. 11})$$

Où, q_e and q_t sont respectivement les quantités du colorant (mg.g^{-1}) adsorbées à l'équilibre et à l'instant t . k_1 est la constante de vitesse (min^{-1}).

Le modèle cinétique pseudo-second ordre a presque les mêmes hypothèses que le modèle pseudo-premier ordre ; la seule différence est la vitesse du modèle [61]. Cela est démontré par l'équation (I.12) [62].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I. 12})$$

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

Modèle de diffusion intraparticulaire est principalement utilisé pour décrire le processus d'adsorption si la diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant poreux est l'étape limitante. Weber et Morris ont proposé ce modèle cinétique [63], et l'ont décrit dans la formule (I.13) suivante :

$$q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{I. 13})$$

Où, k_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire

C : constante.

I.3.8. Paramètres thermodynamiques

Des études thermodynamiques sont réalisées pour étudier l'effet de la température sur le processus d'adsorption. À cette fin, les équations suivantes sont utilisées pour calculer divers paramètres thermodynamiques tels que le changement d'enthalpie (ΔH°), le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG°) et le changement d'entropie (ΔS°), qui sont les principales caractéristiques du processus d'adsorption [64]. La nature du processus d'adsorption peut être prédite en calculant ces paramètres thermodynamiques à l'aide des équations (I.14 –16)

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{I.14})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{I. 15})$$

Où, K_d est le coefficient de distribution. L'enthalpie standard ΔH° et l'entropie ΔS° de l'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff suivante :

$$\text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{I. 16})$$

Les valeurs négatives ou positives de ΔG° confirment la spontanéité (ou la non-spontanéité) du processus d'adsorption. ΔH° (changement d'enthalpie) fournit des informations sur la libération d'énergie (processus exothermique) ou la consommation (processus endothermique) pendant le processus d'adsorption. Un autre paramètre thermodynamique, à savoir ΔS° (changement d'entropie), en fonction du signe, indique si le caractère aléatoire augmente (valeurs positives) ou diminue (valeurs négatives), pendant la procédure d'adsorption [65].

I.4. Les argiles et les minéraux argileux

I.4.1. Définition et origine des argiles

Au sens large, les argiles et les minéraux argileux sont des aluminosilicates hydratés appartenant à la famille des phyllosilicates, constitués de feuillets infinis bidimensionnels [66]. Le terme argile trouve son origine dans le mot grec « Argilos » qui signifie blanc [67]. Le terme minéral argileux recouvre plusieurs notions selon la discipline concernée. Ces notions sont liées aux propriétés physiques, à la discipline et à la structure cristallographique. Selon le géologue ou le pédologue, tous les minéraux ayant une petite granulométrie (entre 2 et 4 μm) sont considérés comme des minéraux argileux. A des teneurs en eau spécifiques, ces minéraux deviennent plastiques et montrent un durcissement lorsqu'ils sont cuits ou séchés [68].

Les propriétés physico-chimiques et minéralogiques ainsi que la composition chimique des argiles sont affectées par les conditions de formation et la nature de la roche mère [67]. Ces roches argileuses sont abondantes à la surface de la planète et facilement accessibles, contenant à la fois des minéraux argileux et non argileux. Des altérations physiques, chimiques et biologiques influencent les roches mères par plusieurs processus pour donner des argiles naturelles de composition

hétérogène. Certains minéraux sont issus de la décomposition de feldspaths, d'autres sont le résultat d'altérations chimiques de cendres volcaniques [69]. De plus, les températures et pressions élevées affectent fortement la composition chimique des argiles.

En général, on distingue deux processus de formation de l'argile et des minéraux argileux (Fig.I.9). Ces processus peuvent être juxtaposés pour former des fractions d'argile hétérogènes. Pour le premier processus, la formation des minéraux d'argile se fait par la décomposition des roches mères, principalement dans les massifs montagneux sous l'effet de l'érosion (pluie, vent, gel, dégel, vagues, etc.). Dans le deuxième mécanisme, les argiles se forment par la combinaison de substances transportées par l'eau du sol, ce processus sert à transformer les minéraux en roches argileuses sous l'influence de la dégradation (perte d'équilibre du sol) ou de l'aggradation (accumulation de sédiments dans un cours d'eau) des ions minéraux [70].

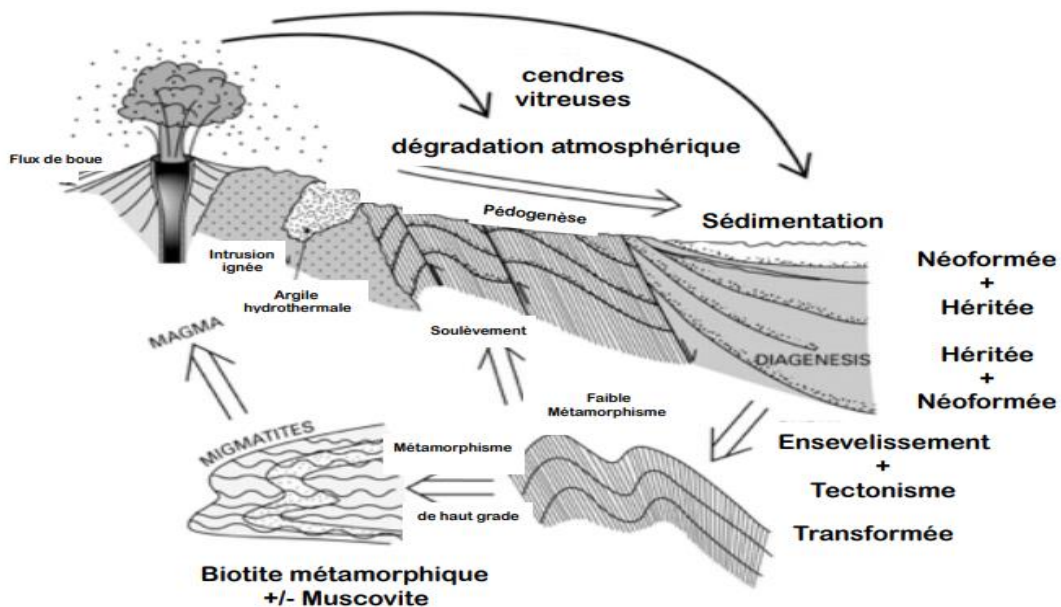


Figure I.8: Processus de formation de l'argile (adapté par [70])

I.4.2. Structure des minéraux argileux

L'argile est un matériau de double nature, ordonné à l'échelle microscopique et désordonné à l'échelle macroscopique. Concernant le niveau microscopique, les minéraux argileux, appartenant à la famille des phyllosilicates, ont une structure de feuillets bidimensionnels empilés les uns sur les autres [71]. Ces feuillets peuvent être tétraédriques (T) ou octaédriques (O), liés entre eux par des liaisons covalentes (partage d'oxygène apical) [72, 73].

I.4.2.1. Feuillelet tétraédrique (T)

Le feuillet (T), de coordination quatre, est constitué d'une superposition de tétraèdres élémentaires, liés entre eux par la mise en commun des trois oxygènes basaux (Figure. I.10), formant ainsi un hexagonal ou pseudo-hexagonal de six tétraèdres d'une épaisseur de 3 Å [73].

Ces tétraèdres sont placés de telle manière que leurs sommets soient dans la même direction et leurs bases dans le même plan. Le quatrième oxygène, appelé oxygène apical, permet la liaison entre le feuillet (T) et (O). Dans chaque tétraèdre, les quarts des atomes d'oxygène ou d'hydroxyles, forment une cavité (T) dont le centre est occupé par des cations de silicium Si^{4+} , d'aluminium Al^{3+} , voire de fer Fe^{3+} . Les anions formés sont respectivement $(\text{SiO}_4)^{4-}$, $(\text{AlO}_4)^{5-}$ et $(\text{FeO}_4)^{5-}$ [67, 74].

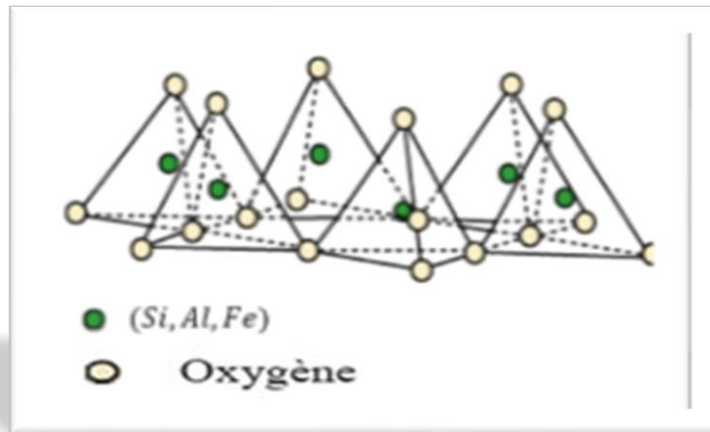


Figure I.9: Représentation des tétraèdres (adapté par [75])

I.4.2.2. Feuille octaédrique (O)

Le feuillet (O), de coordination six, est constitué d'une succession d'octaèdres élémentaires, liés entre eux par le partage des arêtes (2 sommets) (Figure.I.11). Ces octaèdres forment un feuillet de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale, mais plus épais que le feuillet (T) de 4 Å. Dans ce feuillet, quatre atomes d'oxygène apicaux appartenant au feuillet (T) et deux groupes hydroxyles donnent une configuration (O) dans laquelle la cavité est occupée par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} , etc.) ou bivalent (Mg^{2+} , Fe^{2+} , etc.) [67, 68].

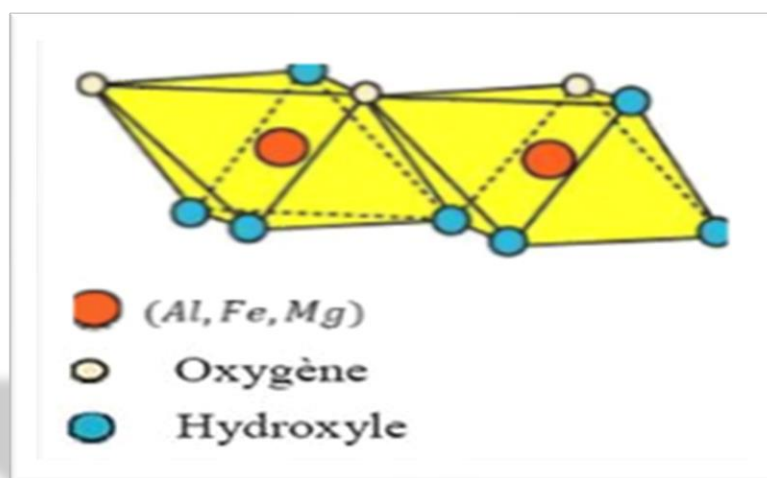


Figure I.10: Représentation des octaèdres (adapté par [75])

I.4.3. Classification des minéraux argileux

Il existe une grande variété de minéraux argileux qui diffèrent par leur structure cristalline moléculaire et leur composition chimique. En effet, les principaux critères de classification de ces minéraux reposent sur plusieurs paramètres tels que, le nombre de feuillets (T) et (O) constituant la couche, la constitution chimique, l'espacement des feuillets, le type de cations dans l'octaèdre et le tétraèdre, la charge du feuillet et la nature des espèces dans l'espace inter-feuillet. Ces principaux critères induisent plusieurs classifications, mais la plus classique est celle basée sur la combinaison des feuillets qui permet de distinguer les minéraux de type 1:1, 2:1 et 2:1:1. La classification illustre sept groupes (tableau I.6) [76, 77].

I.4.3.1. Classification basée sur la structure

Selon leur structure, les minéraux argileux sont divisés en quatre groupes [67, 78].

Le premier type est celui des minéraux de la famille 1:1, dont la structure consiste en l'association d'une feuille (T) et d'une autre (O) (Fig. I.12 a). La liaison hydrogène, qui s'établit entre les atomes d'oxygène de la feuille (T) et les groupes hydroxyles de la feuille (O), confère une grande stabilité à cette structure. On obtient ainsi une faible distance basale d'environ 7 Å. Parmi les minéraux argileux appartenant à cette catégorie, on peut citer comme exemples la kaolinite, l'halloysite, le Dickite, etc.

En revanche, lorsque la couche élémentaire est formée de deux feuillets (T) entourant un feuillet (O), la catégorie est dite 2:1 (Fig. I.12 b). L'épaisseur de la couche est d'environ 10 Å, tandis que la distance basale varie entre 9 et 15 Å selon les éléments présents dans l'espace interfoliaire. Les substitutions isomorphes dans les feuillets (T) et/ou (O) donnent une charge négative à la couche élémentaire. Les minéraux les plus importants de cette famille sont les micas, les illites, les smectites, les vermiculites, etc.

Dans le cas d'un empilement à quatre couches, la catégorie est dite 2:1:1 (Fig. I.12 c). Cette structure est un cas particulier de la structure 2:1, à ceci près que l'espace interfoliaire est occupé par une couche octaédrique, ce qui donne un espace basal d'environ 14 Å.

Le dernier type est celui des minéraux interstratifiés dont l'empilement des feuillets de natures différentes est plus ou moins régulier. L'épaisseur du feuillet de cette catégorie est variable. Parmi les interstratifiés, on peut citer, les interstratifiés réguliers tels que chlorite-smectite, illite-vermiculite, la kaolinite-smectite, la chlorite-chlorite et la vermiculite-smectite, etc.

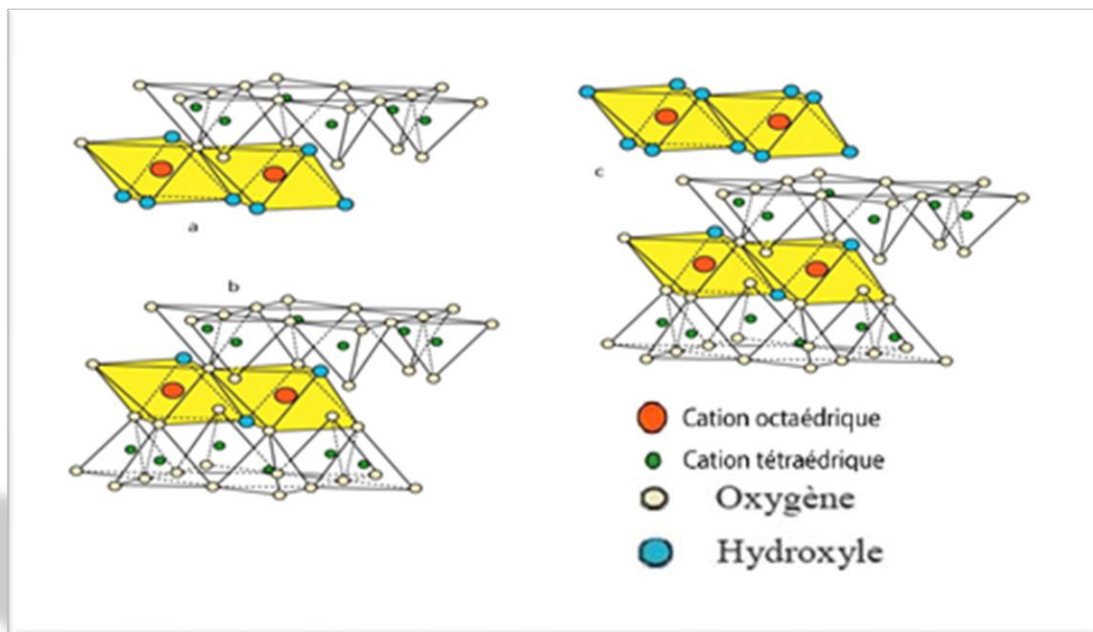


Figure I.11: Types de minéraux argileux, (a) 1:1, (b) 2:1, (c) 2 :1:1 [67]

Tableau I.6: Classification des minéraux argileux (adapté par [76, 77])

Groupe	Minéraux Argileux	Formule Chimique	CEC meq/100g	SSA m ² /g
Kaolinite-Serpentine	Kaolinite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	1-15	10-20
	Halloysite	Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ · nH ₂ O	5-10	-
	Nacrite	Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄	-	-
	Dickite	Al ₂ SiO ₅ (OH) ₄	-	-
	Lizardite	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	-	-
	Antigonite	Mg ₃ (Si ₂ O ₅)(OH) ₄	-	-
Talc	Talc	Mg ₆ Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄	-	-
	Pyrophyllite	Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	-	-
	Serpentine	Mg ₆ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₈	-	-
Smectite	Mmt	Al _{2-x} Mg _x (Si ₄ O ₁₀)(OH) ₂ · (Na _x · nH ₂ O)	10-40	50-100
	Bentonite	(Na) _{0.7} (Al _{3.3} Mg _{0.7})Si ₈ O ₂₀ (OH) ₄ · nH ₂ O	-	-

	Beidellite	$(\text{Na}, \text{Ca}_{0.5})_{0.3}\text{Al}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	-
	Nontronite	$\text{Na}_{0.3}\text{Fe}_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	-	-
	Saponite	$\text{M}_x\text{Mg}_6(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	86.6	-
	Hectonite	$\text{M}_x(\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x)\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$	80-130	-
	Sauconite	$\text{Na}_{0.3}\text{Zn}_3((\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	-	-
Micas	Illite	$(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_2$	10-40	50-100
	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Jusqu'à 5	-
	Phengite	$\text{K}(\text{AlMg})_2(\text{OH})_2(\text{SiAl})_4\text{O}_{10}$	-	-
	Biotite	$\text{K}(\text{Mg}_3)(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	Jusqu'à 5	-
	Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$	-	-
Chlorite	Chlorite Diocta	$\text{Al}_4(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	10-40	10-20
	Chlorite Triocta	$(\text{Mg}, \text{Fe})_6(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	10-40	10-20
Vermiculites		$(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	100-150	10-800
Minéraux Fibreux	Palygorskite	$(\text{Mg}, \text{Al})_5(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	5-30	150-900
	Sépiolite	$\text{Mg}_8(\text{H}_2\text{O})_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})_2(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	10-45	150-900

1.4.3.2. Classification par couleur

La présence de certains ions (Fe, Mg), même en faible quantité, influence la couleur des minéraux argileux [78]. En effet, il existe des argiles rouges, jaunes, bleues, roses, vertes, blanches, etc. Chaque couleur permet la valorisation d'un tel minéral argileux dans des applications plus spécifiques. Les plus populaires sont les argiles blanches et vertes [79, 80].

a. Argiles vertes

Cette catégorie regroupe les minéraux argileux à faible teneur en oxydes de fer. Il s'agit généralement d'illites et de smectites, en particulier la montmorillonite. Les propriétés oxydantes de ces minéraux incitent à leur utilisation pour éliminer virus et bactéries, sans oublier leur capacité à attirer divers polluants. De plus, la richesse de cette catégorie en certains oxydes permet leur valorisation en cosmétique et en pharmacie. Enfin, l'utilisation des argiles vertes dans le domaine

médical (diarrhée, infection entérique) est essentiellement due à leurs propriétés absorbantes [80].

b. Argiles blanches

En présence de conditions de formation très uniformes et dans un environnement non perturbé, les argiles et minéraux argileux présentent une couleur blanche. Cela indique que le matériau est dépourvu de toutes substances colorantes. Cette propriété d'absence d'éléments colorants rend ces minéraux très efficaces dans le domaine du cosmétique, de la médecine ou dans la céramique. Parmi cette catégorie, on trouve la kaolinite et les smectites [46]. Quant aux argiles rouges riches en oxydes de fer, ce sont généralement des illites. Les autres illites riches en oxydes de fer et en magnésium prennent une couleur jaune [79, 80].

I.4.4. Modification des argiles

La modification peut altérer la structure de l'argile pour agrandir sa surface, augmentant ainsi les capacités d'adsorption [81]. La modification de l'argile est essentielle pour augmenter la gamme d'applicabilité de la bentonite pour l'adsorption de colorants acides [82]. La composition chimique des minéraux argileux varie en fonction de l'origine, influençant la charge de la couche, la capacité d'échange de cations, la capacité d'adsorption et la morphologie. Ces facteurs jouent un rôle important dans la modification des argiles naturelles [83]. Après modification avec des tensioactifs cationiques, les groupes organiques sont attachés à la surface des argiles naturelles et modifient considérablement les propriétés de surface [81]. Les propriétés physiques, chimiques et biologiques des adsorbants modifiés sont différentes de l'adsorbant d'origine [84].

I.4.4.1. Méthodes de modification des minéraux argileux

Le terme activation fait référence aux traitements chimiques et physiques employés pour améliorer les capacités d'adsorption des argiles [85]. Il existe différentes méthodes de modification des minéraux argileux, telles que l'activation

acide [83] , le traitement avec un tensioactif cationique [86], le composite argile-caoutchouc [81], l'activation thermique [87], l'ajout de polymère, le pilierage par différents types de cations poly(hydroxo-métaux), la polymérisation intra-particulaire et inter-particulaire, la déshydroxylation et la calcination, la liaison d'anions inorganiques et organiques (principalement sur les bords) et le greffage de composés organiques [88].

1.4.4.1.1. Argiles en piliers

Les argiles en piliers sont préparées en intercalant des argiles naturelles avec des polyoxycations volumineuses telles que Al ou Zr. La calcination à haute température entraîne la transformation des polyoxycations intercalées en piliers d'oxyde rigides produisant des argiles en piliers. Les argiles en piliers ont une structure hautement poreuse. L'utilisation des argiles en piliers est limitée en raison du manque de stabilité thermique de l'argile [89]. En outre, le processus de production à l'échelle industrielle des argiles en piliers n'est pas entièrement connu [90].

1.4.4.1.2. Argile modifiée par des polymères

Les propriétés d'adsorption des argiles peuvent être améliorées par l'incorporation de polymères dans les espaces intercalaires [91]. Les argiles modifiées par des polymères sont généralement formées par adsorption physique, greffage chimique ou échange d'ions avec des tensioactifs. Le polyacrylamide est le plus largement utilisé pour préparer des argiles modifiées par des polymères [92]. L'adsorption physique améliore les propriétés physiques et chimiques de l'argile, mais n'affecte pas la structure de l'argile. L'inconvénient de cette méthode est que la liaison entre l'argile et les molécules adsorbées n'est pas très forte [88]. Les propriétés des argiles modifiées par des polymères dépendent en grande partie de la technique de modification.

1.4.4.1.3. Organoargiles

Les tensioactifs cationiques tels que les sels d'ammonium quaternaire de la forme $(\text{CH}_3)_3\text{NR}^+$ (où R est un hydrocarbure alkyle) [93] sont couramment utilisés pour la formulation d'organoargiles [94]. L'utilisation généralisée de la bentonite pour la fabrication d'organoargiles est due à sa capacité d'échange de cations, sa surface spécifique, sa capacité d'adsorption et sa capacité de gonflement élevées [95]. La préparation d'organoargiles à partir de tensioactifs cationiques est un processus en deux étapes, qui comprend l'échange de cations et la liaison hydrophobe. Lorsque la concentration des tensioactifs cationiques est faible, seul l'échange d'ions a lieu pour former une monocouche. La formation d'une bicouche a lieu lorsque la concentration des tensioactifs cationiques augmente à mesure que les interactions de Van der Waal deviennent importantes entre les queues d'hydrocarbures [96].

1.4.4.1.4. Activation thermique

L'activation thermique de l'argile est un traitement physique qui implique la calcination des argiles à haute température [87]. Le changement de structure et de composition lors du chauffage est différent pour différentes argiles et dépend en grande partie de la taille des particules et du régime de chauffage [97]. De plus, les minéraux argileux sont généralement calcinés avant leur utilisation afin d'éliminer les impuretés ou l'humidité attachées aux particules d'argile [83]. Les argiles activées thermiquement sont largement utilisées dans l'industrie textile, pétrolière et sucrière pour éliminer la couleur et d'autres impuretés [98].

1.4.4.1.5. Activation acide

L'argile formulée en la traitant avec des acides inorganiques à haute température est appelée argile activée par acide [98]. L'activation acide des argiles se fait normalement en les traitant avec HCl ou H_2SO_4 [99] et le coût de production de ces argiles activées par acide est faible [100]. L'activation acide des argiles modifie les

propriétés physiques, par exemple en augmentant la surface et le volume poreux moyen [101]. Elle peut également modifier les propriétés chimiques telles que la capacité d'échange de cations et l'acidité de surface des argiles, générant ainsi les caractéristiques souhaitables requises pour un adsorbant efficace [102]. L'activation acide est une méthode favorable pour augmenter la surface, car la décomposition de la structure cristalline peut être contrôlée [103].

I.5. Méthodes d'optimisation

La planification expérimentale est une approche stratégique visant à optimiser l'organisation des essais dans la recherche scientifique ou industrielle. Son objectif est de parvenir à des conclusions éclairées et rationnelles de manière efficace et économique. Ceci est réalisé en fournissant le protocole expérimental le plus adapté pour modéliser ou prédire les réponses en fonction de facteurs variables, conformément au modèle anticipé [104].

Les plans d'expériences permettent d'obtenir un maximum d'informations avec un minimum d'expériences. Pour y parvenir, il est nécessaire de suivre des règles mathématiques et d'adopter une démarche rigoureuse [105]. Les principes fondamentaux de cette science seront présentés et les principaux plans seront examinés. La compréhension de la méthode des plans d'expériences repose sur deux concepts essentiels : l'espace expérimental et la modélisation mathématique des paramètres étudiés [106].

I.5.1. Méthodologie de surface de réponse

Pour construire un modèle empirique, la collection statistique et mathématique est appelée la Méthodologie de Surface de Réponse (MSR). L'objectif principal de la MSR est de maximiser la production en optimisant la réponse (variable de sortie), qui est influencée par plusieurs variables indépendantes (variables d'entrée). La méthodologie de surface de réponse s'est avérée utile pour améliorer, développer et

optimiser les processus. Il s'agit d'un outil avancé qui implique des plans factoriels à trois niveaux comprenant plusieurs variables d'entrée et leur relation correspondante avec une ou plusieurs réponses dépendantes mesurées. Jusqu'à présent, la MSR a été largement utilisée dans plusieurs domaines tels que :

- Transformation alimentaire et boissons
- Procédés chimiques
- Chimie analytique
- Procédés biochimiques
- Industrie en général

I.5.2. Applications de la MSR en chimie analytique :

Les chercheurs ont constaté que la méthodologie de surface de réponse présente des applications précieuses dans le domaine de la chimie analytique. Elle peut être utilisée pour améliorer les paramètres de mesure et les conditions analytiques variables, telles que le pH, la température, les concentrations de solutions, en contrôlant toutes ces variables pour obtenir des résultats précis et fiables.

I.5.3. Étapes de modélisation en utilisant la méthodologie de surface de réponse (MSR)

A. Plan Expérimental : Pour obtenir un bon plan expérimental, il est recommandé de réduire autant que possible le nombre d'expériences, afin de minimiser les besoins en calcul, les retards et les coûts de l'expérimentation, tout en permettant de réduire la variance des coefficients du modèle mathématique utilisé, ce qui rend les surfaces de réponse plus précises. Il est essentiel de choisir le plan expérimental approprié pour obtenir les expériences souhaitées. Les plans couramment utilisés dans le cadre de l'étude MSR sont les plans carrés, tels que le plan de structure centrale (CCD) ou le plan Box-Behnken (BBD)[107].

B. Modélisation : Les applications primaires de la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) se trouvent dans des situations où plusieurs variables d'entrée peuvent avoir une influence sur une mesure de performance particulière ou sur une caractéristique de qualité spécifique d'un processus[108]. Dans ce contexte, cette mesure de performance ou caractéristique de qualité est appelée "réponse". Les variables d'entrée sont parfois désignées comme "variables indépendantes" et elles peuvent être contrôlées par des scientifiques ou des ingénieurs [108].

La relation entre ces variables d'entrée et la réponse est généralement exprimée par une équation du type :

$$Y = f_B (X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (I.19)$$

Cependant, étant donné que la forme précise de la fonction de réponse réelle f_B est souvent inconnue, il est nécessaire de l'approximer. Le succès de l'utilisation de la RSM dépend de la capacité de l'expérimentateur à développer une approximation adéquate pour f_B .

En général, deux modèles importants sont couramment utilisés en RSM [109]. Il s'agit de cas particuliers du modèle et comprennent le modèle du premier ordre :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \varepsilon \quad (I.20)$$

Et le modèle du deuxième ordre, largement utilisé en RSM :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} X_i X_j + \varepsilon \quad (I.21)$$

Dans ces équations, Y représente l'objectif d'optimisation pour la réponse prédite, k désigne le nombre de variables, i et j sont utilisés comme indices pour les variables, β_0 est le coefficient constant, β_i est le coefficient linéaire, β_{ii} est le coefficient

quadratique, β_{ij} est le coefficient d'interaction, ε représente une erreur aléatoire, et x_i et x_j représentent la valeur des variables de processus Y (-1, 0 et +1). Un signe positif dans les équations indique un effet synergique des variables, tandis qu'un signe négatif indique un effet antagoniste des variables [110].

Le nombre d'expériences requis peut être calculé selon la formule suivante :

$$N = k^2 + k + c_p \quad (\text{I.22})$$

Où c_p représente le nombre de répétitions du point central [111].

C. Analyse de la variance (ANOVA) : L'ANOVA est une méthode couramment utilisée pour évaluer la qualité du modèle ajusté en RSM. L'ANOVA compare la variation due au traitement (c'est-à-dire les changements dans la combinaison des niveaux de variables) à la variation due aux erreurs aléatoires associées aux mesures des réponses obtenues. Cette comparaison permet d'évaluer la signification de la régression utilisée pour prédire les réponses compte tenu des sources de variance expérimentale.

En résumé, ces étapes décrivent la planification des expériences, la modélisation à l'aide de la MSR, et l'évaluation du modèle ajusté à l'aide de l'ANOVA. Cette méthodologie est essentielle pour comprendre et optimiser les processus en fonction des variables d'entrée.

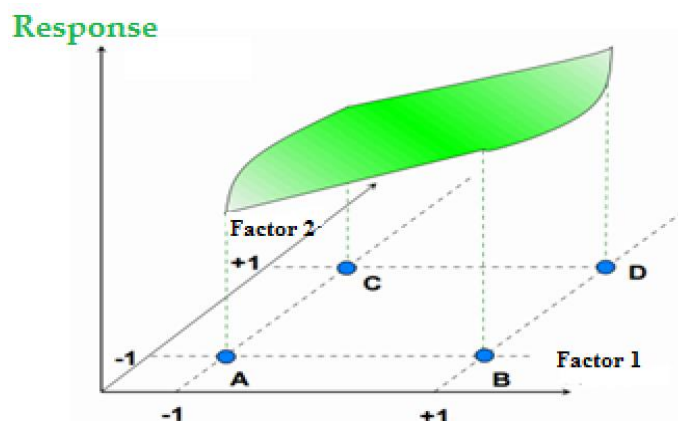


Figure I.12: Tracé du modèle de surface de réponse

I.5.4. Types de conceptions en méthodologie de surface de réponse

Il existe deux principaux types de conceptions en Méthodologie de Surface de Réponse :

- ✓ CCD : Conceptions Composites Centrales (Central Composite designs)
- ✓ BBD : Conceptions Box-Behnken (Box-Behnken designs)

I.5.4.1. Conception composite centrale - CCD

Il est symbolisé par le design CCD, présenté par Box et Wilson en 1951[112]. C'est le design le plus largement utilisé pour construire des modèles du second ordre. De nombreux changements lui ont été apportés pour le développer en raison de ses caractéristiques et de ses nombreuses applications dans le domaine scientifique. Ce plan combine un plan factoriel complet ou partiel, avec des points de départ supplémentaires et au moins un point au centre du champ expérimental [113].

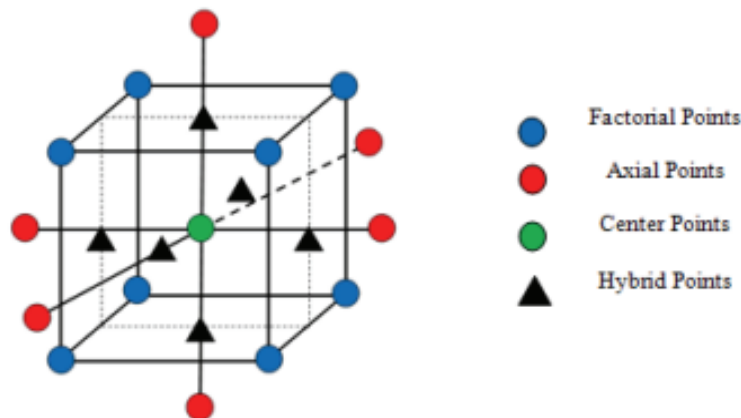


Figure I.13 : Central Composite Design CCD augmenté de point hybrides

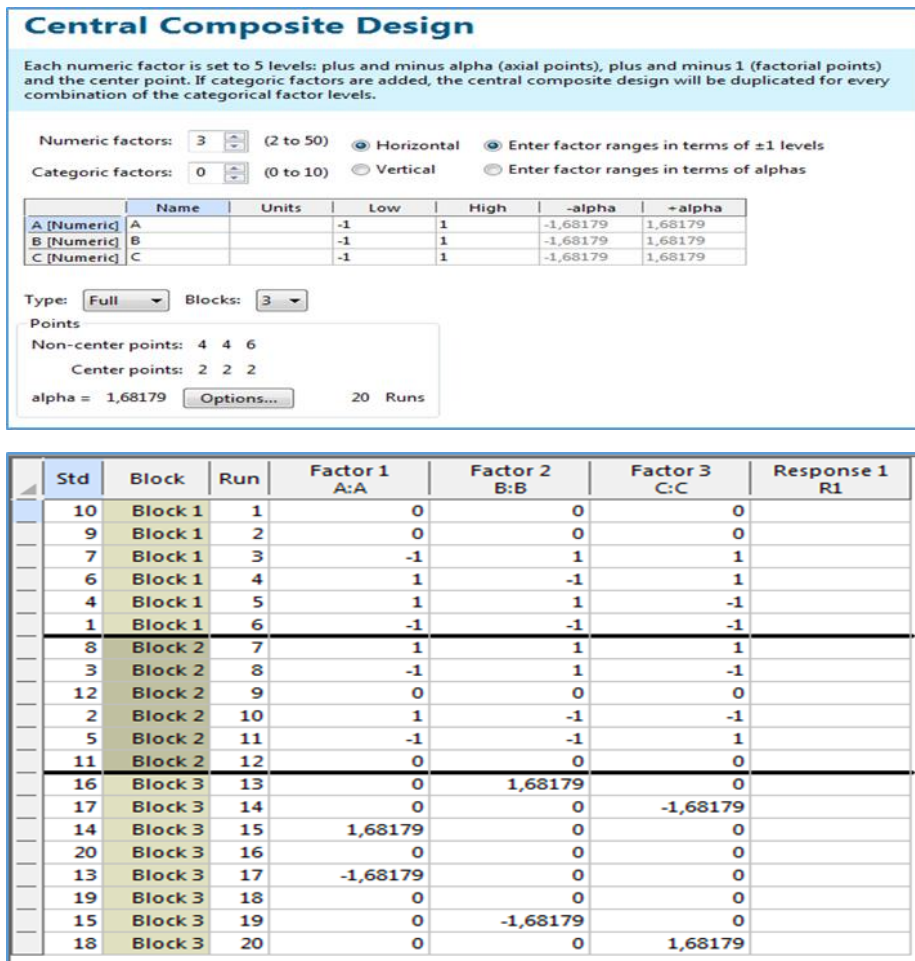


Figure I.14: Conception CCD fournie par (Design-Expert 13)

I.5.4.2. Box-Behnken (BBD) :

Ce design a été développé par Box et Behnken. Il offre trois niveaux (+1, 0, -1) pour chaque variable, qui sont équidistants. Toutes les points, à l'exception du point central, se trouvent au milieu des côtés d'un cube inscrit dans un cercle de rayon (1). Par conséquent, ce design est symétrique et peut être tourné. De plus, ce design ne comporte aucun point aux coins du cube ou aux limites supérieures et inférieures de chaque variable.

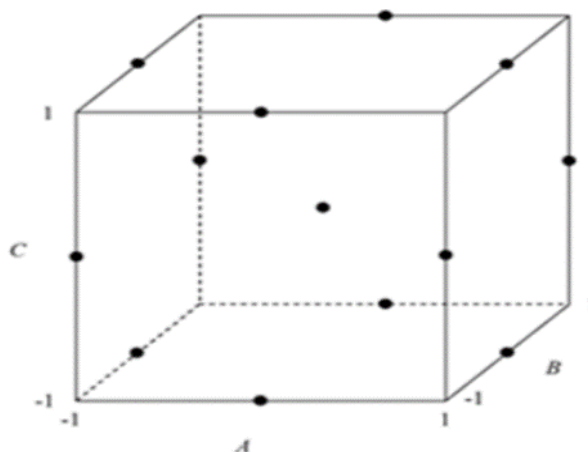


Figure I.15: La forme géométrique du design BBD

Ce design est une alternative visant à améliorer les méthodes analytiques et constitue un modèle couramment utilisé pour traiter les réponses multiples en utilisant la fonction de désirabilité (D) proposée par Drinngrösweik en 1980[114]. À travers cette fonction, les conditions optimales sont déterminées à partir des données de la surface de réponse, ce qui permet de déterminer les valeurs précises de chaque variable dans ces conditions optimales, ainsi que les valeurs maximale et minimale de la réponse en fonction de l'objectif recherché.

Ce design peut être construit sur la base d'un modèle mathématique de la phénomène étudié. Il est particulièrement utile dans le domaine de la chimie en général et pour l'amélioration des conditions dans les processus de chromatographie en particulier. Parmi les avantages clés de ce design, on compte le fait qu'il couvre une zone d'essai importante avec un nombre moindre d'expériences par rapport à la conception factorielle complète (Full factorial design). Cela s'explique par le fait qu'il n'inclut pas de points aux coins ou au centre des faces extérieures du cube. Il présente également une certaine similitude avec la conception composite centrale (Central Composite Design) mais diffère sur certains points. Ce design utilise des facteurs à trois niveaux et aide les chercheurs à comprendre les interactions ou les effets qui permettent de construire un modèle de manière plus efficace. Il a été utilisé spécifiquement dans votre étude[115].

Box-Behnken Design

Each numeric factor is set to 3 levels. If categoric factors are added, the Box-Behnken design will be duplicated for every combination of the categoric factor levels. These designs have fewer runs than 3-Level Factorials.

Numeric factors: 3 (3 to 21) Horizontal

Categoric factors: 0 (0 to 10) Vertical

	Name	Units	Low	High
A [Numeric]	A		-1	1
B [Numeric]	B		-1	1
C [Numeric]	C		-1	1

Blocks: 1

Center points per block: 3 (0 to 1000) 15 Runs

Figure I.16: Conception (BBD) pour trois variables par (Design-Expert 13)

Std	Run	Factor 1 A:A	Factor 2 B:B	Factor 3 C:C	Response 1 R1
15	1	0	0	0	
4	2	1	1	0	
10	3	0	1	-1	
11	4	0	-1	1	
1	5	-1	-1	0	
3	6	-1	1	0	
2	7	1	-1	0	
9	8	0	-1	-1	
14	9	0	0	0	
12	10	0	1	1	
5	11	-1	0	-1	
7	12	-1	0	1	
8	13	1	0	1	
13	14	0	0	0	
6	15	1	0	-1	

Figure I.17: Plan (BBD) pour trois variables

BBD et CCD, respectivement, sont utilisés en RSM pour optimiser les processus et comprendre les relations facteur-réponse. Voici une comparaison [26] :

- **Nombre d'essais expérimentaux** : BBD nécessite moins d'essais et est rentable avec des ressources limitées. CCD exige plus d'essais, pouvant être gourmand en ressources.

- **Couverture de l'espace de conception** : BBD explore efficacement mais manque du point central. CCD évalue de manière exhaustive, y compris les points centraux et pivot.
- **Niveaux des facteurs** : BBD utilise trois niveaux ($\pm 1, 0$) pour des modèles plus simples. CCD accepte plus de niveaux, facilitant l'analyse détaillée des facteurs.
- **Arrangement des points** : BBD simplifie avec un arrangement d'hypercube. CCD inclut des points axiaux et centraux pour les interactions.
- **Efficacité des ressources** : BBD préserve les ressources, idéal pour les contraintes budgétaires. CCD est gourmand en ressources, offrant une compréhension approfondie.
- **Complexité du modèle** : BBD convient aux modèles plus simples (linéaire, quadratique). CCD gère la complexité, capturant les interactions d'ordre supérieur.
- **Domaines d'application** : BBD est courant en chimie, études à facteurs modérés. CCD couvre divers domaines et conceptions diverses.

Create Response Surface Design - Display Available Designs

Available Response Surface Designs (with Number of Runs)

Design		Factors								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
Central Composite full	unblocked	13	20	31	52	90	152			
	blocked	14	20	30	54	90	160			
Central Composite half	unblocked				32	53	88	154		
	blocked				33	54	90	160		
Central composite quarter	unblocked							90	156	
	blocked							90	160	
Central Composite eighth	unblocked									158
	blocked									160
Box-Behnken	unblocked		15	27	46	54	62		130	170
	blocked			27	46	54	62		130	170

Help OK

Figure I.18: Plan Box-Behnken pour trois variables par (Design-Expert 13)

Le plan de Box-Behnken (BBD) est une méthode expérimentale populaire utilisée dans la méthodologie de la surface de réponse (RSM) pour optimiser les processus et étudier les relations facteur-réponse.

a. Avantages du BBD :

- **Efficacité** : Le BBD nécessite moins d'expériences que les plans factoriels complets, ce qui le rend rentable et permet de gagner du temps.
- **Effets de second ordre** : La méthode est bien adaptée à l'estimation des effets linéaires et quadratiques, ce qui permet de mieux comprendre la courbure de la surface de réponse.
- **Simplicité** : La méthode BBD est relativement facile à mettre en place et à exécuter, avec un nombre réduit d'essais.
- **Remplissage de l'espace** : Il couvre une grande partie de l'espace expérimental sans nécessiter de points aux coins et au centre, ce qui permet d'équilibrer l'exploration et l'efficacité.
- **Conservation des ressources** : La méthode BBD est idéale pour les ressources limitées en raison de ses exigences expérimentales minimales.

b. Inconvénients de la méthode BBD

- **Effets d'ordre supérieur limités** : La méthode BBD ne permet pas de saisir les effets d'ordre supérieur au-delà de la quadratique, ce qui peut s'avérer insuffisant pour les systèmes complexes présentant des interactions significatives.
- **Niveaux de facteurs limités** : La méthode BBD utilise généralement trois niveaux pour chaque facteur, ce qui limite potentiellement son applicabilité aux systèmes nécessitant des réglages plus nuancés.
- **Perte d'informations** : En excluant les points situés aux angles et au centre, le BBD peut sacrifier des informations précieuses pour certaines applications.

- **Applicabilité limitée** : Le BBD est le plus efficace lorsque le nombre de facteurs est modéré et lorsque la réponse est relativement bien comportée dans l'espace de conception. Dans des scénarios plus complexes, d'autres plans tels que le CCD peuvent être plus appropriés.

Références Bibliographiques:

- [1] Kurath, H., Middle English Dictionary: F. 4. 1954: University of Michigan Press.
- [2] Gürses, A., et al., Dyes and pigments. 2016: Springer.
- [3] Benkhaya, S., S. M'rabet, and A. El Harfi, A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, 2020. **115**: p. 107891.
- [4] Rápó, E. and S. Tonk, Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, 2021. **26**(17): p. 5419.
- [5] Chudgar, R.J., Azo dyes. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000.
- [6] Hunger, K., *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. 2007: John Wiley & Sons.
- [7] Elkady, M., A.M. Ibrahim, and M. Abd El-Latif, Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. *Desalination*, 2011. **278**(1-3): p. 412-423.
- [8] Forgacs, E., T. Cserhádi, and G. Oros, Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review. *Environment international*, 2004. **30**(7): p. 953-971.
- [9] Swamy, J., *The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus Trametes versicolor*. 1999: Queen's University at Kingston.
- [10] Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. 2003: John Wiley & Sons.
- [11] Martínez-Huitle, C.A. and E. Brillas, Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200 : (4-3)87 .9p. 105-145.

- [12] Srinivasan, S., et al., Decolourisation of leather dye by ozonation. *Desalination*, 2009. **235**(1-3): p. 88-92.
- [13] Khenifi, A., et al., Adsorption study of an industrial dye by an organic clay. *Adsorption*, 2007. **13**(2): p. 149-158.
- [14] Banat, I.M., et al., Microbial decolorization of textile-dyecontaining effluents: a review. *Bioresource technology*, 1996. **58**(3): p. 217-227.
- [15] Al-Kazragi, M.A.U.R., D.T. Al-Heetimi, and L.D. Wilson, Adsorption of methyl orange on low-cost adsorbent natural materials and modified natural materials: a review. *International Journal of Phytoremediation*, 2024. **26**(5): p. 639-668.
- [16] Pereira, L. and M. Alves, Dyes—environmental impact and remediation. *Environmental protection strategies for sustainable development*, 2012: p. 111-162.
- [17] Raghavachary, C., Colour removal form industrial effluents. A comparative review of available technologies. *Chemical engineering world*, 1997. **32**: p. 53-54.
- [18] Zhang, F., et al., Ozonation of the purified hydrolyzed azo dye reactive red 120 (CI). *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2002. **37**(4): p. 707-713.
- [19] Kabra, K., R. Chaudhary, and R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: a review . *Industrial & engineering chemistry research*, 2004. **43**(24): p. 7683-7696.
- [20] Faur-Brasquet, C., et al., Modeling the adsorption of metal ions (Cu²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺) onto ACCs using surface complexation models. *Applied surface science*, 2002. **196**(1-4): p. 356-365
- [21] Robinson, T., et al., Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource technology*, 2001. **77**(3): p. 247-255.
- [22] Salleh, M.A.M., et al., Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review. *Desalination*, 2011. **280**(1-3): p. 1-13.

- [23] Wang, X.S., et al., The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **157**(2-3) : (p. 374-385).
- [24] Penthala, R., et al., Synthesis and spectral properties of novel cationic fazo dyes and calix [4] arene macromolecule: Application studies towards the cationic dyeing and dye effluent water purification technology. *Journal of Molecular Structure*, 2023. **1286**: p. 135645.
- [25] O'Brien, T.J., S. Ceryak, and S.R. Patierno, Complexities of chromium carcinogenesis: role of cellular response, repair and recovery mechanisms. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 200 : (2-1)533 .3p. 3-36.
- [26] Holkar, C.R., et al., A critical review on textile wastewater treatments: possible approaches. *Journal of environmental management*, 2016. **182**: p. 351-366.
- [27] Gallo, M., et al., Relationships between food and diseases: What to know to ensure food safety. *Food Research International*, 2020. **137**: p. 109414.
- [28] O'Neill, C., et al., Azo-dye degradation in an anaerobic-aerobic treatment system operating on simulated textile effluent. *Applied microbiology and biotechnology*, 2000. **53**: p.254-249 .
- [29] McKay, G., J. Porter, and G. Prasad, The removal of dye colours from aqueous solutions by adsorption on low-cost materials. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1999. **114**: p. 423-438.
- [30] Setti, B.H., Doctorat en: HYDRAULIQUE. 2023, Université de Biskra.
- [31] Kaiser, H., Condensation of Gases on Free Surfaces. *Wied. Ann*, 1881. **14**: p. 451.
- [32] Kecili, R. and C.M. Hussain, Mechanism of adsorption on nanomaterials, in *Nanomaterials in chromatography*. 2018, Elsevier. p. 89-115.
- [33] Thommes, M. and K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. *Adsorption*, 2014. **20**(2): p. 233-250.

- [34] Manole Creanga, C., Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). 2007, INPT.
- [35] Koller, E., Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD. 2005.
- [36] Hamouche, A., Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. 2013, Boumerdes.
- [37] Yagub, M.T., et al., Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, 2014. **209**: p. 172-184.
- [38] Díaz-Marín, C.D., et al., Kinetics of sorption in hygroscopic hydrogels. *Nano Letters*, 2022. **22**(3) : (p. 1100-1107).
- [39] Cooney, D.O., *Adsorption design for wastewater treatment*. 1998: CRC press.
- [40] Kempen, A., F. Sommer, and E. Mittemeijer, Determination and interpretation of isothermal and non-isothermal transformation kinetics; the effective activation energies in terms of nucleation and growth. *Journal of materials science*, 2002. **37**: p. 1321-1332.
- [41] Masel, R.I., *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. Vol. 3. 1996: John Wiley & Sons.
- [42] Noble, R.D. and P.A. Terry, *Principles of chemical separations with environmental applications*. 2004: Cambridge University Press.
- [43] Sing, K.S., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). *Pure and applied chemistry*, 1985. **57**(4): p. 603-619.
- [44] Muttakin, M., et al., Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2018. **122**: p. 795-805.
- [45] Rahman, M.M., et al., A statistical approach to determine optimal models for IUPAC-classified adsorption isotherms. *Energies*, 2019. **12**(23): p. 4565.
- [46] Tian, Y., et al., Classification of adsorption isotherm curves for shale based on pore structure. *Petrophysics*, 2020. **61**(05): p. 417-433.

- [47] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
- [48] Mckay, G., H. Blair, and J. Gardner, Adsorption of dyes on chitin. I. Equilibrium studies. *Journal of applied polymer science*, 1982. **27**(8): p. 3043-3057.
- [49] Freundlich, H.M.F., Over the adsorption in solution. *J. Phys. chem*, 1906. **57**(385471): p. 1100-1107.
- [50] Zeldowitsch, J., Adsorption site energy distribution. *Acta phys. chim. URSS*, 1934. **1**(1): p. 961-973.
- [51] Haghseresht, F. and G. Lu, Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents. *Energy & Fuels*, 1998. **12**(6): p. 1100-1107.
- [52] Saadi, R., et al., Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015. **32**: p. 787-799.
- [53] Temkin, M.J. and V. Pyzhev, Recent modifications to Langmuir isotherms. 1940.
- [54] Temkin, M., Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts. *Acta physiochim. URSS*, 1940. **12**: p. 327-356.
- [55] Dubinin, M., The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically nonuniform surfaces. *Chemical reviews*, 1960. **60**(2): p. 235-241.
- [56] Dubinin, M. The equation of the characteristic curve of activated charcoal. in *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*. 1947.
- [57] Hu, Q. and Z. Zhang, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **277**: p. 646-648.
- [58] Jnr, M.H. and A.I. Spiff, Equilibrium sorption study of Al³⁺, Co²⁺ and Ag⁺ in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia occidentalis* HOOK f) waste biomass. *Acta Chim. Slov*, 2005. **52**: p. 174-181.
- [59] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. 1898.

- [60] Yalçın, M., et al., The adsorption kinetics of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) onto powdered active carbon. *Adsorption*, 2005. **10**: p. 339-348.
- [61] Ho, Y.-S. and G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 1999. **34**(5): p. 451-465.
- [62] Mecheri, R., et al., Modeling and optimizing the crystal violet dye adsorption on kaolinite mixed with cellulose waste red bean peels: insights into the kinetic, isothermal, thermodynamic, and mechanistic study. *Materials*, 2023. **16**(11): p. 4082.
- [63] Weber Jr, W.J. and J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 1963. **89**(2): p. 31-59.
- [64] Gueu, S., et al., Kinetics and thermodynamics study of lead adsorption on to activated carbons from coconut and seed hull of the palm tree. *International Journal of Environmental Science & Technology*, 2007. **4**: p. 11-17.
- [65] Anastopoulos, I. and G.Z. Kyzas, Are the thermodynamic parameters correctly estimated in liquid-phase adsorption phenomena? *Journal of Molecular Liquids*, 2016. **218**: p. 174-185.
- [66] Zhou, L., et al., Efficient inhibition of montmorillonite swelling through controlling flexibly structure of piperazine-based polyether Gemini quaternary ammonium salts. *Chemical Engineering Journal*, 2020. **383**: p. 123190.
- [67] Belghazdis, M. and E.-K. Hachem, Clay and clay minerals: a detailed review. *International Journal of Recent Technology and Applied Science (IJORTAS)*, (2022)4 .2022p. 54-75.
- [68] Jlassi, K., I. Krupa, and M.M. Chehimi, Overview: clay preparation, properties, modification. *Clay-polymer nanocomposites*, 2017: p. 1-28.
- [69] Shaikh, S.M., et al., Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of clay minerals: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology*, 2017. **187**: p. 137-161.

- [70] Hernot, F., L'argile, son utilisation à l'officine. Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie, université Angers, 2016.
- [71] Mahouachi, L., et al., Natural clay as a sorbent to remove pharmaceutical micropollutants from wastewater. *Chemosphere*, 2020. **258**: p. 127213.
- [72] Madejová, J., FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational spectroscopy*, 2003. **31**(1) : (p. 1-10.
- [73] Mielenz, R.C. and M.E. King. Physical-chemical properties and engineering performance of clays. in *Clays and Clay Technology* (National Conference on Clays and Clay Technology). 1952. Cambridge University Press & Assessment.
- [74] Podsiadlo, P., B.S. Shim, and N.A. Kotov, Polymer/clay and polymer/carbon nanotube hybrid organic-inorganic multilayered composites made by sequential layering of nanometer scale films. *Coordination Chemistry Reviews*, 2009. **253**(23-24): p. 2835-2851.
- [75] Gautier, M., Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. 2008, Université d'Orléans.
- [76] Lee, S.M. and D. Tiwari, Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview. *Applied Clay Science*, 2012. **59**: p. 84-102.
- [77] Akisanmi, P. and P. Akisanmi, Classification of clay minerals. *Mineralogy*, 2022: p. 3-9.
- [78] Kumari, N. and C. Mohan, Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 2021. **24**(1).
- [79] Rautureau, M., et al., Clay and clay mineral definition. *Clays and Health: Properties and Therapeutic Uses*, 2017: p. 5-31.
- [80] Murray, H.H., Overview—clay mineral applications. *Applied clay science*, 1991. **5**(5-6): p.395-379 .
- [81] Dai, J.C. and J.T. Huang, Surface modification of clays and clay-rubber composite. *Applied clay science*, 1999. **15**(1-2): p. 51-65.

- [82] An, J.-H. and S. Dultz, Adsorption of tannic acid on chitosan-montmorillonite as a function of pH and surface charge properties. *Applied Clay Science*, 2007. **36**(4): p. 256-264.
- [83] Steudel, A., et al., Alteration of swelling clay minerals by acid activation. *Applied Clay Science*, 2009. **44**(1-2): p. 105-115.
- [84] Jiuhui, Q., Research progress of novel adsorption processes in water purification: a review. *Journal of environmental sciences*, 2008. **20**(1): p. 1-13.
- [85] Christidis, G., P. Scott, and A. Dunham, Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Applied clay science*, 1997. **12**(4): p. 329-347.
- [86] He, H., et al., Changes in the morphology of organoclays with HDTMA+ surfactant loading. *Applied Clay Science*, 2006. **31**(3-4): p. 262-271.
- [87] Al-Asheh, S., F. Banat, and L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites. *Separation and purification technology*, 2003. **33**(1): p. 1-10.
- [88] Liu, P., Polymer modified clay minerals: A review. *Applied Clay Science*, 2007. **38**(1-2): p. 64-76.
- [89] Carvalho, A.P., et al., Characterization of the acidity of Al-and Zr-pillared clays. *Clays and clay minerals*, 2003. **51**(3): p. 340-349.
- [90] Cardona, Y., S. Korili, and A. Gil, Use of clays and pillared clays in the catalytic photodegradation of organic compounds in aqueous solutions. *Catalysis Reviews*, 2023: p. 1-48.
- [91] Ding, Y., et al., Novel organic modification of montmorillonite in hydrocarbon solvent using ionic liquid-type surfactant for the preparation of polyolefin-clay nanocomposites. *Journal of applied polymer science*, 2006. **102**(5): p. 431.4320-4
- [92] Chen, R., F. Peng, and S. Su, Synthesis and characterization of novel swelling tunable oligomeric poly (styrene-co-acrylamide) modified clays. *Journal of applied polymer science*, 2008. **108**(4): p. 2712-2717.

- [93] Yıldız, N., et al., Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005. **260**(1-3): p. 87-94.
- [94] De Paiva, L.B., A.R. Morales, and F.R.V. Díaz, Organoclays: properties, preparation and applications. *Applied clay science*, 2008. **42**(1-2): p. 8-24.
- [95] Atia, A.A., Adsorption of chromate and molybdate by cetylpyridinium bentonite. *Applied Clay Science*, 2008. **41**(1-2): p. 73-84.
- [96] Li, Z. and R.S. Bowman, Counterion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environmental Science & Technology*, 1997. **31**(8): p. 2407-2412.
- [97] Brigatti, M.F., E. Galan, and B. Theng, Structures and mineralogy of clay minerals. *Developments in clay science*, 2006. **1**: p. 19-8.6
- [98] Sennour, R., et al., Removal of the persistent pollutant chlorobenzene by adsorption onto activated montmorillonite. *Applied Clay Science*, 2009. **43**(3-4): p. 503-506.
- [99] Valenzuela Díaz, F.R. and P.d.S. Santos, Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Química Nova*, 2001. **24**: p. 345-353.
- [100] Kara, M., et al., Adsorption of cobalt from aqueous solutions onto sepiolite. *Water research*, 2003. **37**(1): p. 224-232.
- [101] Doulia, D., et al., Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009. **340**(2): p. 131-141.
- [102] Lian, L., L. Guo, and C. Guo, Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of hazardous materials*, 2009. **161**(1): p. 126-131.
- [103] Chaari, I., et al., Lead removal from aqueous solutions by a Tunisian smectitic clay. *Journal of Hazardous Materials*, 2008. **156**(1-3): p. 545-551.
- [104] MUSTAFA, M.S., ROBUST OUTLIER DETECTION AND ESTIMATION IN RESPONSE SURFACE METHODOLOGY. 2015.
- [105] AYECH, M.H., et al., Optimisation du taux d'absorption des couches bébés par les plans d'expériences. 2017.

- [106] Vaillé, J. and J. Goupy, Construire et interpréter un Plan d'expériences factoriel complet. *Revue MODULAD*, 2006. **1**(35).
- [107] Lamidi, S., et al., Applications of response surface methodology (RSM) in product design, development, and process optimization. 2022: IntechOpen.
- [108] Kazemian, M., S. Gandjalikhan Nassab, and E. Jahanshahi Javaran, Comparative study of Box–Behnken and central composite designs to investigate the effective parameters of ammonia–water absorption refrigerant system. *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science*, 2021. **235**(16): p. 3095-3108.
- [109] Jeyapaul, R., P. Shahabudeen, and K. Krishnaiah, Quality management research by considering multi-response problems in the Taguchi method—a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 2005. **26**: p. 1331-1337.
- [110] Khuri, A.I. and S. Mukhopadhyay, Response surface methodology. *Wiley interdisciplinary reviews: Computational statistics*, 2010. **2**(2): p. 128-149.
- [111] Ndeddy Aka, R.J., et al., Evaluating a Liquid-Phase Plasma Discharge Process for Ammonia Oxidation in Wastewater. 2023 Omaha, Nebraska July 9-12, 2023.
- [112] Ghelich, R., et al., Central composite design (CCD)-Response surface methodology (RSM) of effective electrospinning parameters on PVP-B-Hf hybrid nanofibrous composites for synthesis of HfB₂-based composite nanofibers. *Composites Part B: Engineering*, 2019. **166**: p. 527-541.
- [113] Draper, N.R., Introduction to Box and Wilson (1951) On the Experimental Attainment of Optimum Conditions, in *Breakthroughs in Statistics: Methodology and Distribution*, S. Kotz and N.L. Johnson, Editors. 1992, Springer New York: New York, NY. p. 267-269.
- [114] Njoku, C. and S. Otisi, Application of Central Composite Design with Design Expert v13 in Process Optimization. 2023.
- [115] Bezerra, M.A., et al., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 2008. **76**(5): p. 965-977.

Chapitre II

Méthodologie

Expérimentale

II.1. Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est de donner une description générale de la méthodologie expérimentale que nous avons exécutée au cours de la réalisation de nos essais expérimentaux.

Les objectifs proposés dans cette thèse de recherche peuvent être organisés plus en détail en la divisant en différentes parties. De ce fait, nous allons consister à prétraiter l'argile brute (source de l'illite kaolinite brute) de Sidi Amrane dans la wilaya d'El Meghaier, Sud-Ouest de l'Algérie. La production des organo-argiles modifiée par CTAB, basée sur IKAol/CTAB-25 et IKAol/CTAB-50. Ainsi, nous allons d'abord donner un concept global sur les adsorbats Rouge Congo (RC) et Bleu Méthylène (BM) testés sur les adsorbants synthétisés utilisés. En outre, nous allons exposer les méthodes expérimentales et analytiques que nous avons suivies ainsi que, le matériel nécessaire à leurs applications. Les méthodologies incluent le mode de préparation des solutions, les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des adsorbants, ainsi que, les étapes de la réalisation des essais d'adsorption du RC et du BM en solutions aqueuses sur chaque adsorbant adopté. Dans ce chapitre, nous allons aussi donner les données d'équilibre obtenues ont ensuite été évaluées à l'aide de divers modèles d'isothermes d'adsorption. Des études cinétiques ont également été menées afin d'évaluer le mécanisme d'adsorption.

II.2. Solvants chimiques et matériaux utilisés

Les seuls produits chimiques utilisés étaient des réactifs analytiques. La verrerie a d'abord été trempée dans du HNO_3 dilué (10 % V/V) et lavée à l'eau distillée avant utilisation. Le Cétyl triméthyl ammonium de Brome (CTAB), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont fourni de l'hexa-métaphosphate de sodium (NaPO_3)₆ de haut degré de pureté. 25 % d'ammoniaque, HCl (acide chlorhydrique), hydroxyde de sodium (NaOH), nitrate d'argent (AgNO_3), acétate de sodium ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), hypochlorite de sodium (NaOCl) et Aldrich ont fourni de l'acide acétique (80%) de haut degré de

pureté qui a été utilisé sans purification supplémentaire. De même, le Rouge Congo (RC), Bleu de Méthylène (BM), Bleu Bemacron SE-RDL (BB SE-RDL) et Méthyle Orange (MO) et d'autres fournitures ont été achetés chez Sigma-Aldrich avec un degré de pureté élevé et ont été utilisés sans nécessiter de purifications supplémentaires.

II.3. Matériaux adsorbants

II.3.1. Choix de l'argile d'échantillonnage

Le choix d'une argile en tant que "minéral témoin" pour une espèce ou une famille d'argiles est une tâche délicate. Cependant, dans toute recherche fondamentale, il est essentiel de faire ce choix afin de recueillir des données expérimentales et de généraliser les conclusions à l'ensemble des minéraux considérés comme similaires à l'argile de référence. Afin de garantir la représentativité adéquate requise pour ce type de recherche il est essentiel de se concentrer sur des échantillons bien caractérisés, exempts de toute contamination et se rapprochant le plus possible de leur état naturel.

L'argile constitue un constituant majeur des roches sédimentaires tertiaires exposées dans la région de Sidi Rached, commune de Sidi Amrane, wilaya d'El M'Ghaier. Cette wilaya est située au sud-est de l'Algérie entre les latitudes $33^{\circ}27'20''$ N et les longitudes $7^{\circ}11'0''$ E.

Différents lits d'échantillons d'argile ont été prélevés sur le front de taille de la carrière de Sidi Omrane située à 137 km à l'Ouest d'El Oued. La région d'échantillonnage est représentée sur la figure II.1 par un cercle rouge.



Figure II.1: Carte de la région d'échantillonnage

II.3.2. Préparation d'un échantillon d'argile

La technique employée dans cette étude pour fractionner les échantillons d'argile en la reprise de plusieurs processus déjà appliqués dans des travaux antérieurs [1-3]:

i) L'argile brute a été préalablement soumise à un pré-tamissage par une cascade de tamis afin d'obtenir des tailles inférieures à $5 \mu\text{m}$; **ii)** Elle a ensuite été doucement broyée en poudre puis traitée avec du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) (50 mL, 6 % p/v) pour éliminer les matières organiques ; **iii)** Les fractions ont été transportées dans un cylindre en verre (1000,0 mL) où ont été ajoutées pour dissoudre les sels de carbonate une solution tampon d'acétate (16 g sodium acetate and 10 mL of acetic acid) de pH = 4,8 (80 mL) juste pour dissoudre les sels de carbonate ; **iv)** Enfin, la méthode de pipette avec l'ajout d'un composant dispersible, l'hexa-métaphosphate de sodium (NaPO_3)₆, a été laissée décanter pendant environ 7h43. Par la suite, la couche flottante est collectée à une profondeur de 10 cm pour obtenir des granules de moins de $2 \mu\text{m}$. Afin de

confirmer la taille de tous les granules, un tamis électrofilé de 2 μm a été utilisé. Les granules obtenus ont été lavés plusieurs fois avec de l'eau déionisée et en utilisant la centrifugeuse pour éliminer complètement le chlorure par le nitrate d'argent (AgNO_3). La poudre obtenue a été séchée à 105 °C.

Nos échantillons ont été soumis à un broyage manuel modéré à l'aide d'un pilon, dans un mortier en agate, dans le but d'uniformiser la taille des grains, d'éliminer les agrégats et les amas, tout en préservant l'intégrité des particules d'argile en évitant un broyage excessif. Toutefois, afin d'analyser l'impact du processus de broyage, des argiles de granulométrie réduite ont été produites en utilisant un broyeur centrifuge à billes SIGMA 2-16KL jusqu'à une taille de particules de 100 mesh (Figure II.2)

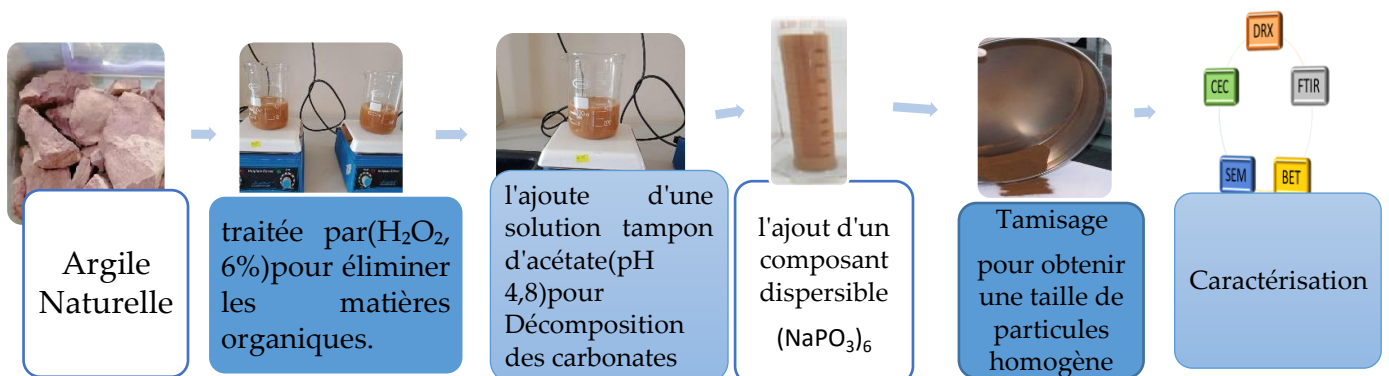


Figure II.2 : Présentation schématique de la préparation et de l'analyse d'un échantillon d'argile

II.3.3. Préparation d'échantillons d'argile organique (IKaol/CTAB)

Pour augmenter la distance entre les couches d'argile et produire de l'argile organophile, il est nécessaire de contrôler les interactions entre la matrice polymère et les particules d'argile. À cette fin, l'échantillon d'argile illite-kaolinite (IKaol) a été modifié par adsorption micellaire de bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Une série de composites IKaol/CTAB modifiés ont été préparés comme argile organique en échangeant des cations intercouches avec du CTAB dans des

proportions avec de Ikaol, L'argile Ikaol, après purification (taille de particules $\leq 2 \mu\text{m}$), est traitée avec une solution de HCl ($4 \times 10^{-4} \text{ M}$) sous agitation continue sur une plaque chauffante magnétique à 80°C pendant 3 heures. Ensuite, du CTAB (à des 25 % à 50 %) est ajouté au mélange, maintenu sous agitation et chauffage à 80°C pendant 3 heures supplémentaires. Le produit obtenu est ensuite séché, puis soumis à un traitement par ultrasons pendant 30 minutes pour éliminer le CTAB n'ayant pas réagi. L'argile organique est lavée jusqu'à élimination complète des ions Cl^- , vérifiée par un test à l' AgNO_3 . La procédure décrite ci-dessus a été répétée pour produire Ikaol/CTAB-25 (75 % Ikaol : 25 % CTAB) et Ikaol/CTAB-50 (50 % Ikaol : 50 % CTAB). Le mélange a été filtré, séché à 90°C sous vide et broyé jusqu'à obtenir une taille de particules constante de $150 < \text{taille de particules} < 250 \mu\text{m}$ pour une utilisation ultérieure. Le schéma complet de préparation du matériau composite Ikaol/CTAB est présenté dans la figure II.3.

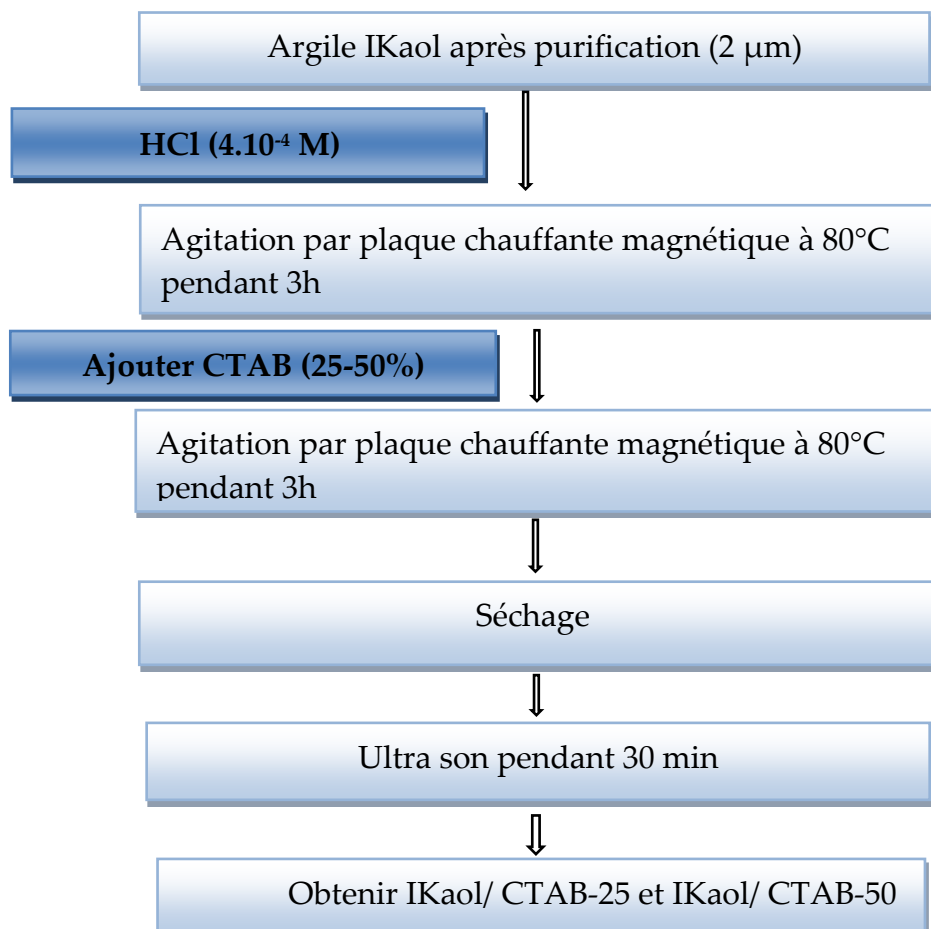


Figure II.3 : Protocole de modification d'Ikaol à l'aide de de CTAB

II.4. Description des colorants étudiés et de leurs préparations.

Nous avons employé quatre colorants différents, à la fois cationiques et anioniques (BM, RC, BB SE-RDL et MO), afin de choisir des colorants hautement performants en vue de la poursuite de l'analyse des argiles étudiées. Il est à noter que les deux colorants choisis, BM en tant que colorant cationique et RC en tant que colorant anionique pour cette étude, sont des colorants diazoïques (Voir les résultats dans la section III.2 du chapitre III)

Les caractéristiques physico-chimiques et les données relatives à ces deux colorants sont présentées dans le tableau II.1. Les solutions mères du BM et du CR sont élaborées à partir de solutions synthétiques contenant 100 mg par litre d'eau distillée. Les solutions filles utilisées pour l'analyse ont été préparées par des dilutions successives de la solution mère, dans le but d'établir les courbes d'étalonnage ; absorbance = f (concentrations en colorant), Figure II.5. Ces courbes ont été assurées pour déterminer les concentrations résiduelles du BM et du CR à travers la mesure de l'absorbance et à l'aide d'un spectrophotomètre UV /Visible de type Optima (Figure II.4). Les longueurs d'onde du maximum d'absorption du BM et CR sont de $\lambda_{\max}=664$ nm et $\lambda_{\max}= 498$ nm, respectivement. L'étalonnage est répété avant chaque série d'essai.

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques du BM et du CR

Dénomination	Bleu de méthylène	Rouge Congo
Appellation chimique	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénazathionium	disodium 3,3'- [(1,1'-biphényl)-4,4'-diyl]bis[4-aminonaphthalène-1-sulfonate]
Famille	Colorant basique	Colorant anionique

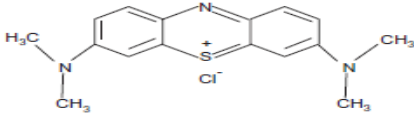
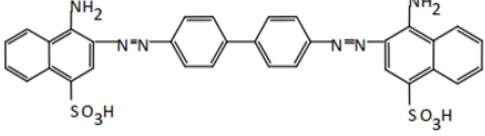
Structure		
Formule brute	$C_{16}H_{18}N_3ClS$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse Molaire g/mol	319,85	696,7
Densité g .cm-3	0,4-0,6	0,995 à 25°C
pH	5,9	Bleu à pH=3 et rouge à pH=4
λ_{max} nm	664	498



Figure II.4 : Photos du Spectrophotomètre UV/Visible.

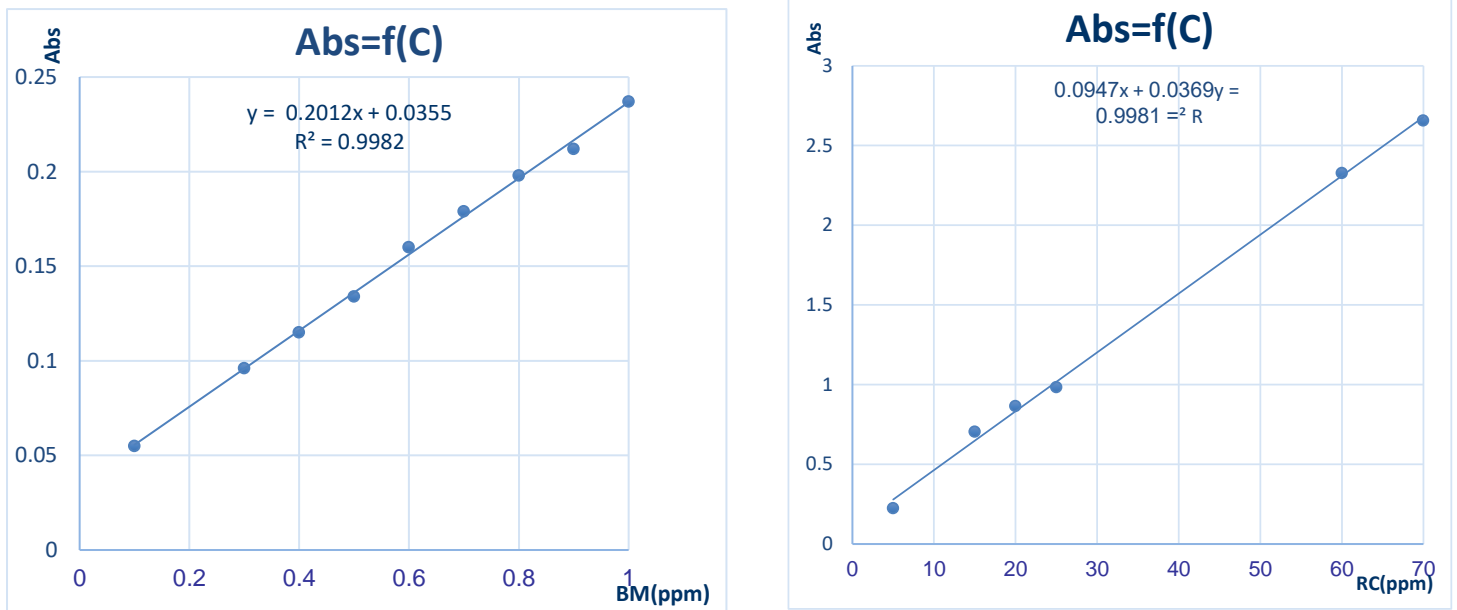


Figure II.5 : Courbes d'étalonnage du BM et du RC

II.5. Description des techniques de caractérisation des adsorbants utilisés

II.5.1. Diffraction des Rayons X (DRX)

Actuellement, la diffraction des rayons X (DRX) est largement reconnue comme l'une des méthodes les plus efficaces et les plus couramment utilisées pour analyser les propriétés des matériaux cristallins, qu'ils se présentent sous forme massive, en poudre ou en dépôts [4]. La technique de diffraction des rayons X sur poudre (DRX) est utilisée pour déterminer la composition cristalline et amorphe des phases présentes dans un matériau solide. Elle permet également d'acquérir des données quantitatives présentes dans la disposition des composants d'un matériau. On peut également trouver des données qualitatives qui facilitent l'identification des divers composés cristallins présents dans un matériau ainsi que de leurs structures cristallographiques [4, 5].

Les échantillons que nous avons évalués ont été soumis à une analyse par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre (PROTO) (Figure II.6). Le

fonctionnement de cette méthode repose sur la diffraction sélective des rayons X par un cristal, en se basant sur la loi de Bragg [6] : La formule à utiliser est

$$n\lambda = 2 d \times \sin\theta.$$

Où, λ : La longueur d'onde du faisceau incident est de 1.5406 \AA , n : l'ordre de diffraction (un entier positif, comme 1, 2, 3, etc.) , d : la distance interplanaire entre les plans de diffraction (en \AA), θ : l'angle formé par le faisceau incident et les plans diffractants (en degrés). L'angle (2θ) varie dans une plage allant de 2° à 70° .



Figure II.6: Photo de l'Appareil utilisée pour la mesure DRX des adsorbants utilisés (PROTO) (Laboratoire de recherche LPCMA – Univ-El Oued)

II.5.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est une méthode analytique rapide qui permet d'identifier efficacement les groupes fonctionnels des molécules présentes dans les échantillons analysés, qu'ils soient solides, liquides ou, plus rarement, gazeux [7].

Les groupes fonctionnels de surface des échantillons ont été analysés à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) en utilisant un spectromètre Agilent Technologies Cary 630 FTIRI (Figure II.7). Les spectres IRTF ont été enregistrés dans une plage de nombres d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} , correspondant au domaine d'énergie de vibration des molécules, en utilisant la technique du bromure de potassium sous forme de pastille (KBr) et sous haute pression.



Figure II.7: Photo Spectrophotomètre- Shimadzu-IRTF

(Laboratoire pédagogique de la faculté Sciences Exactes -Univ-El oued)

II.5.3. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage (SEM : Scanning Electron Microscope) est un dispositif permettant de fournir rapidement des données sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide sous forme d'images lumineuses [8].

Les échantillons que nous avons évalués ont été examinés à l'aide d'un microscope électronique à balayage Phenom ProX (Figure II.8). Cette analyse a été employée afin d'examiner la morphologie de la surface des échantillons d'adsorbants ainsi que leur spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (EDX) [9]. Il convient de souligner que les propriétés texturales de chaque adsorbant ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ en utilisant l'appareil Micromeritics ASAP 2020 (Photo II.8) à une température de 77,3 K.

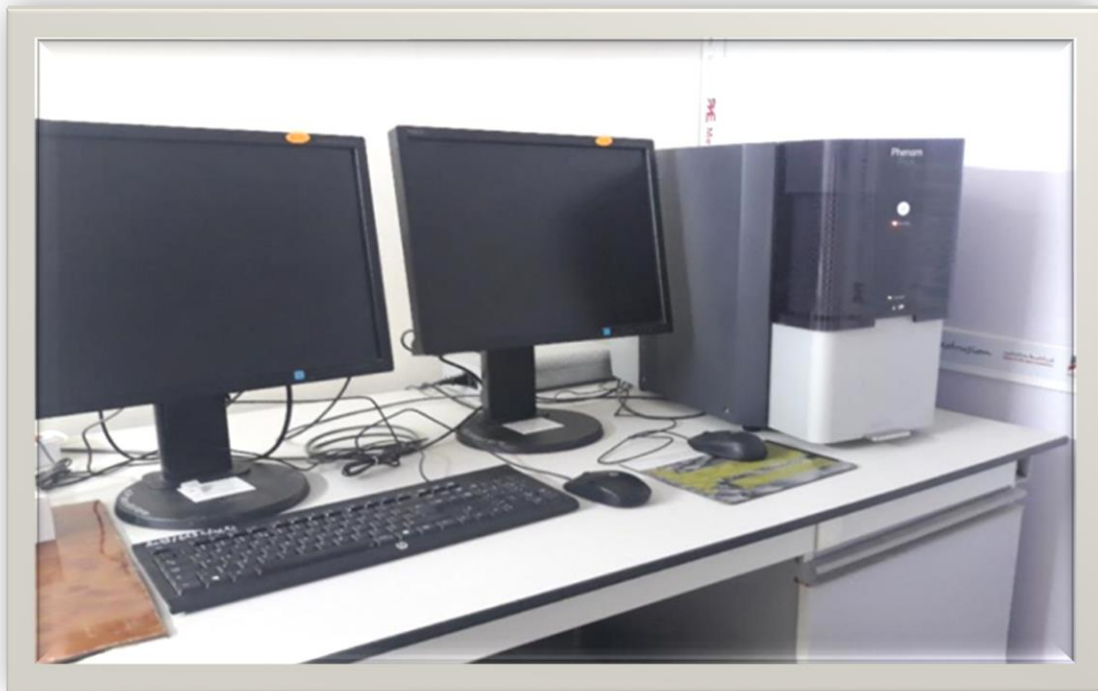


Figure II.8:Photo d'Appareils Phenom ProX utilisés pour la détermination de l'image MEB et de l'EDX des adsorbants (*Laboratoire de recherche LPCMA – Univ El Oued*)

II.5.4. Caractérisation texturales Brunauer, Emmett, Teller (BET)

L'isotherme d'adsorption-désorption est l'une des méthodes les plus couramment employées pour l'analyse de la texture poreuse d'un matériau. Celle qui s'appuie sur la théorie de Brunauer, Emmett, Teller (BET) (1938) [10]. Par conséquent, il sera possible de souligner que cette méthode d'analyse permet de mesurer la surface spécifique d'un matériau, sa porosité et la taille de ses pores. La mesure de la quantité d'azote gaz (N_2) adsorbé est basée sur la pression relative de l'azote liquide ($T = -77K$) et sous une pression atmosphérique normale.

Il convient de souligner que les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons testés ont été effectuées à l'aide d'un appareil BET de type Micromeritics ASAP 2020. En mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour les valeurs croissantes de la pression relative, on obtient l'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads}=f(P/P_0)$ (Figure II.9). La pression d'équilibre est P , tandis que la pression de vapeur saturante du gaz à la température donnée est P_0 . L'azote est le gaz d'adsorption utilisé et les mesures sont réalisées à une température de 77,3 K.



Figure II.9: Photo d'Équipement ASAP 2020 (*Institut des Sciences de l'Université de Gafsa, République Tunisienne*)

II.5.5. pH du Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, est le point auquel la charge nette de l'adsorbant est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [11]. Le pH_{pzc} a été déterminé à partir du titrage acide-base et mesurer selon la méthode décrite par [12]. La procédure de détermination du pH_{pzc} est décrite comme suit : placer 50 ml de solution de NaCl 0.01 M préparée dans différents flacons. En ajustant leur valeur de pH (valeurs comprises entre 2 et 11) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.01M). Ensuite, 50 mg des échantillons ont été ajoutés à chaque solution. Les suspensions ont été agitées pendant 24 h à température ambiante et le pH final des solutions (pH_f) a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire de type WTW Oxi 7310. On porte sur un graphe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ où $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.



Figure II.10: Photo appareil de mesure du pH mètre WTW Oxi 7310.

(Laboratoire pédagogique de la faculté Sciences Exactes -Univ-El Oued)

II.5.6. Mesures de la Capacité d'Echange Cationique (CEC)

La capacité d'échange ionique dépend des substitutions isomorphiques et des phénomènes de bordure suite à l'hydrolyse des liaisons Si-OH et Al-OH. Dans ce cas, le pH joue un rôle très important [13]. À pH faible, les ions H^+ se lient plus que les OH^- . Une charge positive apparaît. Les argiles se caractérisent par une capacité d'échange anionique (CEA), dans ces conditions. En pH basique, les silanols et aluminols se déprotonent, et donne naissance au développement d'une charge négative à la surface. Les argiles se distinguent alors par une capacité d'échange cationique (CEC) [14].

La mesure de la CEC des argiles est importante pour prédire l'adsorption des molécules cationiques. Parmi les nombreuses méthodes proposées pour évaluer la CEC. Dans ce travail, nous avons opté pour la méthode du cobalthexamine [15, 16]. Cette méthode mesure la concentration des ions cobalthexamine dans le surnageant après adsorption par les argiles en utilisant la spectrométrie UV/visible. En contact : 100 mg d'argile avec 25 ml solution $5 \cdot 10^{-3}$ M ion cobalthexamine. Les suspensions ont été agitées pendant 2h, centrifugées et filtrées à travers une membrane de $0,45 \mu m$ de porosité. Les filtrats ont été analysés à 476 nm par spectrophotométrie visible. La quantité de cobalthexamine retenue est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale. La CEC est en meq/100g d'argile.

II.6. Conception des expérience

Le plan d'expériences Box-Behnken (BBD), qui convient parfaitement pour ajuster une surface quadratique et fonctionne généralement bien pour l'optimisation des processus, a été utilisé pour la conception expérimentale [5]. Un total de 46 expériences (runs) a été réalisées dans ce travail pour évaluer les effets de 5 principaux facteurs indépendants sur l'efficacité de l'élimination des colorants BM et RC.

Selon les expériences préliminaires menées pour identifier les paramètres appropriés et déterminer le domaine expérimental, le chargement du CTAB dans l'IKa (A), la dose d'adsorbant (B), le pH de la solution (C), le temps de contact (D) et la

température (E) ont été considérés. Le tableau II.2, et II.3 sont présentes les différents niveaux expérimentaux des facteurs indépendants et leurs codes. Le plan BBD et l'analyse statistique des données ont été effectués à l'aide du logiciel Stat-Ease Design-Expert (Version 13.0). Un modèle polynomial du second ordre a été utilisé pour analyser et prédire la décoloration de BM et de RC (l'équation II.1). En prenant en compte tous les termes linéaires, les termes carrés et les interactions linéaires parmi les items, le modèle de réponse quadratique peut être décrit comme suit :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \chi_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \chi_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=1}^k \beta_{ij} \chi_i \chi_j + \varepsilon \quad (\text{II.1})$$

Où Y est l'objectif pour optimiser la réponse, k représente le nombre de variables, i et j indiquent les numéros d'index des variables, β_0 est le coefficient constant, β_i est le coefficient linéaire, β_{ii} est le coefficient quadratique et β_{ij} est le coefficient d'interaction, et ε est une erreur aléatoire, tandis que X_i et X_j représentent la réponse de l'élimination du colorant BM ou RC ; et les valeurs codées des facteurs indépendants (-1, 0 et +1). Un signe positif dans l'équation représente un effet synergique des variables, tandis qu'un signe négatif indique un effet antagoniste des variables.

Tableau II.2: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants et leurs codes dans BBD de MB

Codes	Variables	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
		(-1)	(0)	(+1)
A	Chargement (%)	0	25	50
B	Dose d'adsorbant (g)	0.02	0.04	0.06
C	pH	4	7	10
D	Température (°C)	30	45	60
E	Temps (min)	5	17.5	30

Tableau II.3: Niveaux expérimentaux des facteurs indépendants et leurs codes dans BBD de RC

Codes	Variables	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
		(-1)	(0)	(+1)
A	Chargement (%)	0	25	50
B	Dose d'adsorbant (g)	0.02	0.05	0.08
C	pH	4	7	10
D	Température (°C)	30	45	60
E	Temps (min)	5	65.5	120

Optimisation et analyse des effets des cinq paramètres d'entrée (c'est-à-dire, A : charge (0-50 %), B : dose d'adsorbant (0.02 – 0.06 g) pour MB et (0.02 - 0.08 g) pour RC , C : pH de la solution (4-10), D : température (30 - 60 °C), et E : temps de contact (5-30 min) pour MB et (5-120 min) pour RC pour l'élimination des colorants MB et RC (R %) à l'aide des composites IKaol/ CTAB ont été réalisées à l'aide de 46 expériences (essais) en suivant le BBD. Le tableau II.2 et affiche la matrice BBD et les résultats de la réponse d'élimination du colorant MB et du colorant RC (R%). Une quantité spécifique d'adsorbant a été ajoutée à un erlenmeyer de 250 mL contenant 100 mL de solution de colorant MB (100 mg/L), pour de colorant RC (50 mg/L). Un spectrophotomètre UV-vis avec λ_{\max} de 664 nm pour MB et $\lambda_{\max}=498$ nm pour le RC (HACH DR 3900) a été utilisé pour mesurer la concentration de colorant MB et RC. Le pourcentage des colorants BM et RC éliminés (R %) a été déterminé par l'équation II.2 :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.2})$$

Le contenu des flacons a été agité dans un agitateur rotatif (Shaking Water Bath) comme indiqué dans la figure II.11.



Figure II.11: Image d'un agitateur rotatif utilisé pour les expériences d'adsorption de colorant et de modification de l'argile

II.7. Études d'adsorption par lots

Des expériences d'adsorption des colorants organiques BM et RC sur IKaol/CTAB ont été menées dans des conditions identiques à celles décrites précédemment dans la section II.6, afin d'évaluer l'aptitude de cet adsorbant à traiter des polluants polyfonctionnels. Ainsi, une masse d'adsorbant pondérée (BM:0,06 g et RC:0,08 g) a été introduite dans plusieurs erlenmeyers de 250 mL contenant 100 mL de solution colorée (BM: 100 mg/L et RC: 50 mg/L), avant d'être placée dans un agitateur à bain-marie isotherme (Shaking Water Bath) réglé à une vitesse de rotation de 100 tr/min à une température de 30 °C. Les expériences ont consisté en la réalisation de modèles isothermes et de tests d'adsorption cinétique, avec des variations de temps (0-140 min) et de la concentration (50-300 mg/L) utilisées. Suite à une analyse spectrale à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (SECOMAN PRIM), l'équation II.3 a été appliquée

pour calculer la capacité d'adsorption (q_e) des deux colorants à différents intervalles de temps.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{W} \quad (\text{II.3})$$

Où : V est le volume de la solution des colorant BM ou RC (L), et W est la quantité totale d'adsorbant (g).

Tableau II.4: Cinq paramètres pour la matrice de conception de Box-Behnken (BBD) et les données expérimentales concernant l'élimination du colorant MB à l'aide d'IKaol/CTAB

Run	A: CTAB chargement (%)	B: Absorbant dose (g)	C: pH	D: Température (°C)	E : Temps (min)	Élimination de RC (%)
1	25	0.04	7	30	30	29.19
2	0	0.04	7	60	17.5	76.16
3	50	0.04	10	45	17.5	42.33
4	0	0.06	7	45	17.5	86.24
5	0	0.04	7	45	30	81.05
6	25	0.04	7	45	17.5	45.01
7	25	0.04	7	60	30	35.33
8	25	0.04	7	45	17.5	45.01
9	25	0.06	7	45	30	53.29
10	50	0.04	7	45	30	42.02
11	25	0.04	4	30	17.5	25.5

12	25	0.04	7	60	5	18.96
13	50	0.04	7	45	5	29.997
14	50	0.02	7	45	17.5	21.92
15	25	0.02	7	60	17.5	15.04
16	25	0.02	4	45	17.5	15.3
17	50	0.04	4	45	17.5	34.02
18	25	0.04	7	45	17.5	45.01
19	50	0.04	7	30	17.5	36.96
20	25	0.02	7	45	30	24.349
21	25	0.04	10	45	30	41.3
22	25	0.04	10	60	17.5	42.04
23	0	0.04	7	45	5	64.739
24	25	0.04	10	45	5	36.16
25	25	0.04	7	30	5	14.666
26	25	0.04	7	45	17.5	45.01
27	25	0.02	10	45	17.5	25.78
28	0	0.04	7	30	17.5	58.39
29	25	0.04	7	45	17.5	45.01
30	25	0.06	7	30	17.5	37.975
31	25	0.06	10	45	17.5	51.36
32	25	0.06	7	60	17.5	39.989

33	50	0.04	7	60	17.5	30.75
34	0	0.04	10	45	17.5	79.95
35	25	0.02	7	30	17.5	2.82
36	25	0.04	4	45	5	25.09
37	25	0.04	4	45	30	38.02
38	0	0.02	7	45	17.5	60.54
39	25	0.02	7	45	5	9.01
40	50	0.06	7	45	17.5	53.03
41	0	0.04	4	45	17.5	72.15
42	25	0.06	7	45	5	43.25
43	25	0.04	10	30	17.5	26.7
44	25	0.04	7	45	17.5	45.01
45	25	0.06	4	45	17.5	44.3
46	25	0.04	4	60	17.5	26.635

Tableau II. 5 : Cinq paramètres pour la matrice de conception de Box-Behnken (BBD) et les données expérimentales concernant l'élimination du colorant RC à l'aide d'IKaol/CTAB

Run	A: CTAB chargement (%)	B: Absorbant dose (g)	C: pH	D: Température (°C)	E : Temps (min)	Élimination de RC %
32	25	0.05	10	45	120	95.7
23	25	0.02	10	45	62.5	74.22
44	25	0.05	7	45	62.5	65.87
33	0	0.05	7	45	5	26.57
15	0	0.05	10	45	62.5	20.7
8	25	0.05	10	60	62.5	72.53
25	0	0.05	7	30	62.5	37.45
18	25	0.05	7	60	5	71.83
9	25	0.02	7	45	5	55.56
42	25	0.05	7	45	62.5	65.87
45	25	0.05	7	45	62.5	65.87
5	25	0.05	4	30	62.5	57.03
39	25	0.02	7	60	62.5	73.2
20	25	0.05	7	60	120	97.35
14	50	0.05	4	45	62.5	21.82
35	0	0.05	7	45	120	60.01
41	25	0.05	7	45	62.5	65.87
22	25	0.08	4	45	62.5	42.43
24	25	0.08	10	45	62.5	96.08
17	25	0.05	7	30	5	91.08
3	0	0.08	7	45	62.5	55.57

6	25	0.05	10	30	62.5	94.46
43	25	0.05	7	45	62.5	65.87
16	50	0.05	10	45	62.5	91.22
46	25	0.05	7	45	62.5	65.87
37	25	0.02	7	30	62.5	86.73
29	25	0.05	4	45	5	39
13	0	0.05	4	45	62.5	35.56
26	50	0.05	7	30	62.5	93.8
12	25	0.08	7	45	120	97.57
1	0	0.02	7	45	62.5	22.91
2	50	0.02	7	45	62.5	77.91
36	50	0.05	7	45	120	79
7	25	0.05	4	60	62.5	54.21
31	25	0.05	4	45	120	55.29
10	25	0.08	7	45	5	73.98
19	25	0.05	7	30	120	94.68
27	0	0.05	7	60	62.5	72.27
30	25	0.05	10	45	5	79.99
11	25	0.02	7	45	120	72.36
28	50	0.05	7	60	62.5	45.99
21	25	0.02	4	45	62.5	39.06
34	50	0.05	7	45	5	73.3
4	50	0.08	7	45	62.5	79.93
38	25	0.08	7	30	62.5	96.82
40	25	0.08	7	60	62.5	97.5

II.8. Étude isotherme et cinétique d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est la relation d'équilibre entre la concentration dans la phase liquide et la concentration dans la phase adsorbante dans les particules adsorbantes à une température donnée [17]. Les données expérimentales recueillies sont examinées en utilisant des isothermes d'adsorption, qui sont des modèles permettant de décrire de manière détaillée le processus d'adsorption des colorants sur la surface de IKaol/CTAB. Dans le cadre de cette étude, il a été fait usage des modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich (D-R), ces modèles classiques en science des matériaux, afin d'analyser en profondeur les données recueillies. Ces modèles sont couramment employés pour étudier les phénomènes d'adsorption solide-liquide, qui revêtent une grande importance dans divers domaines de recherche et d'application.

L'étude a porté sur l'évaluation de la cinétique d'adsorption du BM et RC sur IKaol/CTAB. Les données expérimentales ont été analysées en utilisant différentes approches, telles que la cinétique de pseudo-premier ordre, la cinétique de pseudo-second ordre et la diffusion intraparticulaire. Cette démarche a permis d'obtenir une compréhension approfondie de la dynamique du processus d'adsorption.

Références Bibliographiques

- [1] R. Mecheri, A. Zobeidi, S. Atia, S. Neghmouche Nacer, A. A. Salih, M. Benaissa, et al., "Modeling and optimizing the crystal violet dye adsorption on kaolinite mixed with cellulose waste red bean peels: insights into the kinetic, isothermal, thermodynamic, and mechanistic study," *Materials*, vol. 16, p. 4082, 2023.
- [2] D. Goossens, "Techniques to measure grain-size distributions of loamy sediments: a comparative study of ten instruments for wet analysis," *Sedimentology*, vol. 55, pp. 65-96, 2008.
- [3] R. Taj, M. El Askary, N. Saad, and M. Basyoni, "Mineralogical investigation and some sedimentary phenomena of Ubhur Formation, north Jeddah, Saudi Arabia," *Marine Sciences*, vol. 13, 2002.
- [4] A. A. Bunaciu, E. G. UdriŞtioiu, and H. Y. Aboul-Enein, "X-ray diffraction: instrumentation and applications," *Critical reviews in analytical chemistry*, vol. 45, pp. 289-299, 2015.
- [5] G. Artioli, "X-Ray Diffraction," in *Encyclopedia of Geoarchaeology*, ed: Springer, 2022, pp. 1-7.
- [6] W. H. Bragg and W. L. Bragg, "The reflection of X-rays by crystals," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 88, pp. 428-438, 1913.
- [7] C.-P. S. Hsu, "Infrared spectroscopy," *Handbook of instrumental techniques for analytical chemistry*, vol. 249, 1997.
- [8] W. Zhou, R. Apkarian, Z. L. Wang, and D. Joy, "Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)," *Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications*, pp. 1-40, 2007.
- [9] X. Ma, B. Zhou, A. Budai, A. Jeng, X. Hao, D. Wei, et al., "Study of biochar properties by scanning electron microscope–energy dispersive X-ray

- spectroscopy (SEM-EDX)," *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, vol. 47, pp. 593-601, 2016.
- [10] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *Journal of the American chemical society*, vol. 60, pp. 309-319, 1938.
- [11] E. N. Bakatula, D. Richard, C. M. Neculita, and G. J. Zagury, "Determination of point of zero charge of natural organic materials," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 25, pp. 7823-7833, 2018.
- [12] M. Zbair, K. Ainassaari, Z. El Assal, S. Ojala, N. El Ouahedy, R. L. Keiski, et al., "Steam activation of waste biomass: highly microporous carbon, optimization of bisphenol A, and diuron adsorption by response surface methodology," *Environmental science and pollution research*, vol. 25, pp. 35657-35671, 2018.
- [13] M. Mc Bride, "Surface chemistry of soil minerals," *Minerals in soil environments*, vol. 1, pp. 35-88, 1989.
- [14] Y. Bentahar, "Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse," COMUE Université Côte d'Azur (2015-2019); Université Abdelmalek Essaâdi ..., 2016.
- [15] M. Pansu and J. Gautheyrou, "Cation exchange capacity," *Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods*, pp. 709-754, 2006.
- [16] L. Ammann, F. Bergaya, and G. Lagaly, "Determination of the cation exchange capacity of clays with copper complexes revisited," *Clay Minerals*, vol. 40, pp. 441-453, 2005.
- [17] R. E. Treybal, "Mass transfer operations," *New York*, vol. 466, pp. 493-497, 1980.

Chapitre III

Résultats et discussion

III.1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'analyser les caractéristiques physiques et chimiques du composé cationique polaire CTAB et IKAol, en vue de leur utilisation pour étudier le phénomène d'adsorption de deux types de colorants, à savoir le BM (colorant cationique) et le RC (colorant anionique), dans des solutions aqueuses. Dans le cadre de cette étude, une méthode statistique appelée BBD a été mise en œuvre dans le cadre de la RSM afin d'optimiser les conditions expérimentales des différents paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur l'efficacité d'adsorption des colorants, tel que le chargement du CTAB dans l'IKAol (A), la dose d'adsorbant (B), le pH de la solution (C), le temps de contact (D) et la température (E). Les données d'équilibre obtenues ont par la suite été analysées à l'aide de différents modèles d'isothermes d'adsorption. Des recherches cinétiques ont également été réalisées pour évaluer le processus d'adsorption. Ce chapitre se divise en trois sections, chacune comprenant une partie.

III.2. Caractérisation et Analyse des matériaux

Afin de connaître les caractéristiques texturales et structurales des matériaux préparés, diverses méthodes d'analyse ont été mises en œuvre. Les méthodes employées pour la caractérisation de nos échantillons comprennent la diffraction des Rayons X (DRX), la Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse par microscope électronique à balayage (MEB), la détermination de la surface spécifique (B.E.T), l'évaluation de la capacité d'échange cationique (CEC), ainsi que la mesure du pH au point de charge nulle.

III.2.1. Analyse par DRX

L'analyse par DRX a évalué la nature amorphe et cristalline des matériaux préparés. Les motifs de diffraction des rayons X de (a) IKAol et (b) IKAol/CTAB-25 sont présentés dans la figure III 1. On peut observer que IKAol (Figure III.1a) présente un pic de diffraction prononcé à un angle de diffraction (2θ) de $26,1^\circ$, ainsi que des pics moins

intenses à 2θ de $19,7^\circ$, $20,3^\circ$, $24,8^\circ$, $35,1^\circ$ et $39,1^\circ$. Tous sont liés à la kaolinite. Des pics de diffraction de l'illite ont été découverts à 2θ de $29,1^\circ$ et $42,4^\circ$. Le quartz a été trouvé à 2θ de $20,9^\circ$ et $26,6^\circ$ [1, 2]. Comme le montre la figure III 1b, l'introduction d'un agent de surface élargit l'espacement basal dans l'organoclay résultant. Cette expansion signifie la présence d'ions CTA^+ entre les couches d'argile, ce qui réduit la quantité d'eau hydratée. Il est bien établi que la quantité de tensioactif ajoutée influe directement sur le degré d'expansion intercalaire dans IKAol [3].

Les diminutions des valeurs de 2θ de IKAol étaient à $26,1^\circ$ et $29,1^\circ$. De plus, de nouveaux pics de diffraction sont apparus à $2\theta = 14,3^\circ$, $20,8^\circ$ et $42,7^\circ$ dans l'échantillon IKAol/CTAB-25, indiquant une disposition des galeries d'argile intercalées par le CTAB. Cela fournit des preuves que l'intercalation de CTAB se produit entre les feuillets d'argile.

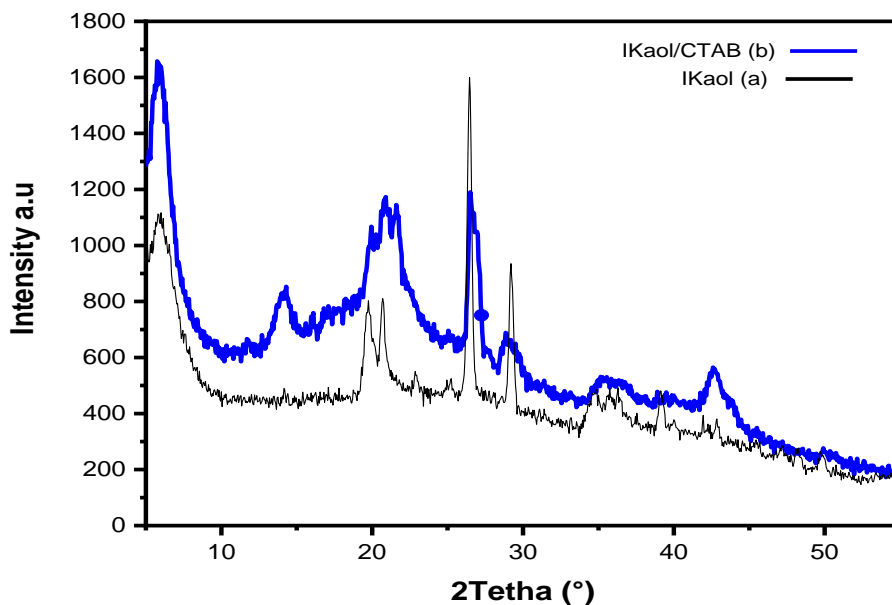


Figure III.1: Spectres DRX de (a) IKAol, (b) IKAol/CTAB-25

III.2.2. Analyse des groupements fonctionnels par IRTF

Les groupes fonctionnels fondamentaux ont été identifiés par analyse IRTF grâce à leurs bandes respectives observées dans les spectres IRTF. La figure III.2 illustre les spectres IRTF pour (a) : IKoal, (b) : IKoal après l'adsorption de BM (c) : IKoal/CTAB-25 (d) : IKoal/CTAB-25 après l'adsorption de RC et les résultats de l'analyse des spectres sont regroupés dans le tableau III.1. Ces résultats ont indiqué l'implication de certains groupes fonctionnels (hydroxyle, amine et carboxyle) dans l'adsorption de MB et CR à la surface du IKaol et IKaol/CTAB-25 par interaction électrostatique ou forces de Van der Waals.

Tableau III.1 : Pics caractéristiques aux fréquences vibratoires avec assignations possibles des spectres infrarouges des adsorbants testés (IKaol et IKaol/CTAB-25)

Bande	Assignation	Références
3695 cm^{-1} et 3420 cm^{-1}	vibrations d'étirement des liaisons O-H	
1633 cm^{-1}	vibration de flexion des molécules d'eau coordonnées	[4, 5]
3620 cm^{-1}	déformation des groupes -OH liés à l'aluminium	[1]
1200 cm^{-1} et 1400 cm^{-1}	cycles aromatiques (C=C) de la teinture MB adsorbée .	[6]
2800 -3000 cm^{-1}	Vibrations C-H des chaînes alkyles du CTAB	[7, 8]
1500-1650 cm^{-1}	Déformation N-H des ions ammonium quaternaires du CTAB et vibrations de l'eau	
1000 – 1100 cm^{-1}	Vibrations Si-O caractéristiques des feuillets de silicates des argiles	
962 cm^{-1}	Bande relative aux vibrations C-N	[9]
400 -800 cm^{-1}	Vibrations de déformation Si-O-Al, Si-O-Si et O-Si-O des argiles	[10, 11]

2800-3000 cm^{-1} et 1600 cm^{-1}	suggérant des interactions colorant/CTAB	
720 cm^{-1}	peut être attribué à Br-	[12]

Par conséquent, la surface IKoal/CTAB-25 présente une abondance de groupe hydroxyles qui améliorent l'efficacité de l'adsorption de BM et RC.

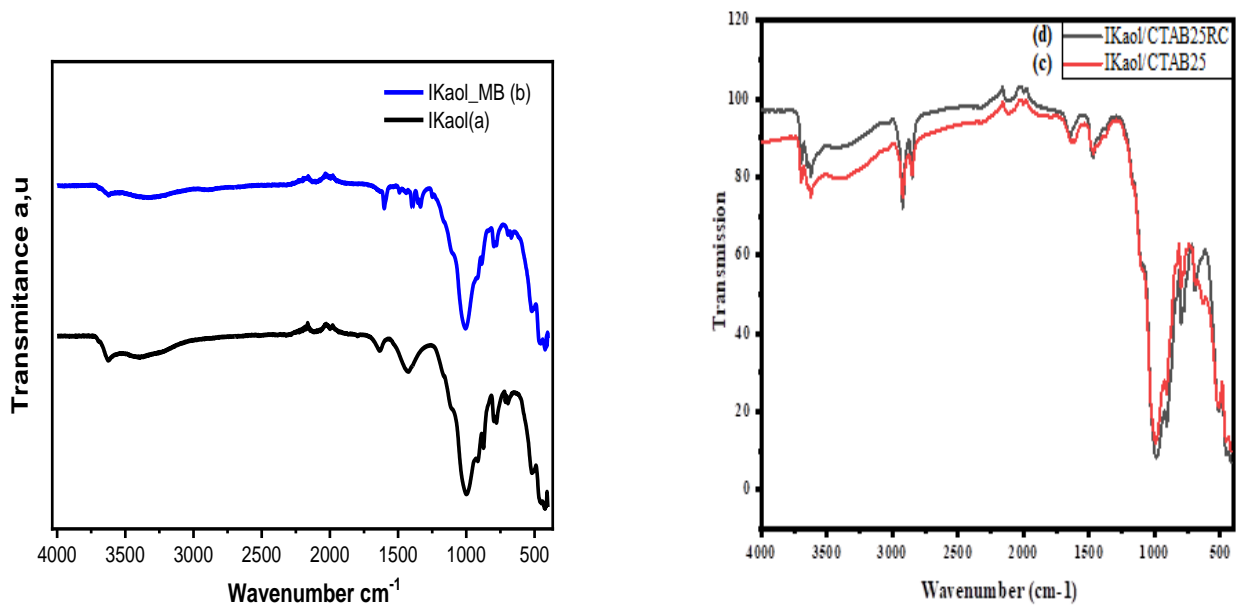


Figure III.2: Spectres FTIR de (a) IKoal, (b) IKoal-BM , (c) IKoal/CTAB-25 et (d) IKoal/CTAB-25RC

III.2.3. Analyse morphologique

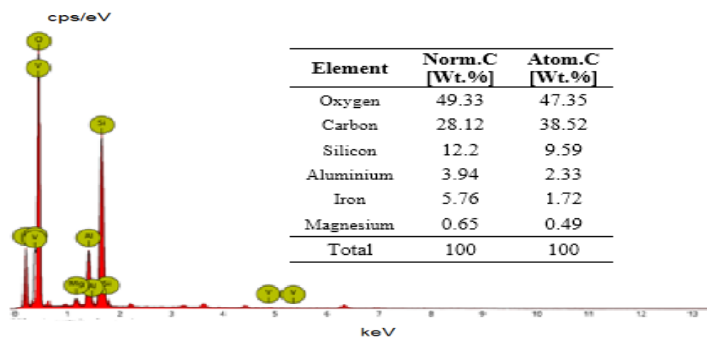
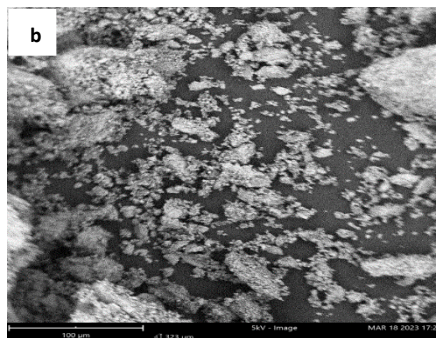
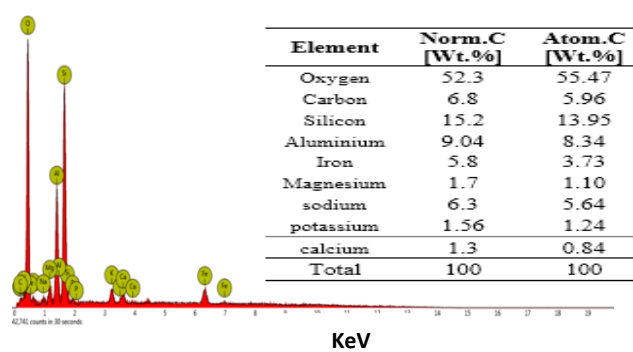
Pour d'explorer différentes topographies de surface telles que les cavités, les fissures, les pores, et de détecter la composition élémentaire de IKoal, IKoal/CTAB-25, IKoal-BM et IKoal/CTAB-25RC, une analyse MEB-EDX a été mise en œuvre.

La figure III.3 Présente des images MEB et des spectres EDX des matériaux mentionnés ci-dessus.

l'argile Ikaol (Fig III.3a) présente une surface irrégulière et hétérogène, composée principalement de silicium, d'aluminium et d'oxygène, avec des traces de fer, de potassium, de sodium et de magnésium. Après adsorption du MB (fig III.3b), la structure de l'argile devient plus compacte, et la présence de carbone dans les spectres EDX confirme la fixation des molécules de colorant à la surface.

La modification de l'Ikaol par le CTAB (Fig III.3c) induit une augmentation significative de la teneur en carbone (de 5,96% à 14,55% en poids), témoignant de l'incorporation réussie du tensioactif cationique dans la structure de l'argile. Parallèlement, on observe une diminution notable des teneurs en sodium et en magnésium, due à l'échange cationique entre ces ions et le CTAB. Ces modifications sont accompagnées d'une transformation morphologique de l'argile, avec la formation d'agrégats et de pores, favorisant ainsi l'adsorption des molécules de colorant.

L'adsorption du RC sur l'argile modifiée au CTAB (Fig III.3d) conduit à une structure encore plus poreuse et agrégée, avec une surface lamellaire bouclée. Cette observation, couplée aux résultats de l'analyse EDX, suggère un mécanisme d'adsorption chimique entre le CTAB et le colorant RC.



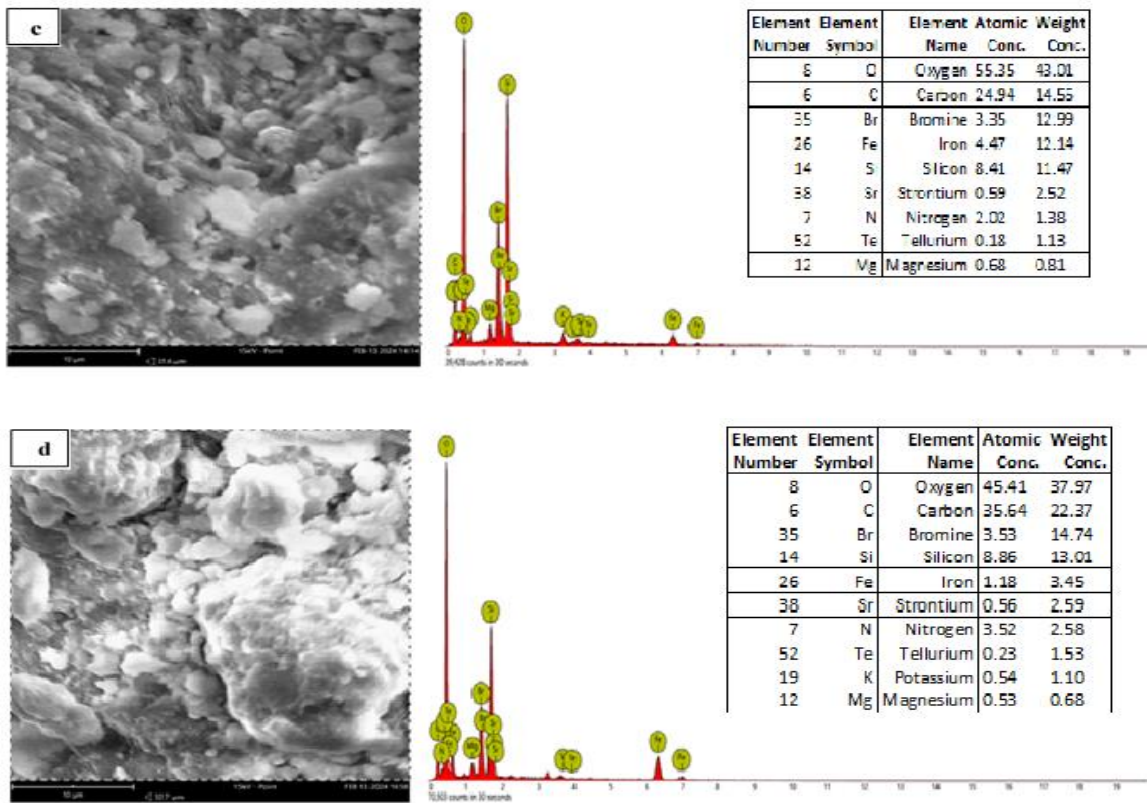
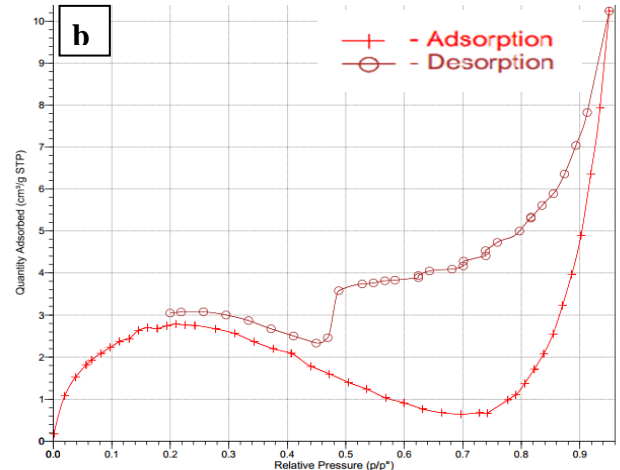
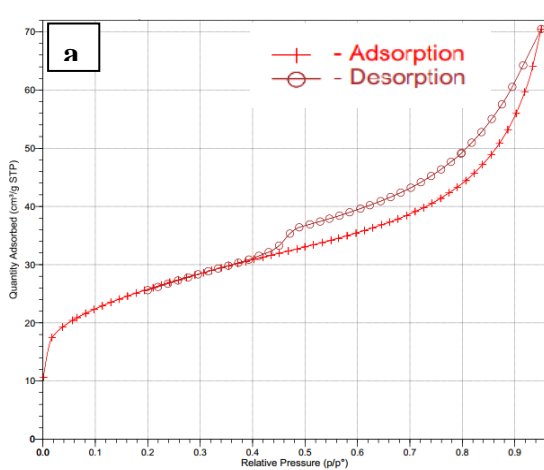


Figure III.3: Analyse SEM-EDX de (a) IKoal, (b) IKoal après l'adsorption de BM, (c) IKoal/CTAB-25 et (d) IKoal/CTAB après l'adsorption de RC

III.2.4. Analyse texturales des adsorbants testés et capacité d'échange cationique (CEC)



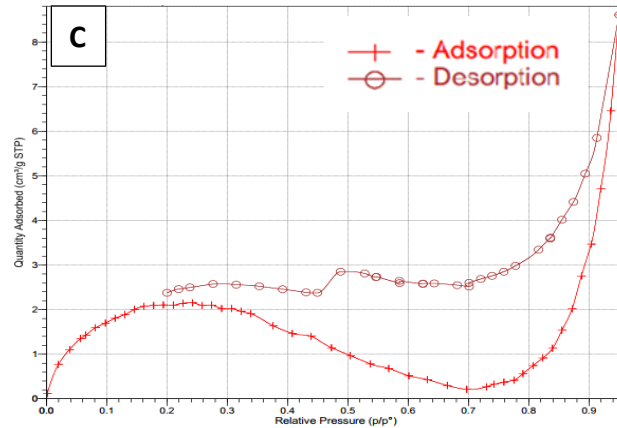


Figure III.4: Isotherme d'adsorption/désorption de N₂ des échantillons (a) IKaol, (b) IKaol/CTAB-25 et (c) IKaol/CTAB-50

Les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ de l'IKaol et de l'IKaol/CTAB sont présentées à la Figure III.4.

Tableau III.2: Surface spécifique (S_{BET}), Volume poreux (V_p), Diamètre de pore (D_p) et CEC

Matériau	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)	CEC (méq/100g)
IKaol	99.2688	0.081004	81.399	25
IKaol/CTAB-25	8.8392	0.012478	170.643	nd
IKaol/CTAB-50	7.1207	0.010707	186.006	nd

nd: non déterminé

Le Tableau III.2 montre une diminution de la surface BET de l'IKaol/CTAB par rapport à l'IKaol, ce qui est cohérent avec la réduction du volume des pores observée.

Les résultats indiquent que le traitement de l'argile IKaol avec CTAB a entraîné des changements substantiels dans ses propriétés physicochimiques. Une diminution notable de la surface spécifique et du volume total des pores, ainsi qu'une augmentation du diamètre moyen des pores ont été observées. Ces changements sont attribués à l'adsorption des molécules CTAB à la surface de l'argile, à leur possible intercalation entre ses feuillets et/ou au recouvrement de sa surface. Cela a pour résultat de recouvrir

une grande partie de la surface et de modifier la structure poreuse et en créant des espaces plus grands entre les particules d'argile, ce qui explique l'augmentation du diamètre moyen des pores. Ce résultat s'explique par l'occupation de la majorité des sites d'échange par le CTAB, une molécule de grande taille. L'encombrement stérique ainsi créé rend la surface interne inaccessible au gaz d'azote utilisé pour la mesure [13, 14]

Des résultats similaires ont été observés lors de la modification de la bentonite sodique par le CTAB à environ 100% d'échange [15-17].

Le même résultat a été observé pour le rectorite organisé, et cet ordre de la différence d'ampleur dans la grosseur des pores pourrait bien correspondre avec la taille de la molécule CR, favorisant son élimination

III.2.5. Point de Charge Zéro (pH_{PCZ})

Les argiles étudiées présentent des points de charge nulle (PCZ) distincts : 7,5 pour l'argile brute et 10,5 pour l'argile organomodifiée. Cette variation du PCZ met en évidence l'influence de la modification organique sur le caractère amphotère de la surface argileuse.

La charge de surface de ces argiles est étroitement liée au pH de la solution : elle est négative à des pH supérieurs au PCZ et positive à des pH inférieurs. Cette propriété est déterminante dans les phénomènes de sorption, où les interactions électrostatiques jouent un rôle prépondérant.

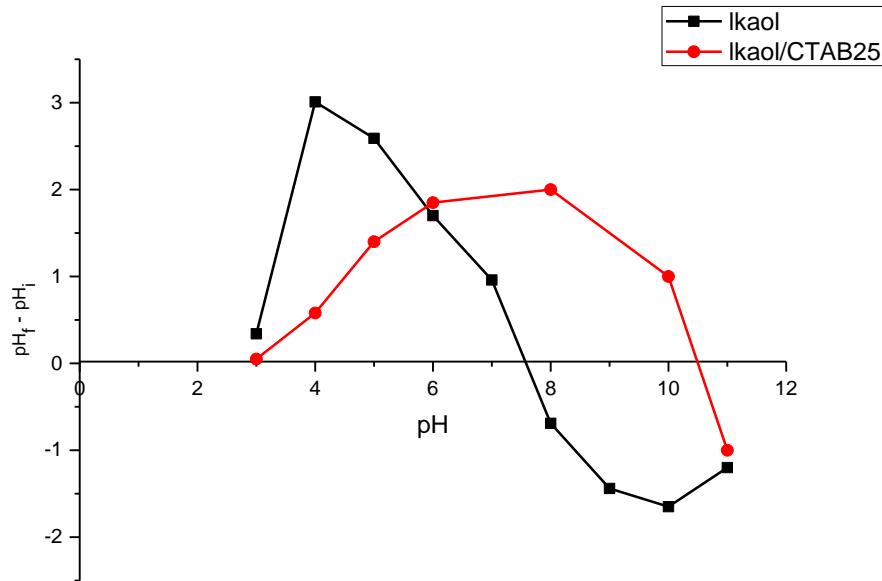


Figure III.5: Courbe de mesure du pH point de zéro charge

(a) IKAol, (b) IKAol/CTAB-25

III.3. Etude de l'élimination de BM par IKAol

III.3.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de MB par IKAol

En utilisant BBD, il a été déterminé si les paramètres d'entrée d'adsorption tels que le chargement (A), le dosage d'adsorbant (B), le pH de la solution (C), la température (D) et la durée du contact (E) avaient des effets indépendants ou combinés sur l'élimination du colorant BM. Comme le montre le Tableau III.3, une analyse statistique des résultats expérimentaux pour l'élimination du colorant BM est confirmée par une analyse de variance. La F-value et la p-value pour le modèle BBD sont respectivement de 215,01 et $<0,0001$, comme indiqué dans le Tableau III.3. Ces résultats démontrent l'importance statistique du modèle BBD pour l'élimination du colorant BM. De plus, le coefficient de détermination (R^2) est de 0,99, démontrant une forte corrélation entre les niveaux mesurés et attendus d'élimination du colorant BM. Les composantes du modèle

BBD sont statistiquement significatives lorsque la p-value est inférieure à 0,05 (Prob > F 0,0500) dans les conditions données. Par conséquent, les termes A, B, C, D, E, AD, BD et CD présentés dans la conception BBD sont statistiquement significatifs concernant l'élimination du BM. Les termes ayant des p-value supérieures à 0,05 sont exclus de l'équation polynomiale quadratique afin d'obtenir le meilleur ajustement du modèle BBD. Par conséquent, la relation de l'équation polynomiale du second ordre entre les paramètres examinés et la réponse (élimination du colorant BM) a été déterminée à l'aide de l'équation III.1

$$\text{MB \%} = +45.01 - 18.01 A + 14.66B + 4.03C + 3.29 D + 6.41 E - 5.99AD - 2.55BD + 3.55 CD + 16.84A^2 - 6.99B^2 - 3.45C^2 - 12.58D^2 - 6.80E^2 \quad (\text{III.1})$$

Tableau III.3: Analyse de variance (ANOVA) du modèle quadratique de surface de réponse pour l'élimination du colorant MB

Source	Somme des carrés	Df	Carré moyen	F-valeur	p-valeur
Model	16311.78	20	815.59	215.01	< 0.0001
A-Chargement	5190.91	1	5190.91	1368.49	< 0.0001
B-Dose	3442.02	1	3442.02	907.43	< 0.0001
C-pH	260.86	1	260.86	68.77	< 0.0001
D-Température	173.60	1	173.60	45.77	< 0.0001
E-Temps	658.91	1	658.91	173.71	< 0.0001
AB	7.32	1	7.32	1.93	0.1771
AC	0.0650	1	0.0650	0.0171	0.8969
AD	143.76	1	143.76	37.90	< 0.0001
AE	4.60	1	4.60	1.21	0.2815
BC	2.92	1	2.92	0.7709	0.3883
BD	26.04	1	26.04	6.87	0.0147

BE	7.02	1	7.02	1.85	0.1858
CD	50.45	1	50.45	13.30	0.0012
CE	15.17	1	15.17	4.00	0.0565
DE	0.8519	1	0.8519	0.2246	0.6397
A²	2475.69	1	2475.69	652.67	< 0.0001
B²	427.05	1	427.05	112.58	< 0.0001
C²	104.38	1	104.38	27.52	< 0.0001
D²	1382.43	1	1382.43	364.45	< 0.0001
E²	404.68	1	404.68	106.69	< 0.0001
Résidu	94.83	25	3.79		
Cor Total	16406.61	45			

Les techniques graphiques peuvent être employées afin de vérifier la validité du modèle BBD en examinant la distribution résiduelle ainsi que la corrélation entre les valeurs réelles et prédites de la quantité de colorant BM éliminée. La figure III.6a illustre la distribution normale des résidus dans le modèle BBD. Les points se situent le long d'une ligne droite, ce qui suggère une distribution normale idéale et l'indépendance des résidus. La figure III.6b illustre la corrélation entre les valeurs réelles et prédites de l'élimination du colorant BM. La validation statistique du modèle BBD est illustrée dans la Figure III.6b, montrant une proximité entre les valeurs observées et prédites. On peut en déduire que les résultats expérimentaux de nos recherches sont acceptables. La figure III.6c représente un graphique des résidus en fonction du nombre d'itérations. En se référant à ce schéma, il est observé que toutes les mesures sont regroupées dans des intervalles résiduels (± 3), ce qui suggère la validité du modèle et sa capacité à déterminer les paramètres de fonctionnement optimaux pour maximiser l'élimination du colorant BM.

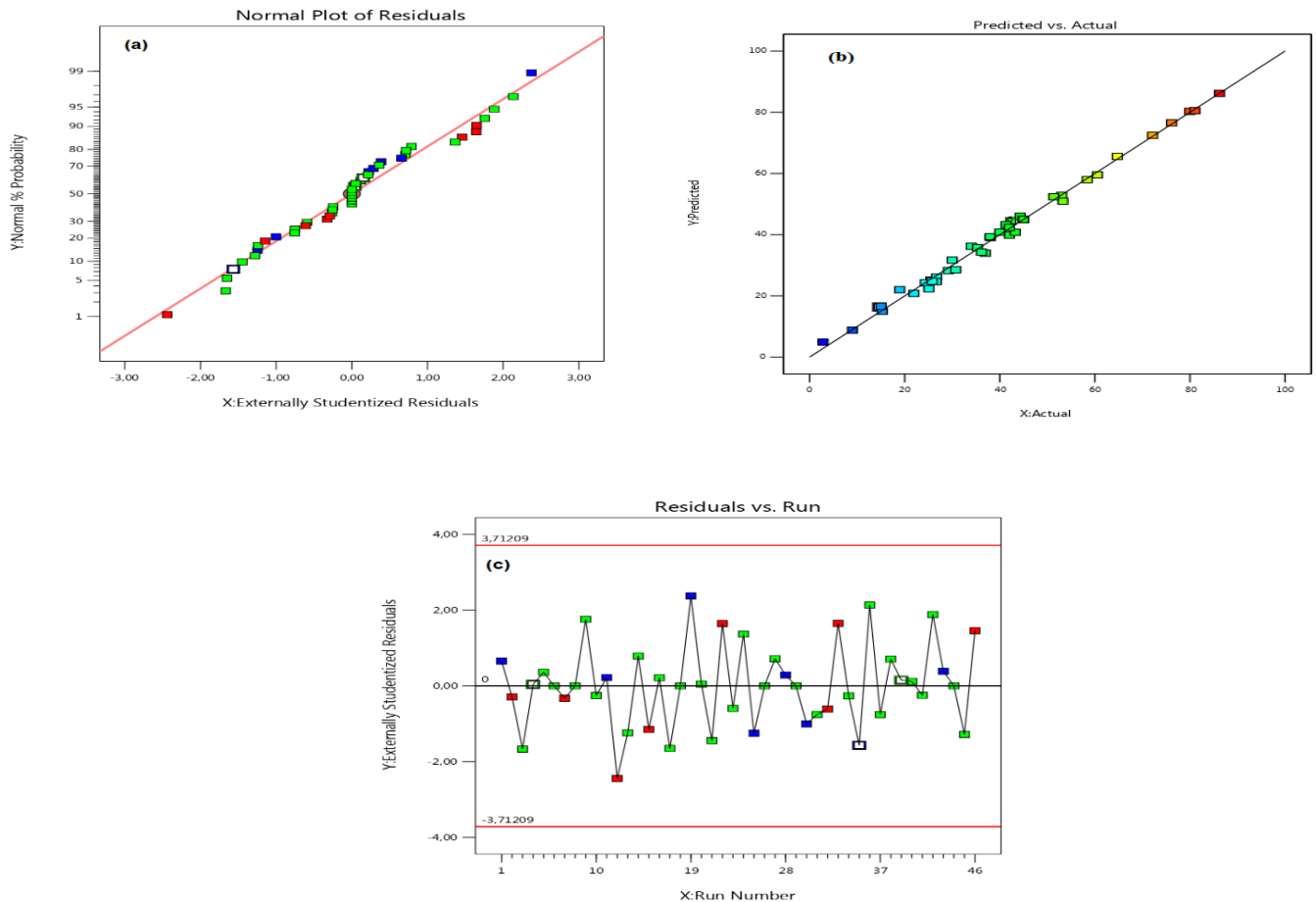


Figure III.6: Les courbes de (a) probabilité normale des résidus, (b) valeurs réelles par rapport aux valeurs prédites, et (c) résidu par rapport à l'exécution

III.3.2. Effet des paramètres clés de l'adsorption du MB par IKaol

Les figures III 7a, b, c, d et e illustrent l'effet des principaux paramètres sur l'adsorption individuelle, tels que la charge, la dose de l'adsorbant, le pH de la solution, la température et le temps de contact. La figure III.7a montre que l'élimination de MB a diminué avec l'augmentation de la charge de CTAB. Cela peut être expliqué par la diminution de la surface spécifique de l'argile modifiée lorsque la charge de CTAB augmente, ce qui est confirmé par les résultats de BET. D'autre part, la figure III.7b indique qu'une augmentation de la dose de l'adsorbant de 0,02 g à 0,06 g entraîne une augmentation de l'élimination du bleu de méthylène. Cela peut être expliqué par la fourniture de nouveaux sites d'adsorption.

De plus, le pH du milieu a un effet significatif. Initialement, le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène augmente avec l'augmentation du pH. Cela signifie qu'à mesure que le pH augmente (c'est-à-dire que la solution devient plus basique), la quantité de colorant adsorbée à la surface de l'argile augmente. Cependant, après une certaine valeur de pH, la courbe atteint un plateau, ce qui indique que l'augmentation du pH n'a plus d'effet significatif sur le processus d'adsorption. La charge de surface de l'argile est influencée par le pH de la solution. En milieu acide (pH bas), la charge de surface de l'argile est positive, ce qui réduit son attraction pour les molécules de colorant qui sont également positivement chargées. En revanche, en milieu basique (pH élevé), la charge de surface de l'argile est négative, augmentant ainsi son attraction pour les molécules de colorant positivement chargées. Des liaisons chimiques peuvent se former entre les molécules de colorant et la surface de l'argile, et ce processus est facilité à un pH spécifique, comme le montre la figure III.12. Le point de charge isoélectrique (pHpzc) de l'Ikaol est estimé à 7.5. Ce résultat indique que la surface de l'adsorbant est chargée positivement pour des $\text{pH} < \text{pHpzc}$ (fig III.8d).

Nos résultats confirment les études précédentes de Nandi [18] et Bagane [19] qui ont établi que le pH optimal pour l'adsorption de colorants cationiques sur des matériaux argileux est généralement autour de 7.

Comme le montre la figure III.7d, l'augmentation de la température entraîne initialement une augmentation significative de l'adsorption du bleu de méthylène. Ceci peut s'expliquer par l'augmentation de l'énergie cinétique des molécules de colorant, favorisant ainsi les collisions avec la surface de l'adsorbant et augmentant par conséquent la probabilité d'adsorption. De plus, l'élévation de la température peut entraîner une dilatation des pores de l'adsorbant, augmentant ainsi la surface spécifique disponible pour l'adsorption. Cependant, au-delà d'une certaine température, la courbe atteint un plateau, indiquant que l'augmentation de la température n'a plus d'effet significatif sur le processus d'adsorption. Cela peut être attribué à un équilibre entre les forces d'attraction entre les molécules de colorant et la surface de l'adsorbant et l'énergie cinétique des molécules.

La figure III.7e montre que l'augmentation du temps de contact entraîne initialement une augmentation significative de l'adsorption du bleu de méthylène. Ceci est dû au fait qu'un temps de contact plus long permet un plus grand nombre de collisions entre les molécules de colorant et la surface de l'adsorbant. Cependant, après un certain temps, la courbe atteint un plateau, indiquant que les sites d'adsorption sont saturés et qu'une augmentation supplémentaire du temps de contact n'entraîne plus d'augmentation significative de l'adsorption. Initialement, les sites d'adsorption sont nombreux et disponibles pour les molécules de colorant, ce qui conduit à une augmentation rapide de l'adsorption. Au fur et à mesure que le temps passe, les sites d'adsorption se remplissent progressivement, réduisant ainsi la surface disponible pour l'adsorption. Finalement, lorsque tous les sites d'adsorption sont occupés, le système atteint un équilibre où le taux d'adsorption est égal au taux de désorption.

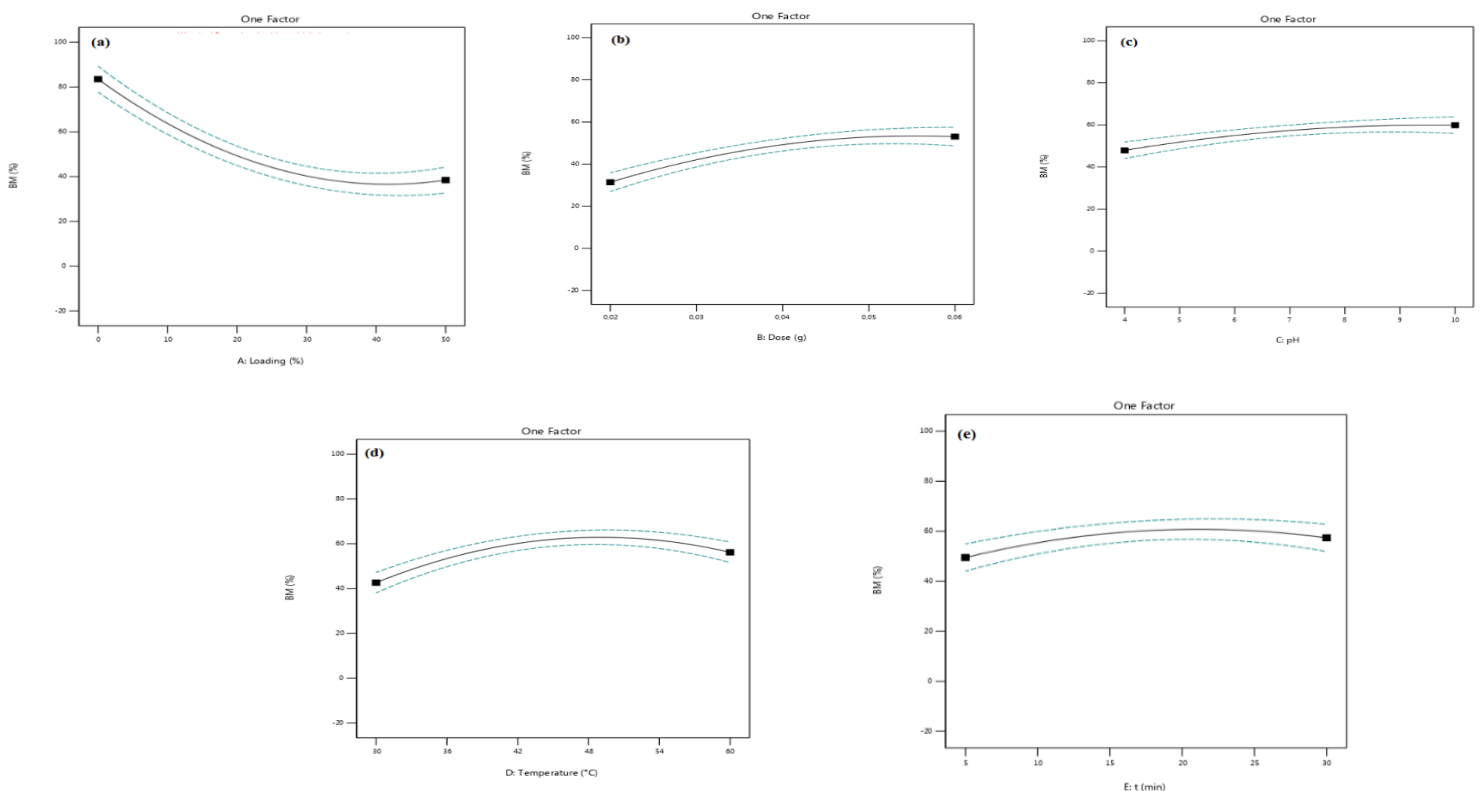


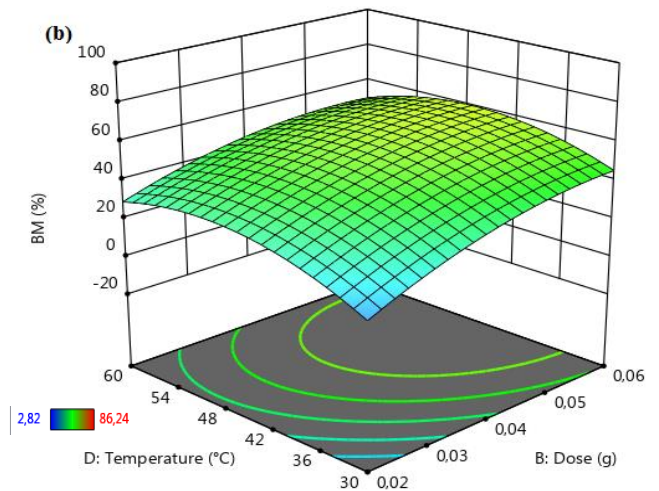
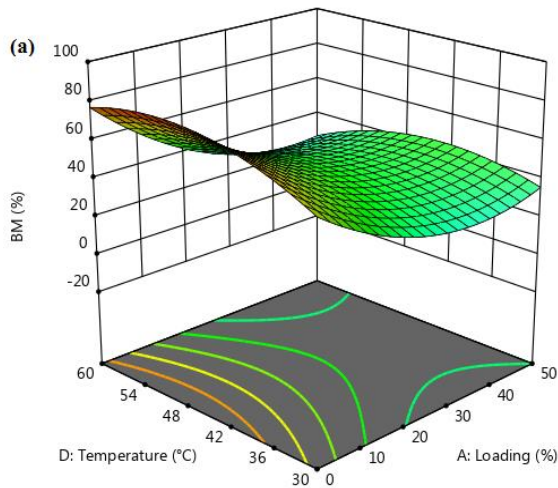
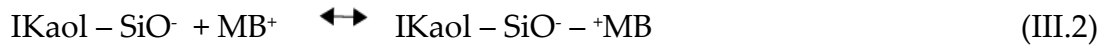
Figure III.7: Effet des paramètres clés de l'adsorption: (a) chargement de la CTAB, (b) dose de Ikaol/CTAB, (c) pH de solution, (d) température et (e) temps de l'élimination du colorant BM

III.3.3. Interactions significatives dans le processus d'adsorption de MB par IKAol

L'étude a porté sur l'impact significatif de l'interaction entre les deux paramètres d'entrée sur l'élimination de BM. Les statistiques montrent que l'interaction entre la charge de CTAB (A) et la température de solution (D) a un impact sur l'élimination de la teinture BM (p-value <0,0001). Les autres variables, telles que la dose d'adsorbant de 0,06 g, le pH de 7 de la solution et temps de contact de 17,5 min, ne changent pas pendant cette période. La figure III.8a montre un graphique de surface de réponse 3D de l'effet de l'interaction entre la charge et la température sur l'élimination de BM. La quantité de colorant BM éliminée est passée de 2,82 % à 86,24% lorsque la charge de la matrice IKAol/CTAB est abaissée de 0 à 50 %. De plus, le matériau IKAol peut atteindre un alignement idéal entre la surface et la teneur en groupes aminés, atteignant ainsi la meilleure performance d'adsorption. De plus, comme le montre la figure III.8a, l'élimination de BM a légèrement augmenté lorsque la température a été passée de 30° à 60°C. Cette constatation indique que l'adsorption des molécules de BM à la surface de l'IKAol peut avoir une nature endothermique (voir section III.3.6).

En maintenant les autres paramètres opérationnels constants (charge de CTAB de 0 %, pH de 7 et temps de 17,5 min), une autre interaction significative de la dose (B) avec la température (D) a été la dernière interaction statistiquement significative pour l'élimination de la BM avec une p-value de 0,0146. L'effet de l'interaction entre la dose d'adsorbant et le temps sur l'élimination de BM (%) est présenté dans un graphique de surface de réponse 3D sur la figure III.8b. Cette figure montre que l'élimination de BM a augmenté avec une augmentation de la dose d'adsorbant de 0,02 à 0,06 g ; ce résultat peut être attribué à l'augmentation des sites actifs de l'adsorbant. De plus, La figure III.8b illustre l'augmentation graduelle du taux d'élimination du bleu de méthylène (MB%) en fonction de l'élévation de la température, allant de 30°C à 60°C. Cette observation met en évidence le caractère endothermique du processus d'adsorption du colorant BM sur la surface de l'IKAol. Ce phénomène fera l'objet d'une analyse plus approfondie dans la section suivante.

Finalement, on observe une interaction significative ($p = 0,0012$) entre le pH de la solution (C) et la température (D) affecte l'élimination du colorant MB. Les paramètres restants (charge CTAB 0%, 0,06 g d'adsorbant et 17,5 min) sont maintenus constants. La figure III.8c présente une surface de réponse 3D illustrant la relation entre la température et le pH de la solution. Le graphique montre qu'à mesure que le pH de la solution diminue de 10 à 4, la quantité de colorant MB éliminé (%) augmente de 2,82 à 86,24. De plus, comme le montre la figure III.8d, le pH_{pzc} de l'IKaol est de 7,5. L'IKaol peut généralement acquérir des charges de surface négatives à des niveaux de pH supérieurs au pH_{pzc} , ce qui entraîne une attraction électrostatique significative entre l'IKaol et les cations du colorant MB, comme indiqué dans l'équation (III.2) :



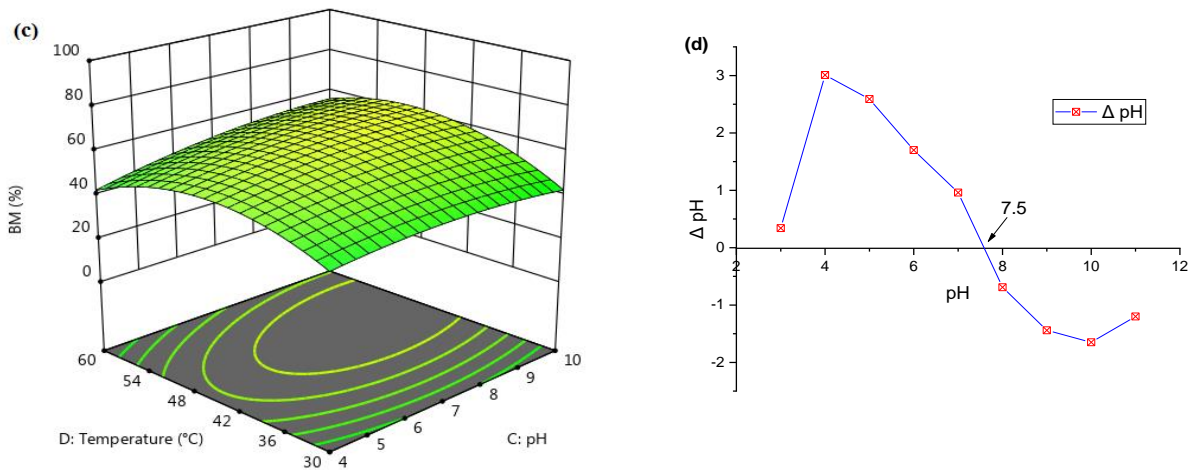


Figure III.8: (a) Graphique 3D de l'interaction entre la charge en CTAB et de la température de la solution sur l'élimination du MB ; (b) Graphique 3D de la dose de solution et de la température de la solution ; (c) Graphique 3D du pH et de la température de la solution et (d) pH_{pcz} de IKAol.

III.3.4. Étude d'adsorption de MB par IKAol

Nous avons examiné l'influence de la durée du contact sur le phénomène d'adsorption de la teinture MB à diverses concentrations initiales de BM (allant de 50 à 300 mg/L) sur la surface de l'IKAol. Les autres paramètres de l'expérience, tels que la quantité d'adsorbant utilisée (0,06 g/100 mL), le pH de la solution (7) et la température (45 °C), sont demeurés invariables. Les diagrammes de la capacité d'adsorption q_t de l'IKAol/ (mg/g) en fonction du temps (min) pour diverses concentrations initiales de BM sont présentés dans la figure III.9. La capacité d'adsorption de l'IKAol pour les molécules du colorant BM a augmenté de 35,95 à 178,49 mg/g suite à une augmentation de la concentration de BM de 50 à 300 mg/L. Ce résultat peut s'expliquer par la force motrice

créée par un grand gradient de concentration, qui affecte le transport des molécules du colorant BM vers les pores internes et les sites actifs de l'IKaol [20]

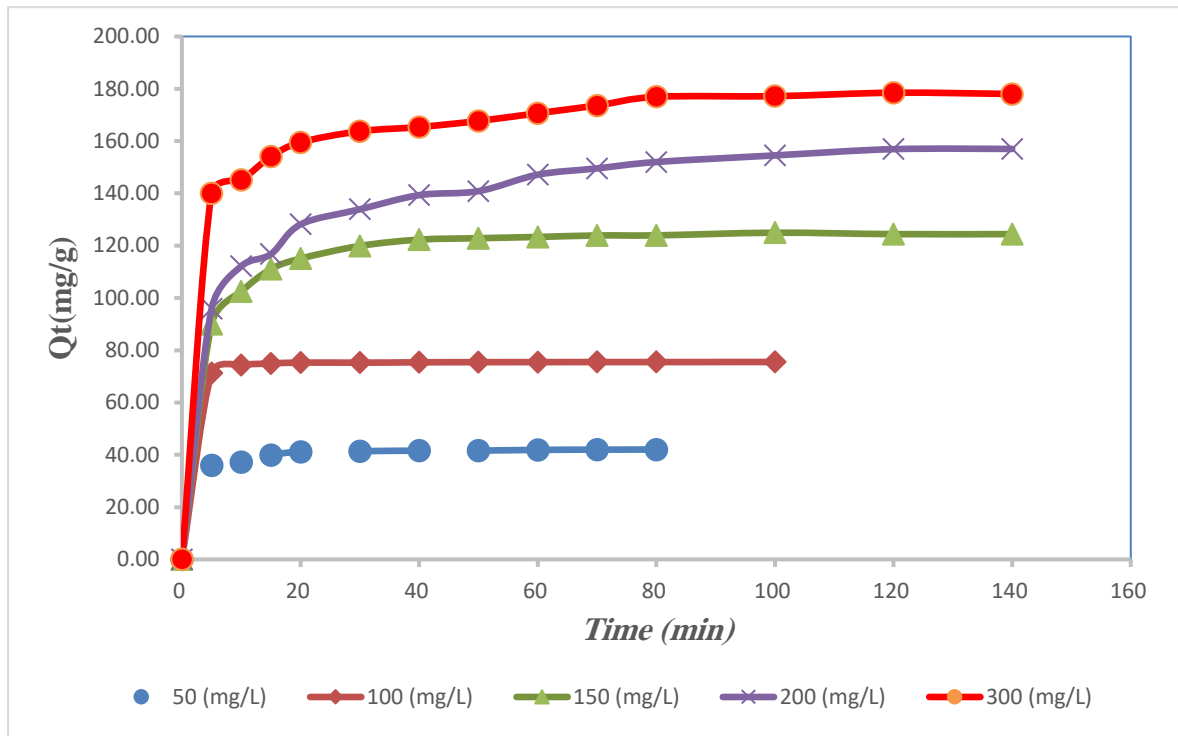


Figure III.9: Effet du temps de contact sur l'adsorption du colorant BM à différentes concentrations initiales contact (dose de 0,06g, pH 7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min et volume de la solution = 100 mL)

III.3.5. Étude la cinétique d'adsorption de MB par IKaol

La cinétique d'adsorption est une caractéristique vitale pour comprendre le comportement d'adsorption de la MB à la surface de l'IKaol et inspecter le mécanisme d'adsorption. À cet égard, les modèles cinétiques de pseudo-first ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) ont été appliqués. Les équations des modèles cinétiques PFO [21] et PSO [22] sont présentées sous forme non linéaire dans les équations III.(3) et III.(4), respectivement, comme suit :

$$q_t = q_e (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (\text{III.3})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad (\text{III.4})$$

où : q_t (mg/g) est la quantité du colorant MB adsorbée au temps t (min), k_1 (1/min) est la constante de vitesse du PPO, et k_2 (g/mg×min) est la constante de vitesse du PSO. Le Tableau III.4 contient les paramètres des modèles cinétiques. Les résultats expérimentaux (Tableau III.4) conduisent à la conclusion que le modèle PSO décrit l'adsorption des molécules du colorant MB par l'adsorbant IKAol en raison des valeurs de coefficient de corrélation (R^2) plus élevées et de l'ajustement excellent entre les valeurs estimées et expérimentales de q_e (c'est-à-dire $q_{e,exp}$) par rapport au cas du modèle cinétique PPO. Cette constatation suggère que le phénomène de chimisorption prédomine dans l'adsorption des molécules du colorant MB à la surface de l'IKAol [22].

La cinétique d'adsorption des colorants sur l'argile est généralement conforme au modèle pseudo-second ordre [23-25]. Des études antérieures suggèrent que l'adsorption physique peut être modélisée à l'aide du modèle cinétique pseudo-premier ordre, alors que les processus d'adsorption chimique sont mieux représentés par le modèle cinétique pseudo-second ordre [26, 27]

Tableau III.4 : Paramètres cinétiques PPO et PSO pour l'adsorption de MB par IKAol

Concentration (mg/L)	$q_{e\ exp.}$ (mg/g)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
		$q_{e\ cal}$ (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	$q_{e\ cal}$ (mg/g)	$k_2 * 10^2$ (g/mg. min)	R^2
50	33.8	31.15	0.0023	0.66	32.15	8.873	1
100	75.5	74.39	0.05018	0.90	75.76	7.26	1
150	104.7	101.86	0.0899	0.95	104.38	0.499	0.99
200	107.6	104.37	0.0495	0.96	108.70	0.191	0.99
300	113.7	112.86	0.0899	0.95	113.28	0.107	0.99

III.3.6. Isothermes d'adsorption de MB par Ikaol

L'isotherme d'adsorption est significative pour décrire l'interaction entre les molécules du colorant MB et l'Ikaol. Les isothermes les plus couramment utilisées, à savoir Langmuir [28], Freundlich [29], et Temkin [30], sont adoptées pour analyser les données d'adsorption à l'équilibre et calculer la capacité d'adsorption de l'Ikaol. Les formes non linéaires de Langmuir, Freundlich et Temkin sont exprimées dans les équations (III.5 - 7), respectivement, comme suit

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{q_{\max} K_a C_e}{1 + K_a C_e} \quad (\text{III. 5})$$

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{III. 6})$$

$$q_e = \frac{RT}{b_T} (\ln K_T C_e) \quad (\text{III.7})$$

où : C_e (mg/L) est la concentration du colorant MB à l'équilibre, q_{\max} (mg/g) est la quantité maximale du colorant MB par unité de masse d'Ikaol, q_e (mg/g) est la quantité du colorant MB adsorbée par unité de poids de Kaol, K_a (L/mg) est la constante de Langmuir, K_F (mg/g)(L/mg)^{1/n} est la constante de Freundlich, n est la constante sans dimension qui indique l'intensité d'adsorption, K_T (L/mg) est la constante de Temkin, T (K) est la température, R (8.314 J/mol×K) est la constante universelle des gaz parfaits, et b_T (J/mol) représente l'intensité d'adsorption et la chaleur d'adsorption, respectivement.

Tableau III.5: Paramètres du modèle d'isotherme pour l'adsorption de MB par le matériau composite Ikaol à 45°C

Isotherme d'adsorption	Paramètre	Valeur
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	114.94
	K_a (L/mg)	1.3385
	R^2	0.99
Freundlich	K_F (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	52.01

	n	3.73
	R^2	0.82
Temkin	K_T (L/mg)	27.82
	b_T (J/mol)	149.75
	R^2	0.782

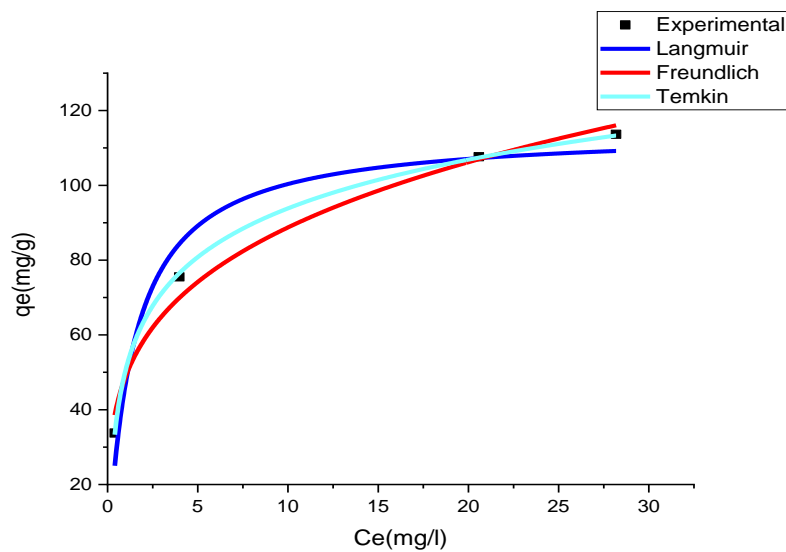


Figure III.10: Isothermes d'adsorption du colorant MB par IKAol (dose de 0,06g, pH 7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min et volume de la solution = 100 mL)

Selon le Tableau III.5 l'adsorption du colorant MB par l'IKAol obéit au modèle d'isotherme de Langmuir, qui est meilleur que les modèles d'isothermes d'adsorption de Freundlich et de Temkin en raison de sa valeur plus élevée de coefficient de détermination ($R^2 = 0,99$) par rapport aux autres modèles. Cette constatation suggère que l'adsorption s'est produite sur des surfaces homogènes à travers une couche monomoléculaire [31]. De plus, la q_{\max} pour l'IKAol a été trouvée à 114,94 mg/g à 45°C selon le modèle de Langmuir. Ainsi, la q_{\max} du colorant MB sur l'IKAol a été comparée à

d'autres adsorbants rapportés dans la littérature pour l'élimination de la MB, comme indiqué dans le Tableau III.6, révélant que l'IKaol représente un adsorbant prometteur et efficace pour l'élimination d'un colorant cationique (MB) de l'environnement aqueux.

Tableau III.6 : Capacités d'adsorption de divers adsorbants

Adsorbants	q_{max} (mg/g)	Références
Perles d'alginate-organobentonite (1/1 p/p)	972.29	[32]
Peau de fruit du dragon	640	[33]
Kaolin rouge irakien	240.4	[6]
Perles magnétiques de chitosane/argile	82	[34]
Kaolinite ferrugineuse égyptienne	59.3	[35]
Argile Nteje activée par HCl	24.04	[36]
Illite marocaine	13.6	[37]
IKaol	114.94	Cette étude

III.3.7. La thermodynamique de l'adsorption de MB par IKaol

Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption sont utilisés pour étudier le processus d'adsorption du colorant MB à la surface de l'IKaol en termes de faisabilité et de spontanéité, en plus d'estimer le degré d'aléatoire à l'interface du colorant MB avec la surface de l'IKaol. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption, y compris le

changement d'énergie libre de Gibbs ΔG° (kJ/mol), le changement d'entropie (ΔS°) (kJ/molK) et le changement d'enthalpie ΔH° (kJ/mol), ont été obtenus à l'aide des équations (III.8 -10) [4] , [38] :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (\text{III. 8})$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III. 9})$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{III. 10})$$

Les valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔH° et ΔS°) ont été calculées en traçant $\ln K_d$ contre $1/T$ (Fig III.11), où la pente et l'interception représentent respectivement ΔH° et ΔS° .

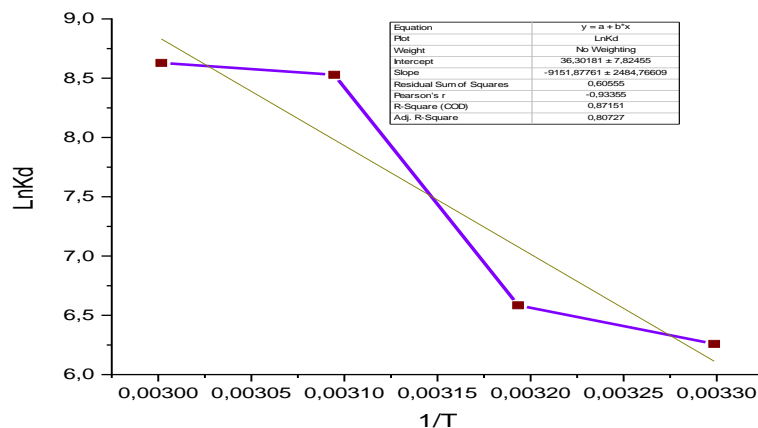


Figure III.11 : Graphique de Van't Hoff pour l'adsorption de la MB sur l'IKaol (dosage de 0,06 g, pH de 7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min, et volume de la solution = 100 mL)

Selon les résultats obtenus dans le Tableau III.7, les valeurs négatives de ΔG° démontrent que le processus d'adsorption du colorant MB sur l'IKaol était une réaction spontanée et favorable [39]. De plus, les valeurs d'enthalpie pour MB ont été estimées avec des signes positifs, indiquant que le processus d'adsorption de la MB par l'IKaol est endothermique. Cette observation est en accord avec les résultats d'optimisation

paramétrique BBD présentés dans la Figure III.8. Les valeurs d'entropie ont également été estimées avec des signes positifs, suggérant l'augmentation de l'aléatoire à l'interface solide-solution lors de l'adsorption de la MB sur l'IKaol [40], et cela pourrait être causé par l'interaction entre le colorant et les emplacements sur le matériau où elle peut adhérer.

Tableau III.7: Caractéristiques thermodynamiques pour l'adsorption de la MB sur le matériau composite IKaol

T (K)	$\ln k_a$	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/molK)
303.15	6.259	-15,78	76.09	0.245
313.15	6.584	-17,13		
323.15	8.529	-22,90		
333.15	8.629	-23,89		

III.3.8. Mécanisme d'adsorption de MB par IKaol

La surface de l'IKaol contient des sites d'adsorption tels que les groupes silanol ($\equiv\text{SiOH}$), aluminol ($\equiv\text{AlOH}$), et les groupes hydroxyle des bords minéraux ($-\text{OH}$) [41]. En ce qui concerne le pH_{pzc} de l'IKaol, la surface acquiert une charge négative dans des conditions alcalines en raison de la déprotonation des groupes hydroxyle [42]. En tenant compte de cela, le mécanisme d'adsorption du colorant MB sur la surface de l'IKaol implique de multiples interactions, comme illustré dans la Figure III.12. L'attraction électrostatique est significative et lie fortement le colorant MB à l'IKaol. Cela souligne le rôle crucial des forces électrostatiques, en particulier entre les cations de teinture MB chargés positivement et les sites chargés négativement à la surface de l'IKaol. De plus, le mécanisme d'adsorption englobe également des interactions de

liaison hydrogène entre les atomes d'hydrogène présents à la surface de l'IKaol et les atomes de N dans la structure du colorant MB. Enfin, l'interaction $n-\pi$ résulte de la dispersion des électrons de la paire solitaire des atomes d'O dans les orbitales π des anneaux aromatiques de la structure de la teinture. À la lumière des détails ci-dessus, on peut déduire que ces interactions ont une contribution cruciale dans l'amélioration du phénomène d'adsorption de l'adsorbant IKaol sur la colorant MB.

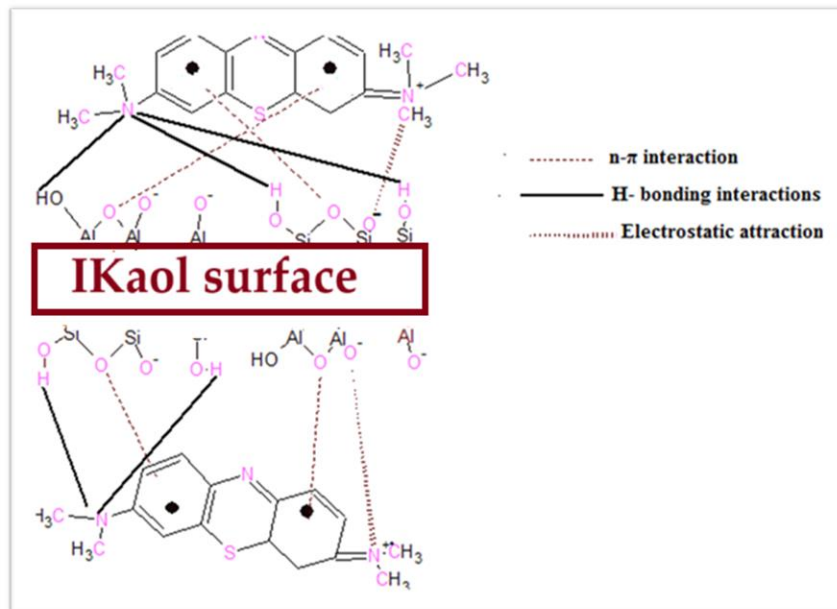


Figure III.12: Mécanisme d'adsorption du colorant MB à la surface de l'IKaol

III.4. Etude l'élimination de RC par IKaol

III.4.1. Validation statistique des données BBD pour l'élimination de RC par IKaol/CTAB-25

Les effets individuels et interactifs des variables d'entrée telles que loading (A), la dose d'adsorbant (B), le pH (C), la température (D) et le temps de contact (E) sur l'efficacité d'élimination du colorant CR ont été évalués à l'aide de la méthodologie BBD-RSM. Les données expérimentales ont été analysées pour évaluer statistiquement l'élimination du colorant CR par ANOVA (voir Tableau III.8). Les valeurs F et p pour le modèle BBD étaient respectivement de 32.43 et <0,0001, ce qui indique l'adéquation du modèle BBD pour représenter l'élimination du colorant CR.

Par conséquent, les termes du modèle BBD ont été considérés comme acceptables pour les valeurs de p inférieures à 0,05, représentées par A, B, C, D, E, AB, AC, AD, AE. Les termes A², B², C², D² et E² étaient statistiquement significatifs lors de l'élimination du colorant CR. Cependant, les autres termes du modèle BBD ont été ignorés car leur valeur de p était supérieure à 0,05 dans l'équation polynomiale du second ordre, afin d'obtenir le meilleur ajustement. En général, les conditions ont été considérées comme satisfaisantes lorsque le modèle BBD présentait une valeur de p inférieure à 0,05 (Prob > F < 0,05) dans les conditions spécifiées. Ensuite, la relation entre l'équation polynomiale du second ordre des facteurs étudiés et la réponse (élimination du colorant) a été déterminée en pourcentage (CR%) en utilisant ladite équation III.10.

$$\begin{aligned} \text{CR removal (\%)} = & 65.87 + 14.5A + 8.62B + 17.53C - 4.20D + 8.79E - 7.66AB + \\ & 21.07AC - 20.66AD - 6.93AE + 4.62BC + 3.55BD + 1.70BE - 4.78CD - \\ & 0.1450CE + 5.48 DE - 14.74A^2 + 5.91B^2 - 8.47C^2 + 13.84D^2 + 7.70E^2 \quad (\text{III.10}) \end{aligned}$$

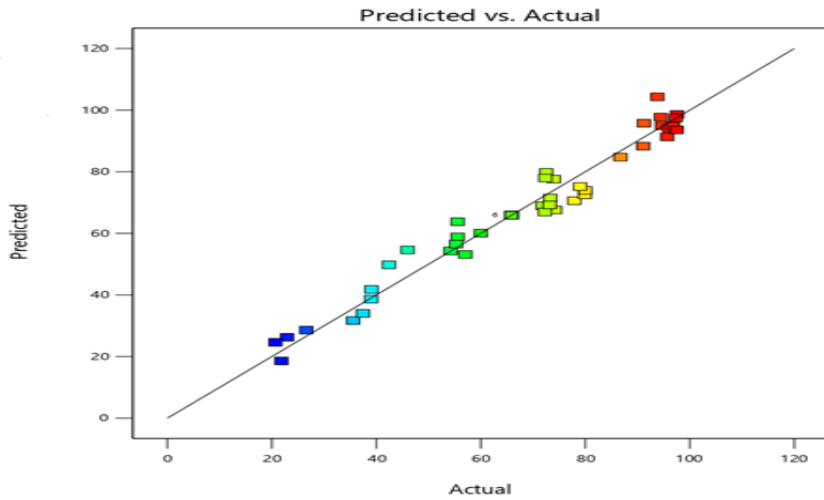
Tableau III.8: Analyse de variance (ANOVA) du modèle quadratique de surface de réponse pour l'élimination du colorant RC

Source	Somme des carrés	Df	Carrée moyen	F-valeur	p-valeur
Model	22121.94	20	1106.10	32.43	< 0.0001
A-chargement	3361.97	1	3361.97	98.58	< 0.0001
B-m	1189.04	1	1189.04	34.87	< 0.0001
C-pH	4917.52	1	4917.52	144.19	< 0.0001
D-T	281.99	1	281.99	8.27	0.0081
E-t	1236.40	1	1236.40	36.25	< 0.0001
AB	234.70	1	234.70	6.88	0.0146
AC	1774.94	1	1774.94	52.05	< 0.0001
AD	1706.93	1	1706.93	50.05	< 0.0001
AE	192.38	1	192.38	5.64	0.0255
BC	85.47	1	85.47	2.51	0.1260
BD	50.48	1	50.48	1.48	0.2351
BE	11.53	1	11.53	0.3380	0.5662
CD	91.30	1	91.30	2.68	0.1143
CE	0.0841	1	0.0841	0.0025	0.9608
DE	120.12	1	120.12	3.52	0.0723
A ²	1896.10	1	1896.10	55.60	< 0.0001
B ²	305.02	1	305.02	8.94	0.0062
C ²	625.46	1	625.46	18.34	0.0002
D ²	1670.92	1	1670.92	49.00	< 0.0001
E ²	517.24	1	517.24	15.17	0.0006
Résidu	852.59	25	34.10		
Cor Total	22974.53	45			

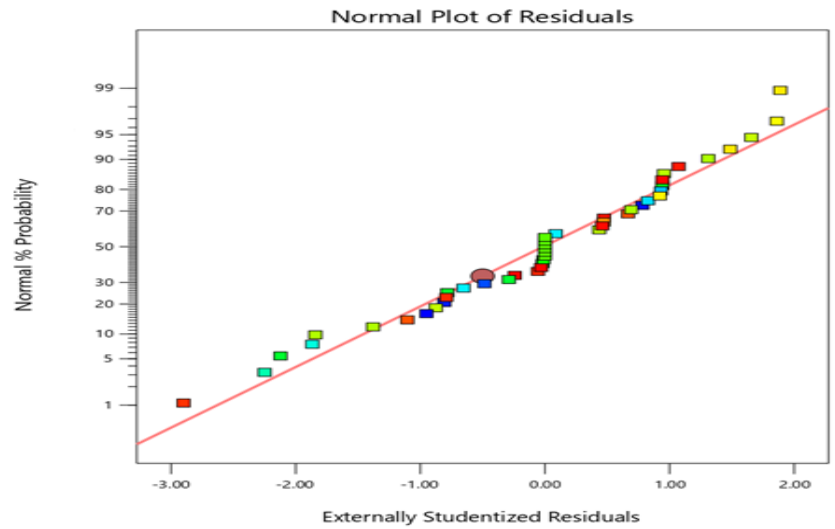
Les méthodes graphiques peuvent également être employées pour vérifier la validité du modèle BBD en examinant la distribution résiduelle et la corrélation entre les quantités expérimentales et prédites de colorant CR éliminé. Cette relation est illustrée dans la Figure III.13. La robustesse et la fiabilité des prédictions sont clairement évidentes grâce à la correspondance étroite entre les valeurs expérimentales et prédites. Les points de données expérimentaux et prédits se situent à proximité les uns des autres et suivent une trajectoire linéaire.

En plus des coefficients de corrélation, des estimations graphiques ont été utilisées pour décrire les caractéristiques des résidus (la différence entre les valeurs expérimentales et prédites) sur la Figure III.13a. Ceci est nécessaire pour vérifier l'adéquation du modèle. Les valeurs mesurées ont été tracées en fonction des valeurs prédites par le modèle sur la Figure 13a, tandis que les résidus ont été tracés sur la Figure III.13b. confirmant l'excellente corrélation entre les valeurs expérimentales et prédites de la réponse [43]. Le tracé des résidus a montré que la plupart des points étaient centrés entre -1.0 et +1.0. Ces résultats ont indiqué que la plupart des résidus n'étaient pas significatifs. Par conséquent, aucune transformation de la réponse n'était nécessaire, et le modèle de régression quadratique supposé était adéquat pour modéliser l'adsorption du colorant CR sur l'argile modifiée.

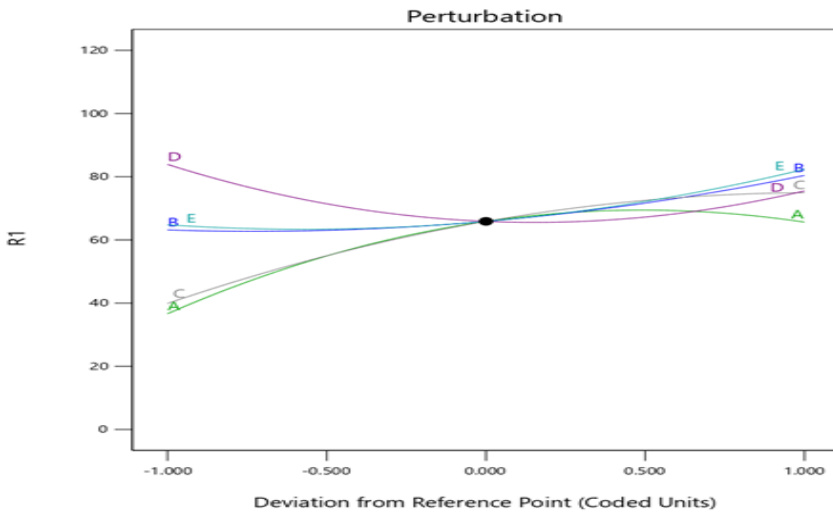
Le graphique de perturbation de la Figure III.13c a montré les écarts par rapport au point de référence en termes de variables codées. Le point de référence pour cette variation était fixé à une adsorption moyenne de 65.87 %. Pour l'adsorption de ce colorant CR, la dose d'adsorbant (B) variait de 63,16 % à 80,40 % lorsque les points codés allaient de -1 à +1. Le pH de la solution (C) montrait un écart de 39,87 % à 74,93 % pour les mêmes variations de points codés. La température (D) affichait l'écart le plus élevé de de 83,90 % à 75,50 % lorsque les points codés variaient de -1 à +1. Enfin, le temps de contact (E) présentait une variation de 64,77 % à 82,35 % pour des points codés allant de -1 à +1. Le pourcentage d'élimination prédit par la MSR est 97.57%.



(a)



(b)



(c)

Figure III.13: Tracés de diagnostic RSM pour (a) Prédit vs réel (b) Tracé normal du résidu (c) Perturbation

III.4.2. Effet des paramètres clés de l'adsorption du RC par Ikaol/CTAB-25

La figure III.14a montre que l'élimination de RC (%) augmente avec l'augmentation du chargement de CTAB, cette observation peut s'expliquer par la modification du Ikaol par le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB). Cette modification entraîne un élargissement de l'espace interfoliaire, comme le révèle l'analyse par diffraction des rayons X (XRD), ce qui améliore considérablement la capacité d'adsorption du matériau vis-à-vis des colorants ioniques par rapport au Ikaol naturel. Le changement des propriétés de surface, passant d'une surface hydrophile à une surface hydrophobe lors de la modification a amélioré les propriétés d'adsorption de Ikaol/CTAB-25, cela est dû à l'attraction électrostatique entre le colorant anionique RC et la tête polaire positive $N^+-(CH_3)_3$ du tensioactif CTAB[44, 45]. Ces résultats concordent avec les travaux de [46], [47], qui ont démontré l'efficacité de l'adsorption de colorants sur des argiles modifiées par des tensioactifs [45]. De même, [46], [45], et [47] ont souligné le rôle important des interactions hydrophobes dans les processus d'adsorption sur des argiles organophiles. En conclusion, la modification du Ikaol par le CTAB offre une alternative prometteuse pour le traitement des effluents colorés, en exploitant les interactions hydrophobes et électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat.

D'un autre côté, l'évaluation de l'influence de la masse des adsorbants sur le traitement des effluents aqueux contenant CR a conduit à étudier l'évolution du taux d'abattement du colorant en fonction de la masse de l'adsorbant, comme le montre la figure III.14b, la masse de l'adsorbant a été variée de 0,02 jusqu'à 0,08 g. Les résultats révèlent que le taux de décoloration augmente avec l'augmentation de la masse utilisée. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la surface de transfert disponible avec des rapports solide/liquide plus élevés. En effet, lorsque la masse des adsorbants dans la solution augmente, le nombre de sites disponibles augmente également, ce qui accroît la probabilité de rencontre des molécules de colorant avec un site d'adsorption.

L'effet du pH sur les interactions interfaciales solide/liquide est un paramètre important qui influence l'adsorption des colorants[48, 49]. L'étude montre que l'augmentation du pH entraîne une hausse de l'adsorption du colorant RC sur Ikaol/CTAB-25, comme

illustré dans la figure III.14c, ce phénomène est probablement dû à la neutralisation des charges de surface jusqu'à pH 10. Cela s'explique par des interactions électrostatiques entre les sites actifs de l'adsorbant et les ions colorants. Le pH_{pzc} de Ikaol/CTAB-25 étant de 10,5, cela confirme les bonnes performances d'élimination du RC. Généralement, l'adsorption des colorants anioniques est plus efficace en milieu acide [49, 50]. Les résultats obtenus concordent avec les études de Xue [51], Toor [52] et Vimonses [27] sur l'influence du pH pour l'adsorption de colorants anioniques sur différentes argiles.

Comme le montre la figure III.14d, la capacité d'adsorption diminue lorsque la température augmente. Ce comportement typique des processus exothermiques suggère que l'élévation thermique affaiblit les interactions physiques responsables de la fixation des adsorbats sur la surface. Ces résultats sont en accord avec ceux de [53], qui ont étudié l'adsorption de molécules organiques sur des argiles modifiées. Dans ces deux études, une analyse thermodynamique permet de quantifier les échanges énergétiques associés au phénomène d'adsorption.

La figure III.14e montre clairement que l'efficacité d'élimination du colorant RC augmente avec la durée de contact, passant de 5 à 120 minutes. Un temps de contact plus long favorise le transfert des molécules de colorant de la phase liquide vers la surface solide de l'adsorbant Ikaol/CTAB-25, grâce à une augmentation du nombre de sites d'adsorption disponibles.

Des études antérieures, notamment celles de Benguela [54], ont montré que l'adsorption de colorants acides par des argiles comme la bentonite et le kaolin peut nécessiter des temps de contact importants, de l'ordre de 120 à 150 minutes. Par exemple, Toor [52] a rapporté qu'une bentonite australienne activée thermiquement mettait 22 heures pour adsorber 91,62% d'un colorant similaire.

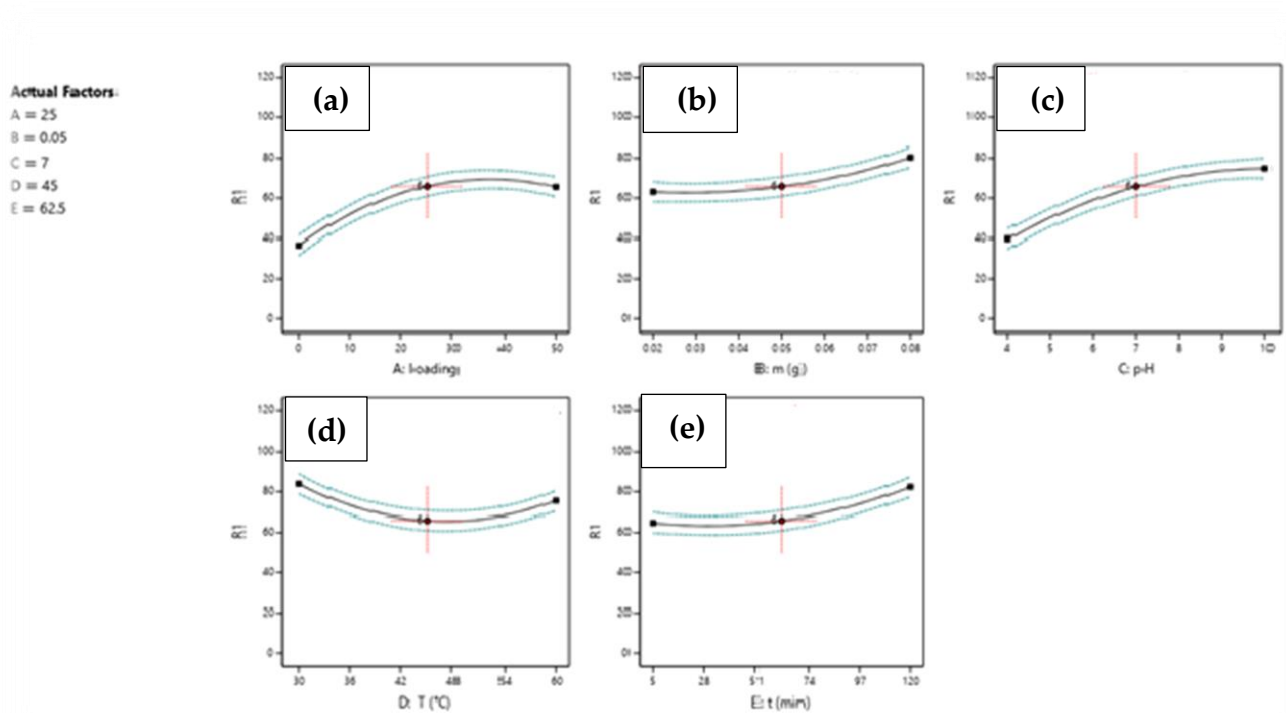


Figure III.14: Effet des paramètres de clés de l'adsorption : (a) Chargement de la CTAB(%), (b) Dose de IKaol/CTAB, (c) pH de solution, (d) Température et (e) Temps de l'élimination du colorant RC

III.4.3. Interactions significatives dans le processus d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25

L'étude des interactions complexes pour l'élimination du colorant rouge Congo consiste à analyser les effets de diverses variables et conditions sur le processus d'élimination de ce colorant. Cela implique d'évaluer comment des facteurs tels que la charge, la dose d'adsorbant, le pH, la température et le temps de contact interagissent et se combinent pour influencer l'efficacité de l'élimination. Cette analyse permet de déterminer les conditions optimales pour obtenir une élimination maximale du colorant rouge Congo, ainsi que de comprendre comment ces variables interagissent pour influencer le processus d'élimination.

Les interactions entre les variables d'entrée et la réponse peuvent être étudiées à l'aide de représentations graphiques telles que les tracés tridimensionnels (3D) et les parcelles de contour de surface [55], [43]. Ces tracés, présentés à la figure III.15, ont été utilisés

pour illustrer les effets combinés des paramètres du processus sur le pourcentage d'élimination du colorant rouge Congo. Les surfaces de réponse ont été générées à partir du modèle en variant deux variables dans les limites de la plage expérimentale, tout en maintenant les autres facteurs constants à leur valeur médiane.

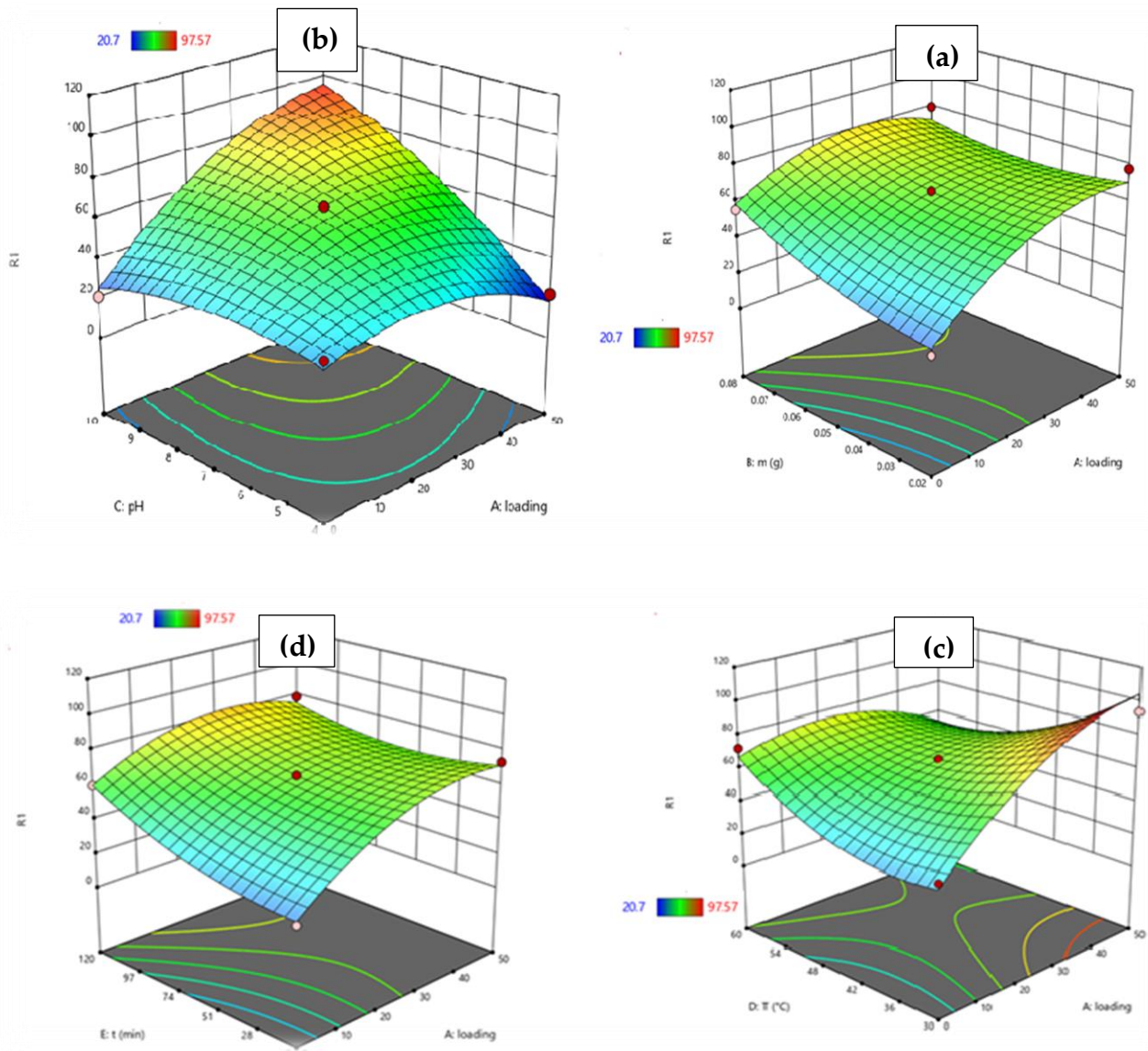


Figure III.15: (a) Graphique 3D de l'interaction entre la charge en CTAB et la dose de solution sur l'élimination du MB ; (b) Graphique 3D la charge en CTAB et du pH ; (c) Graphique 3D la charge en CTAB et de la température de la solution et (d) la charge en CTAB et du temps de contact

III.4.4. Étude d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25

Le pouvoir de IKaol/CTAB-25 à éliminer le RC a été étudié en mode d'adsorption par lots à différentes concentrations de RC initial (25-300 mg/L), le processus a été fait tout en maintenant les autres paramètres de fonctionnement (dose IKaol/CTAB-25=0,08g, pH de la solution=7, température=45°C et vitesse de secouement=100tr/min). La figure III.16 illustre la capacité d'adsorption (mg/ g) de IKaol/CTAB-25 par rapport au temps de contact (min). A partir de la figure III.16, la capacité d'adsorption de IKaol/CTAB25 vis-à-vis le colorant CR passe de 350 mg/ g avec des concentrations initiales croissantes de IKaol/CTAB-25 de 25 à 300 mg/L .Ce phénomène est en rapport avec l'augmentation du nombre de collisions entre les molécules RC et celles de IKaol/CTAB-25 à des concentrations élevées.

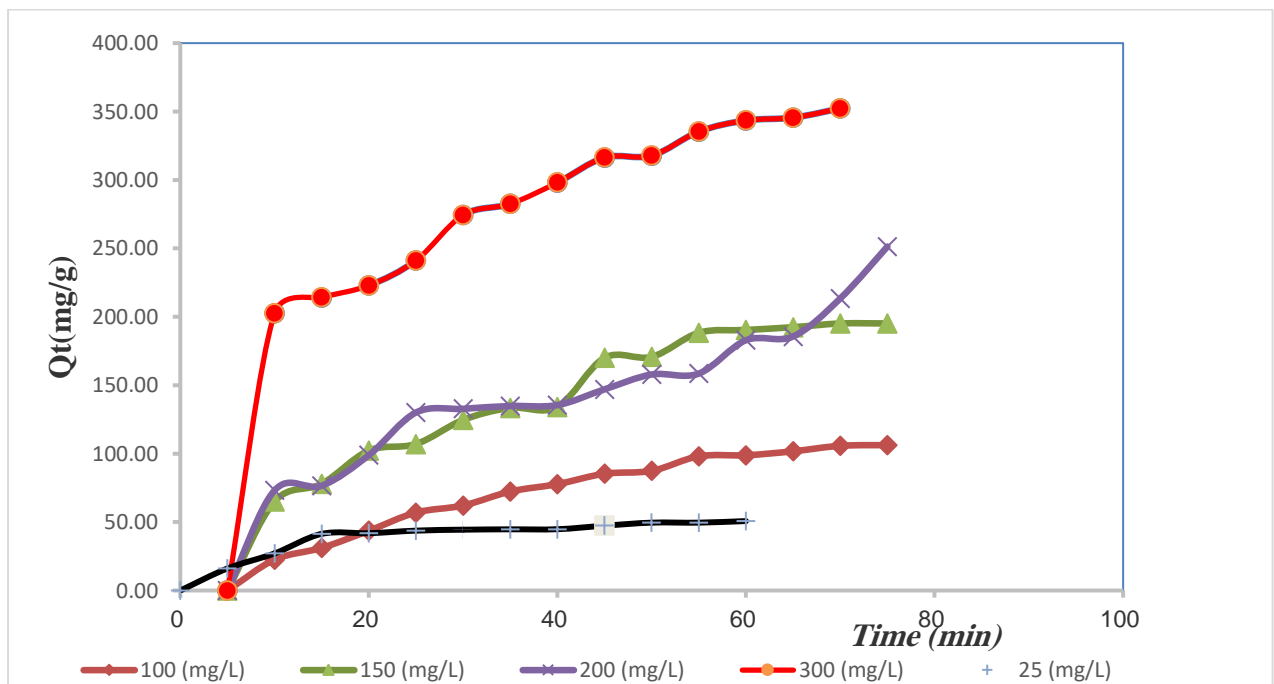


Figure III.16 : Effet de la concentration initiale de RC sur la capacité d'adsorption de l'IKaol/CTAB-25 en fonction du temps de contact (dose de 0,08 g, pH =7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min et volume de la solution = 100 mL)

III.4.5. Étude la cinétique d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25

Afin d'analyser l'adsorption de manière systématique, l'impact du temps sur l'adsorption du colorant a été étudié. Les résultats expérimentaux ont été examinés à l'aide d'une modélisation cinétique pour comprendre la dynamique du processus d'adsorption. Les données obtenues sont présentées dans le tableau III.9, qui répertorie les valeurs des constantes des modèles de premier et deuxième ordre pour l'adsorption du colorant CR sur IKaol/CTAB-25

Tableau III.9: Paramètres cinétique de PPO et PSO pour l'adsorption du colorant RC sur IKaol/CTAB-25

Concentration (mg/L)	q_e exp. (mg/g)	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre		
		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
25	49,6	48,26	0,0913	0,90	50,00	0,556	0,99
50	112,94	116,75	0,0961	0,81	113,64	0,153	0,95
100	121,12	123,42	0,033	0,98	123,46	0,054	0,81
150	195,12	196,37	0,029	0,954	192,31	0,036	0,99
200	213,41	212,72	0,032	0,90	212,77	0,031	0,97
300	352,30	354,25	0,0567	0,95	398,41	0,026	0,97

Il a été observé que le modèle du second ordre fournit un coefficient de corrélation (R^2) supérieur ou égal à 0,99, ce qui nettement meilleur que celui du modèle du premier ordre. Cela indique que le modèle du second ordre décrit plus précisément la cinétique d'adsorption du colorant CR sur IKaol/CTAB-25. Par ailleurs, les valeurs de la constante

cinétique du pseudo-second ordre k_2 diminuent à mesure que la concentration initiale du colorant (RC) augmente. Cette diminution peut être attribuée à un empilement plus important des molécules de colorant à la surface de l'adsorbant, ce qui réduit l'efficacité de la diffusion [56]. Ce résultat confirme également que le processus d'adsorption suit le modèle cinétique du pseudo-second ordre tout au long des différentes phases de l'adsorption.

De plus, une concordance remarquable a été observée entre la quantité d'adsorption théorique ($q_{e\text{ cal}}$) et le modèle expérimental ($q_{e\text{ exp}}$) pour le modèle du second ordre, contrairement au modèle du premier ordre. Cette adéquation entre les valeurs théorique et expérimental confirme que le modèle du second ordre est plus adapté pour décrire l'adsorption du colorant CR sur IKaol/CTAB-25. Ces résultats suggèrent que le processus d'adsorption est principalement gouverné chimisorption, où les interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat jouent un rôle prépondérant.

ou les interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat un rôle prépondérant.

III.4.6. Isothermes d'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25

L'isotherme d'adsorption est un élément crucial utilisé pour décrire la répartition des molécules adsorbées entre les phases liquide et solide à l'équilibre. Il est exprimé par divers modèles mathématiques contenant des variables permettant de déterminer les propriétés de surface et de calculer la capacité d'adsorption maximale. Les résultats expérimentaux ont été synthétisés selon les différents modèles dans le tableau ci-dessous :

Tableau III.10: Paramètres des modèles d'isothermes pour l'adsorption de RC par IKaol/CTAB-25

Adsorption isotherm	Paramètres	Valeur
Langmuir	q_{max} (mg/g)	416,67
	K_a (L/mg)	0,0264

	R^2	0,98
Freundlich	K_f (mg/g) (L/mg) ^{1/n}	32,97
	n	2,16
	R^2	0,99
Temkin	K_T (L/mg)	0,47
	b_T (JHZ[J/mol)	34,67
	R^2	0,95

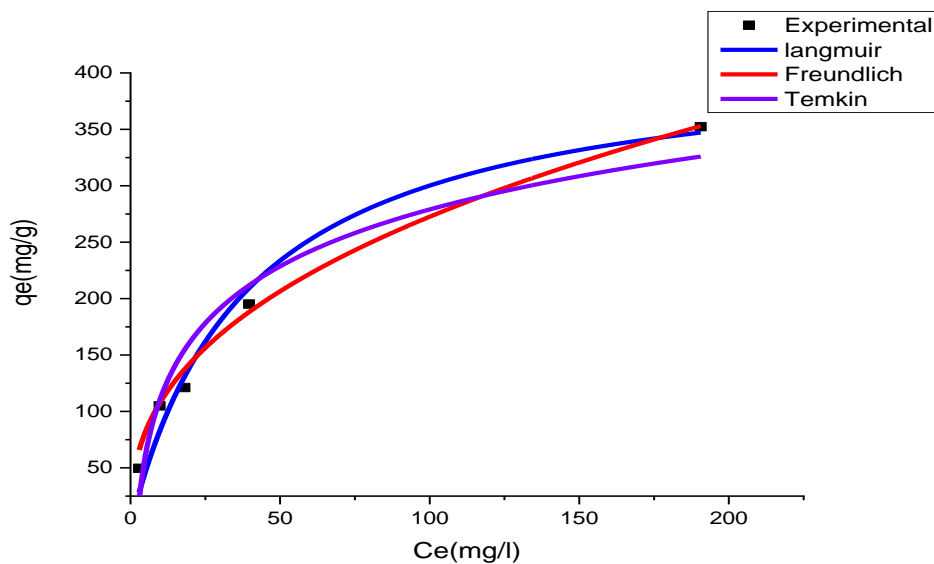


Figure III.17: Isothermes d'adsorption du colorant RC par IKAol (dose de 0,08g, pH 7, température de 45 °C, vitesse d'agitation = 150 tr/min et volume de la solution = 100 mL)

Selon le tableau III.10, l'adsorption du colorant CR sur IKAol/CTAB-25 est conforme au modèle de Freundlich, qui est préféré aux modèles isothermiques de Langmuir et de Temkin en raison d'un coefficient de corrélation plus élevé ($R^2 = 0,99$ par rapport aux

autres modèles). Ce résultat suggère que l'adsorption s'est produite sur des surfaces hétérogènes, avec une formation de couches multiples.

En outre, la capacité d'adsorption maximale q_{\max} a été déterminée à l'aide du modèle d'isotherme de Langmuir, avec une valeur de $q_{\max}=416,67\text{mg/g}$ pour le colorant CR sur IKaol/CTAB-25. Cette valeur a été comparée à celles d'autres sorbants mentionnés dans certaines références pour l'élimination du CR, comme indiqué dans le tableau III.10.

Tableau III.11: Compare les capacités de fixation du colorant rouge Congo par différents adsorbants naturels et modifiés.

Adsorbant	Capacité de fixation (mg/g)	Référence
ZnO ₂	208	[57]
CTAB-Kaolin	24.5	[58]
CTAB- balles de riz	73.04	[59]
Boue rouge activée	7.08	[60]
Bentonite modifiée à l'acide citrique	384.00	[61]
Nanoparticules de CoFe ₂ O ₄ supportées par de la kaolinite	400.00	[62]
IKaol/CTAB-25	416,67	Cette étude

III.3.7. La thermodynamique de l'adsorption de RC par IKaol

L'évaluation des paramètres thermodynamiques revêt une importance primordiale car elle fournit des indications sur l'influence de la température sur le processus d'adsorption. Ce dernier peut être classé comme exothermique, endothermique ou non thermique, en fonction des caractéristiques de l'adsorbant et du matériau adsorbé. Les

valeurs des paramètres thermodynamiques (ΔH° et ΔS°) ont été déterminées en traçant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Fig III.17), où la pente et l'interception représentent respectivement ΔH° et ΔS° .

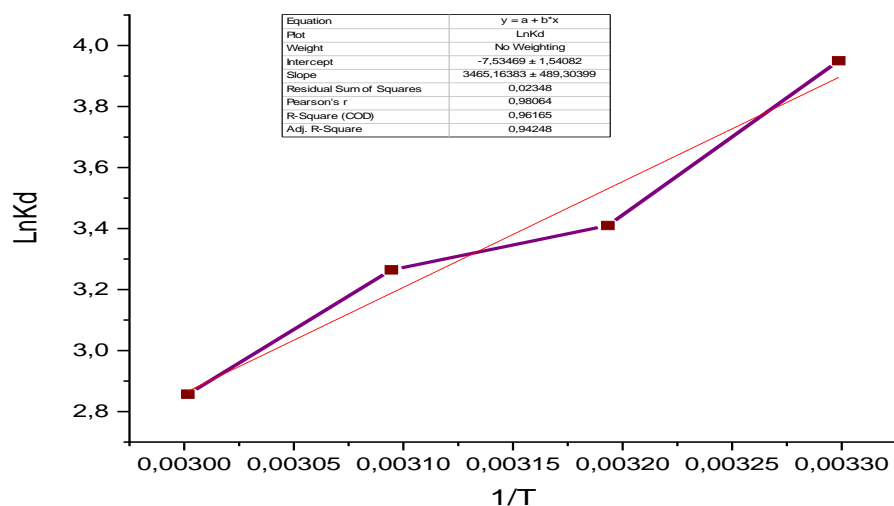


Figure III.18: Courbe de Van't Hoff de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption de colorant RC à différentes températures sur IKAol/CTAB-25

Tableau III.12: Paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de Rouge Congo sur IKAol/CTAB-25

T (K)	$\ln K_d$	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (kJmol ⁻¹ .K ⁻¹)
303.15	3,950	-9,96	-28,81	-0,019
313.15	3,410	-8,87		
323.15	3,265	-8,77		
333.15	2,857	-7,91		

Selon les données du tableau III.12, l'adsorption du CR sur Ikaol/CTAB-25 présente des valeurs négatives pour ΔG° , ce qui indique que le processus est spontané. Ces valeurs négatives témoignent également de la forte capacité d'adsorption du matériau. De plus, elles suggèrent que le processus d'adsorption est exothermique, libère de la chaleur. Par conséquent, une diminution de la température rend le processus d'adsorption plus favorable.

La valeur négative de (ΔH°) indique que le processus de sorption est exothermique. C'est -à-dire qu'il dégage de l'énergie sous forme de chaleur.

Par ailleurs, la valeur négative de (ΔS°) indique une diminution du désordre à l'interface solide/solution pendant l'adsorption. Ce phénomène peut être attribué à l'interaction de colorant avec les sites d'adsorption du matériau, entraînant une organisation plus structurée des molécules à la surface de l'adsorbant.

III.4.8. Mécanisme d'adsorption de RC par Ikaol/CTAB-25

Le CTAB, un tensioactif cationique, interagit avec les argiles en remplaçant les cations interfoliaires. Cette substitution induit une inversion de la charge de surface, passant d'une charge négative à une charge positive. De plus, les chaînes alkyles hydrophobes du CTAB s'insèrent entre les feuillets d'argile, augmentant ainsi l'hydrophobicité de la surface.

Ces modifications de surface favorisent deux types d'interactions principales avec le rouge Congo :

❖ *Interactions électrostatiques:*

La charge négative du groupe sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) du colorant est attirée par la charge positive de la tête d'ammonium quaternaire du CTAB ($-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$).

Ce mécanisme est particulièrement efficace à des pH proches du point isoélectrique de l'argile modifiée.

❖ *Interactions hydrophobes:*

Les cycles benzéniques hydrophobes du colorant interagissent avec les chaînes alkyles hydrophobes du CTAB.

Ces interactions renforcent la fixation du colorant à la surface de l'argile, en particulier dans les zones à forte densité de chaînes alkyles.

la Figure III.19 , en précisant clairement les différentes interactions

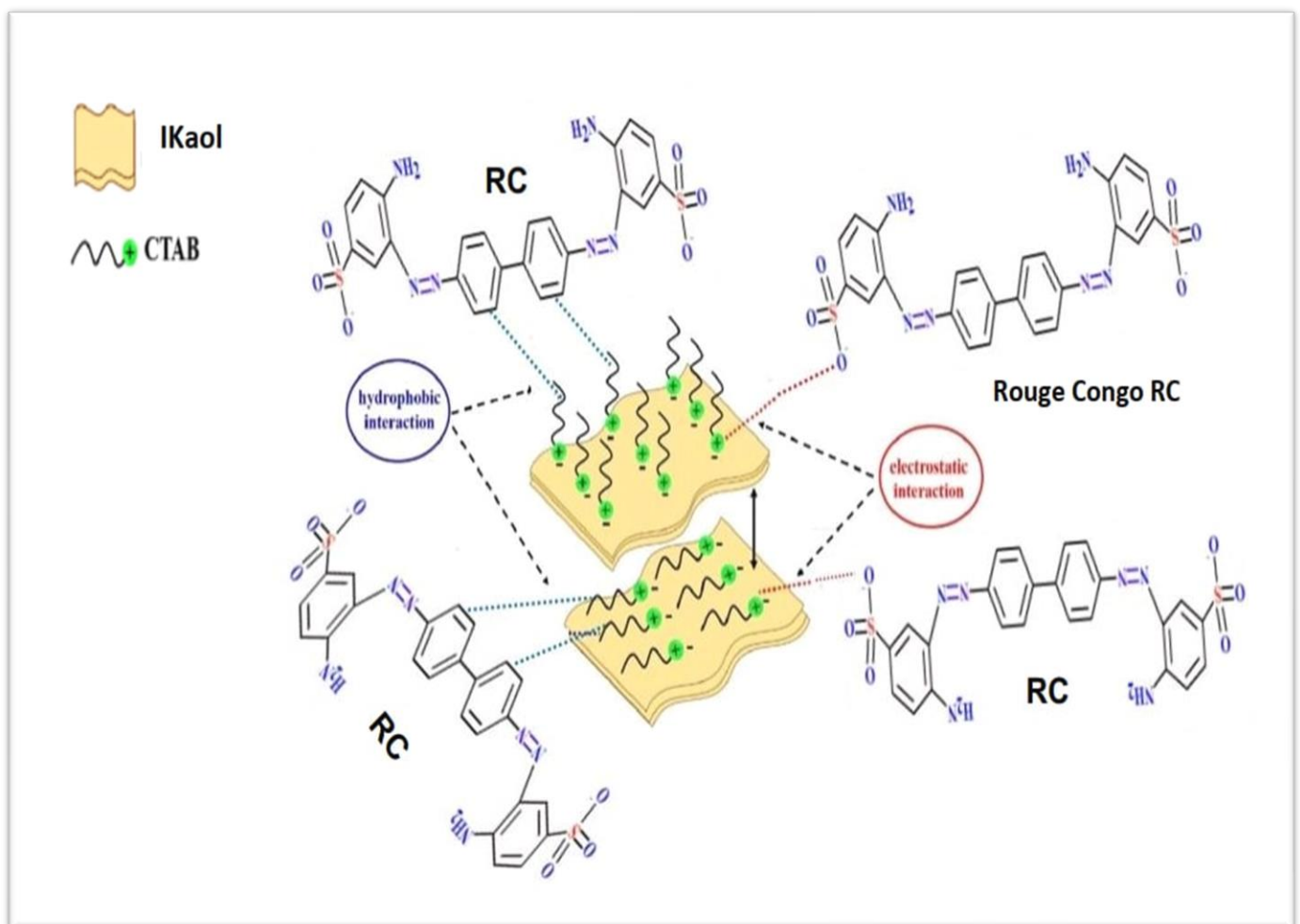


Figure III.19: Mécanisme d'interaction proposé du colorant RC avec Ikaol/CTAB

Références Bibliographiques

- [1] Hamidi, A., et al., Investigation of adsorption kinetics and isothermal thermodynamics for optimizing methylene blue adsorption onto a modified clay with cellulose using the response surface approach. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2023. **14**: p. 22573-22587.
- [2] Atia, D. and A. Zobeidi, An investigation into the mineralogical and physicochemical characterization of El-Oued (Algeria) clay. *Neuroquantology*, 2022. **20**: p. 1048-1058.
- [3] Fitaroni, L.B., et al., Organically modified sepiolite: thermal treatment and chemical and morphological properties. *Applied Clay Science*, 2019. **179**: p. 105149.
- [4] Mecheri, R., et al., Modeling and optimizing the crystal violet dye adsorption on kaolinite mixed with cellulose waste red bean peels: insights into the kinetic, isothermal, thermodynamic, and mechanistic study. *Materials*, 2023. **16**(11): p. 4082.
- [5] Mouni, L., et al., Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 2018. **153**: p. 38-45.
- [6] Jawad, A.H. and A.S. Abdulhameed, Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surfaces and Interfaces*, 2020. **18**: p. 100422.
- [7] Haounati, R., et al., Elaboration and properties of a new SDS/CTAB@Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, 2021. **255**: p. 117335.

- [8] Vaia, R.A., R.K. Teukolsky, and E.P. Giannelis, Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chemistry of Materials*, 1994. **6**(7): p. 1017-1022.
- [9] Kozak, M. and L. Domka, Adsorption of the quaternary ammonium salts on montmorillonite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2004. **65**(2-3): p. 441-445.
- [10] El Haouti, R., et al., Cationic dyes adsorption by Na-Montmorillonite Nano Clay: Experimental study combined with a theoretical investigation using DFT-based descriptors and molecular dynamics simulations. *Journal of Molecular Liquids*, 2019. **290**: p. 111139.
- [11] Huang, Z., et al., Modified bentonite adsorption of organic pollutants of dye wastewater. *Materials Chemistry and Physics*, 2017. **202**: p. 266-276.
- [12] Elfeky, S.A., S.E. Mahmoud, and A.F. Youssef, Applications of CTAB modified magnetic nanoparticles for removal of chromium (VI) from contaminated water. *Journal of Advanced Research*, 2017. **8**(4): p. 435-443.
- [13] Wang, C.-C., et al., Effects of exchanged surfactant cations on the pore structure and adsorption characteristics of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004. **280**(1): p. 27-35.
- [14] Xu, S. and S.A. Boyd, Alternative Model for Cationic Surfactant Adsorption by Layer Silicates. *Environmental Science & Technology*, 1995. **29**(12): p. 3022-3028.
- [15] Praus, P., et al., Study of cetyltrimethylammonium and cetylpyridinium adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006. **304**(1): p. 29-36.

- [16] Zhu, L. and R. Zhu, Surface structure of CTMA+ modified bentonite and their sorptive characteristics towards organic compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008. **320**(1-3): p. 19-24.
- [17] Chen, C., et al., Sorption characteristics of nitrosodiphenylamine (NDPhA) and diphenylamine (DPhA) onto organo-bentonite from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 2014. **240**: p. 487-493.
- [18] Nandi, B.K., A. Goswami, and M.K. Purkait, Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Applied Clay Science*, 2009. **42**(3): p. 583-590.
- [19] Bagane, M. and S. Guiza, Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2000. **25**(8): p. 615-625.
- [20] Islam, M. and M. Mostafa, Adsorption kinetics, isotherms and thermodynamic studies of methyl blue in textile dye effluent on natural clay adsorbent. *Sustainable Water Resources Management*, 2022. **8**.
- [21] Lagergren, S., Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. 1898.
- [22] Liu, H., et al., Rapid synthesis of a silsesquioxane-based disulfide-linked polymer for selective removal of cationic dyes from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 2019. **359**: p. 436-445.
- [23] Benguella, B. and A. Yacouta-Nour, Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus. Chimie*, 2009. **12**(6-7): p. 762-771.
- [24] Bhakta, J. and Y. Munekage, Identification of potential soil adsorbent for the removal of hazardous metals from aqueous phase. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2013. **10**: p. 315-324.

- [25] Özcan, A.S. and A. Özcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface science*, 2004. **276**(1): p. 39-46.
- [26] Wang, L. and A. Wang, Adsorption properties of Congo Red from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 2008. **160**(1): p. 173-180.
- [27] Vimonses, V., et al., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical engineering journal*, 2009. **148**(2-3): p. 354-364.
- [28] Langmuir, I., The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 1918. **40**(9): p. 1361-1403.
- [29] Appel, J., Freundlich's adsorption isotherm. *Surface Science*, 1973. **39**(1): p. 237-244.
- [30] Johnson, R.D. and F.H. Arnold, The Temkin isotherm describes heterogeneous protein adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*, 1995. **1247**(2): p. 293-297.
- [31] Abdoul, H.J., et al., Efficient adsorption of bulky reactive dyes from water using sustainably-derived mesoporous carbons. *Environmental Research*, 2023. **221**: p. 115254.
- [32] Oussalah, A. and A. Boukerroui, Removal of cationic dye using alginate-organobentonite composite beads. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 2020. **5**(3): p. 55.
- [33] Priyantha, N., L. Lim, and M. Dahri, Dragon fruit skin as a potential biosorbent for the removal of methylene blue dye from aqueous solution. *International Food Research Journal*, 2015. **22**(5).

- [34] Bée, A., et al., Magnetic chitosan/clay beads: A magsorbent for the removal of cationic dye from water. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2017. **421**: p. 59-64.
- [35] Abukhadra, M.R., M.A. El-Meligy, and A.M. El-Sherbeeney, Evaluation and characterization of Egyptian ferruginous kaolinite as adsorbent and heterogeneous catalyst for effective removal of safranin-O cationic dye from water. *Arabian Journal of Geosciences*, 2020. **13**(4): p. 169.
- [36] Onu, C.E., et al., Comparative analysis of RSM, ANN and ANFIS and the mechanistic modeling in eriochrome black-T dye adsorption using modified clay. *South African Journal of Chemical Engineering*, 2021. **36**: p. 24-42.
- [37] Amrhar, O., H. Nassali, and M. Elyoubi, Adsorption of a cationic dye, methylene blue, onto moroccan illitic clay. *J. Mater. Environ. Sci*, 2015. **6**(11): p. 3054.
- [38] Abd Malek, N.N., et al., Fly ash modified magnetic chitosan-polyvinyl alcohol blend for reactive orange 16 dye removal: Adsorption parametric optimization. *International journal of biological macromolecules*, 2021. **189**: p. 464-476.
- [39] Chang, J., et al., Adsorption of methylene blue onto Fe₃O₄/activated montmorillonite nanocomposite. *Applied Clay Science*, 2016. **119**: p. 132-140.
- [40] Chopra, I. and S.B. Singh, Kinetics and equilibrium study for adsorptive removal of cationic dye using agricultural waste-raw and modified cob husk. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2022. **102**(18): p. 7062-7083.
- [41] Gaskova, O.L. and M.B. Bukaty, Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 2008. **33**(14-16): p. 1050-1055.

- [42] Abou Oualid, H., et al., Eco-efficient green seaweed *codium decorticum* biosorbent for textile dyes: Characterization, mechanism, recyclability, and RSM optimization. *ACS omega*, 2020. **5**(35): p. 22192-22207.
- [43] Ositadinma, I.C., N.J. Tagbo, and O.C. Elijah, Optimum process parameters for activated carbon production from rice husk for phenol adsorption. *Current Journal of Applied Science and Technology*, 2019. **36**(6): p. 1-11.
- [44] Lagergren, S., About the theory of so-called adsorption of solution substances. 1898.
- [45] Mohsen, M., et al., Synthesis and characterization of organic montmorillonite-polyvinyl alcohol-co-polyacrylic nanocomposite hydrogel for heavy metal uptake in water. *AIMS Materials Science*, 2017. **4**(5): p. 1122-1139.
- [46] Łebek, J. and W. WARDAS, Adsorption of some textile dyes on post-vanillin lignin during its precipitation. *Cellulose chemistry and technology*, 1996. **30**(3-4): p. 213-221.
- [47] Choi, Y.-S. and J.-H. Cho, Color removal from dye wastewater using vermiculite. *Environmental technology*, 1996. **17**(11): p. 1169-1180.
- [48] Ouachtak, H., et al., Mobility and retention of phenolic acids through a goethite-coated quartz sand column. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018. **546**: p. 9-19.
- [49] Largo, F., et al., Adsorptive removal of both cationic and anionic dyes by using sepiolite clay mineral as adsorbent: Experimental and molecular dynamic simulation studies. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. **318**: p. 114247.
- [50] Akhouairi, S., et al., Natural sawdust as adsorbent for the eriochrome black T dye removal from aqueous solution. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2019. **230**: p. 1-15.

- [51] Xue, A., et al., Effective NH₂-grafting on attapulgite surfaces for adsorption of reactive dyes. *Journal of hazardous materials*, 2011. **194**: p. 7-14.
- [52] Toor, M. and B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering Journal*, 2012. **187**: p. 79-88.
- [53] Chen, D., et al., Characterization of anion–cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange. *Chemical Engineering Journal*, 2011. **171**(3): p. 1150-1158.
- [54] Benguella, B. and B. Makhoukhi, Valorisation des argiles Algériennes: Application à l'adsorption des colorants textiles en solution. *Water Sciences and Environment Technologies*, 2023: p. 40.
- [55] Emmanuel Chinonye, O., A. Christian Oluchukwu, and O. Chijioke Elijah, Statistical analysis for orange G adsorption using kola nut shell activated carbon. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 2018. **6**(4): p. 605-619.
- [56] Raval, N.P., P.U. Shah, and N.K. Shah, Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo red from wastewater: a critical review. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016. **23**: p. 14810-14853.
- [57] Sneha Chawla a,b,d , Himani Uppal a,b,d , Mohit Yadav c , Nupur Bahadur c , Nahar Singh a Zinc peroxide nanomaterial as an adsorbent for removal of Congo red dye from waste water
- [58] Zenasni, M. , Meroufel, B. , Merlin, A. and George, B. Adsorption of Congo Red from Aqueous Solution Using CTAB-Kaolin from Bechar Algeria. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 2014.**4**, 332-341.

- [59] Fadimatou, N.M., Fotsing, P.N., Mandjewil, A. et al. Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) functionalization of sodium silicate from rice husks ash for Naphthol Green B and Congo Red adsorption. *emergent mater.* (2024).
- [60] TOR, A., & CENGELÖGLU, Y. Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 2006.138(2), 409–415.
- [61] Zhang, H. et al. Citric acid modified bentonite for Congo red adsorption. *Front. Mater.* 2019.6, 5.
- [62] Olusegun, S. J. & Mohallem, N. D. S. Comparative adsorption mechanism of doxycycline and Congo red using synthesised kaolinite supported CoFe_2O_4 nanoparticles. *Environ. Poll.* 2020.260, 114019.

Conclusion

Générale

Conclusion Générale

En général, cette étude a été menée pour évaluer l'efficacité des organo-nanoargiles, l'application d'IKaol modifiée avec CTAB, et utilisée comme adsorbant efficace pour l'élimination des colorants cationiques (BM) et anioniques (RC) des environnements aqueux. Trois composites ont été synthétisés avec succès comme adsorbants prometteurs pour l'adsorption des colorants polluants des plans d'eau afin de contribuer à la préservation des écosystèmes, et caractérisés par plusieurs techniques d'analyse pour confirmer leur structure chimique. En ce qui concerne les études comparatives et l'optimisation, l'influence des conditions et des paramètres sur le processus d'adsorption a été estimée grâce à la modélisation BBD-RSM. Cette recherche a également atteint les objectifs souhaités, qui sont les suivants :

- ❖ L'objectif 1 consistait à synthétiser des organo-nanargiles à partir de l'agent tensioactif CTAB à trois ratios de mélange différents, soit 0%, 25 % et 50 %, afin d'améliorer la surface des adsorbants. Les composites obtenus sont les suivants : IKaol, IKaol/CTAB-25 et IKaol/CTAB-50.
- ❖ L'objectif 2 consistait à caractériser les composites mentionnés précédemment à l'aide de plusieurs techniques d'analyse telles que la microscopie électronique à balayage avec microanalyse par dispersion d'énergie (SEM/EDX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (XRD), la méthode BET, ainsi que des analyses de titration potentiométrique du pH pour confirmer les propriétés physiques et la structure chimique. Dans ce contexte, les résultats obtenus ont démontré que le IKaol a montré la plus grande efficacité d'élimination du colorant cationique BM (86.24%) et que le IKaol/CTAB-25 a montré la plus grande efficacité d'élimination du colorant anionique RC (97.57 %).
- ❖ L'objectif 3 consistait à appliquer les modèles d'isotherme d'adsorption et cinétiques pour étudier le comportement du processus d'adsorption. Il est possible de déduire, à partir des valeurs trouvées, que tous les adsorbants suivent le modèle d'isotherme de Langmuir avec le colorant BM et le modèle d'isotherme de Freundlich avec le colorant

Conclusion Générale

RC, étant donné qu'ils correspondent davantage à cette étude et que la proximité de la valeur de R^2 à 1. La capacité d'adsorption maximale du colorant cationique BM par la kaolinite a été de 114,94 mg/g, tandis que l'efficacité d'élimination du colorant RC par la IKaol/CTAB25 a atteint 416,67 mg/g. Dans ce contexte, une étude cinétique d'adsorption a été menée pour cette recherche, en utilisant la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre. Ceci est dû à la proximité entre du q_e expérimental et celle du q_e calculée.

Recommandations futures

Sur la base des résultats de cette étude, les recommandations suivantes doivent être mises en œuvre pour tout travail futur en tant que continuation :

- La méthodologie de surface de réponse est considérée comme très importante pour optimiser les facteurs du processus d'adsorption.
- L'agent tensioactif CTAB utilisé dans l'étude actuelle peut être remplacé par des modifiants issus d'un système conjugué.
- Tester la combinaison de l'adsorption avec d'autres procédés de traitement pour améliorer l'efficacité du traitement des eaux riches en colorants comme le BM et le RC.
- Utiliser les composites obtenus pour adsorber les métaux lourds dans le traitement des eaux usées.