REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

BRIXI Houria Rania
BELKHERROUBI Yasmine

Sur le thème

Synthèse de bio-composite montmorillonite-cellulose pour le traitement des eaux usées

---

Soutenu le 23 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Président	Pr Choukchou-Braham Abderrahim	Professeur	Université de Tlemcen
Encadrante	Mme Khaldi Khadîdja	MRA	CRAPC
Examinatrice	Mme Azzi Hadjer	MCA	Université d'Ain Témouchent

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

DÉDICACES

À mes chers parents, aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que vous méritez pour tous les sacrifices que vous n'avez cessé de me donner, pour mon instruction et mon bien-être. Je vous dédie ce travail en témoignage de mon profond amour, respect et ma reconnaissance.
Puisse Dieu le tout-puissant, vous préserve et vous accorde santé, longue vie et bonheur.

À mes frères Sid-Ahmed, Akram, Younes. En témoignage de mon affection fraternelle, de ma profonde tendresse et reconnaissance, je vous souhaite une vie pleine de bonheur, de succès et que Dieu le tout-puissant vous protège et vous garde.

À ma très chère sœur Nezha, son mari Karam et mon neveu Malik et ma nièce Lillya. Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement l'amour et l'affection que je porte pour vous. Que Dieu le tout-puissant vous protège et vous garde.

À ma très chère sœur Sihem, son mari amine et mon neveu Selim. En signe de l'affection et du grand amour que je vous porte, les mots sont insuffisants pour exprimer ma profonde estime. Que Dieu le tout-puissant vous protège et vous garde.

À mon binôme Yasmine, pour sa patience, sa sympathie et sa compréhension tout au long de ce mémoire, je vous souhaite une vie pleine de bonheur.

À mes proches amies Hadjer, Amani et Mouad, je vous souhaite une vie pleine de bonheur et beaucoup de réussite. Que Dieu le tout-puissant vous protège et vous garde.

À mes amies, Hanaa, Soumia, Selma, Noor, Meriem, Safaa, Manel et Sara. En souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité.

Rania

A mon très cher père

Toute l'encre du monde ne pourrait suffire pour exprimer mes sentiments envers un être très cher. Vous avez toujours été mon école de patience, de confiance et surtout d'espoir et d'amour. Vous êtes et vous resterez pour moi ma référence, la lumière qui illumine mon chemin. J'implore Dieu, tout puissant, de vous accorder une bonne santé, une longue vie et beaucoup de bonheur.

A ma très chère mère

Aucune dédicace très chère maman, ne pourrait exprimer la profondeur des sentiments que j'éprouve pour vous, vos sacrifices innombrables. Vous m'avez aidée et soutenu pendant de nombreuses années avec à chaque fois une attention renouvelée. Puisse Dieu, tout puissant vous combler de santé, de bonheur et vous procurer une longue vie.

A mon frère Sofiane

Je ne pourrais jamais imaginer la vie sans toi, vous comptez énormément pour moi, je n'oublierais jamais ton encouragements et ton soutien le long de mes études, je te souhaite beaucoup de succès, de prospérité et une vie pleine de joie et de bonheur.

A mes chères amies Rania et Meriem

En souvenir des moments heureux passés ensemble, avec mes vœux sincères de réussite, bonheur, santé et de prospérité

Yasmine

REMERCÎEMENTS

Tout d'abord, on remercie le bon Dieu de m'avoir donné le courage, la foi et la sagesse d'accomplir ce modeste travail.

On remercie Mr CHOUKCHOU-BRAHAM Noureddine professeur à l'UABT et directeur de labo LCSCO pour nous avoir accueillis dans son laboratoire de recherche

On remercie sincèrement Mme Khaldi Khadîdja pour son encadrement, son temps, sa gentillesse et son grand cœur

On remercie nos chers professeurs du master "chimie appliquée " pour leurs grand effort durant cette formation et à Mme Bedrane Sumeya professeur à l'UABT spécialement pour avoir été notre responsable de la formation, pour sa compréhension, sa gentillesse et ses conseils précieux

On adresse nos plus sincères remerciements à Mr Choukchou-braham Abdrrahim professeur à l'Université de Tlemcen, qui nous a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury

On remercie vivement l'examinatrice de ce mémoire Mme Azzi hadjer pour avoir accepté de faire partie de ce jury

Enfin, on tire chapeau à tous les membres du laboratoire LCSCO pour leur simplicité, et leurs encouragements et leur soutien et à tous ceux qui ont participé à la réalisation de ce travail d'une manière directe ou indirecte.

TABLE DES MATIERES

Introduction Générale..... *1*

CHAPITRE I : Synthèse Bibliographique.....*4*
I. Introduction :.....*4*
II. L'adsorption :.....*4*
- Définition *4*
- Physisorption 4
- Chimisorption.....4

II.1 Isotherme d'adsorption de Langmuir.....*5*
II.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich.....6
II.3 Isotherme de Temkin.....6
II.4 La cinétique d'adsorption.....*7*
- Equation Lagegren de premier ordre.....*7*
- Equation de pseudo seconde ordre.....*7*

II.5 Adsorption thermodynamique.....*7*
III. Généralités sur les adsorbants :.....*8*
III.1 La cellulose.....*8*
- Structure.....8
- Les propriétés physicochimiques.....*8*
- Utilisations de la cellulose comme adsorbant.....*9*

III.2 Les argiles.....*9*
- Couche tétraédrique [SiO_4].....10
- Couche octaédrique ([$AlO_3(OH)_3$].....10

1. La montmorillonite :..... 11
- Structure cristalline.....11
- Propriétés physicochimiques 12
  - Capacité d'échange cationique (CEC).....12
  - La surface spécifique 12
- Modification de la montmorillonite avec la cellulose dans des applications différentes 12
- Utilisations des argiles modifiées avec le biopolymère cellulose comme adsorbant pour le traitement des eaux usées 13

CHAPITRE II: Matériels et Méthodes 15
Introduction.....15
I. Matériels 15
I.1 Produits chimiques.....15
II Méthodes 15
II.1 Préparation des adsorbants.....15
- Préparation de K10-α cellulose.....15
  - K10-Cel_2.....15
  - K10-Cel_1.....16
- La modification de K10-α cellulose par l'APTES.....16
- La modification de K10-Cel-NH avec l'EDTA.....16
- La modification de K10-Cel-NH avec Salicaldéhyde 16
- La modification de K10 par l'APTES.....16

- La préparation de K10-NH-Cel……..17
- La préparation de la bentonite-α cellulose ……17

II.2 Les colorants étudiés ……17

II.3 Test d'adsorption ……..……17

- Protocol expérimental de l'adsorption ……17
- L'influence de la concentration sur l'adsorption de bleu de méthylène par la bentonite ……18
- Détermination de la courbe d'étalonnage……...….18
- Détermination du PH_{pzc} (PH au point de charge zéro) de la bentonite brute…….....19

II.4 Techniques de caractérisations des matériaux adsorbants……...……20

- Spectrophotométrie d'adsorption UV-visible ……20
- Spectrométrie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)…….....20
- Diffraction des rayons X (DRX)……..21
- Adsorption-désorption de l'azote ……..22

CHAPITRE III: *Résultats et discussions*……..….24

I. Introduction……...……25

II. Caractérisation des matériaux ……...……..25

- Analyse par spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR)…….....25
- Analyse par diffraction des rayons X……...…27
- Adsorption-désorption de l'azote……...…….30

III. Teste d'adsorption des différents adsorbants……...…….31

1. Teste d'adsorption des différents paramètres……..…….36
2. Effet de la concentration forte sur la bentonite brute……..…….36
3. Effet de la concentration faible sur la bentonite ……..……36
4. Modélisation des isothermes d'adsorption ……..……38

Conclusion Générale ……..40

Références bibliographique……...41

Liste des figures

FIGURE N°	TITRE DE LA FIGURE	PAGE
I-1	*Structure de la molécule de cellulose*	8
I-2	*Représentation schématique de la couche tétraédrique*	10
I-3	*Représentation schématique de la couche octaédrique*	10
I-4	Structure cristalline de la montmorillonite	11
II-1	Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	19
II-2	Représentation du pH_{pzc} de la bentonite	19
II-3	Spectrophotomètre infrarouge FT-IR	21
II-4	Appareil DRX rigaku Mini Flex 600	21
II-5	Appareil adsorption-désorption de N_2	23
III-1	Spectre FT-IR de K10 et K10 modifiées	25
III-2	Spectre FT-IR de K10 ; K10-NH et K10-Cel	26
III-3	Spectre FI-IR :a) bentonite brute et le composite Bt-Cel,b) α-cellulose	27
III-4	DRX de a) K10 ; K10-Cel ; K10-Cel-NH ; K10-Cel-NH-EDTA et K10-Cel-NH-SC ;b) α-cellulose	27
III-5	Diagrammes DRX de K10 ; K10-NHet K10-NH-Cel	28
III-6	Spectre de bentonite avant et après modification	29
III-7	Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 des échantillons argileux modifiés avec la cellulose	30
III-8	Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 des différents matériaux argileux fonctionnalisés	31
III-9	La cinétique d'adsorption des trois colorants par les 10 adsorbants rendement en fonction du temps	34
III-10	Effet de masse et concentration sur la K10	36
III-11	Cinétique d'adsorption de BM sur la Bt :A) en fonction de rendement et B) en fonction de la quantité adsorbée m=**0,2g**	37
III-12	Cinétique d'adsorption de BM sur la Bt en fonction de rendement et la quantité adsorbée à faible concentration m=**0,05g**	38
III-13	Diagrammes d'isothermes obtenus par la bentonite brute	39

Liste des tableaux

I-1	La différence entre les deux types d'adsorption	5
I-2	Modification de la cellulose avec des molécules organique	9
I-3	Classification des minéraux argileux	11
I-4	Traitement de l'eau à partir de différents contaminants organiques et inorganiques sur des adsorbants argile-polymère	12
II-1	Les produits chimiques utilisés	13
II-2	Les propriétés physico-chimiques des colorants étudiées	15
II-3	Résultats de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène	17
III-1	Résultats des différentes distances inter-foliaires de K10 et les adsorbants synthétisés	18
III-2	Les phases minérales	28
III-3	Les propriétés texturales des matériaux argileux	29
III-4	Les rendements finaux d'adsorption en pourcentage	31
III-5	Les différents paramètres utilisés dans l'étude de la K10 dans le BM	36
III-6	Les capacités d'adsorption des fortes concentrations	37
III-7	Les capacités d'adsorption des faibles concentrations	38
III-8	Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du BM sur la bentonite	39

LISTE DES ABREVIATIONS

MMT : Montmorillonite

APTES/NH : (3-aminopropyl) triethoxysilane

EDTA : Acide éthylènediamine-tétracétique

NHS : N-Hydroxysuccinimide

EDC : N-(3-Dimethylaminopro pyl)- N′- ethylcarbodiimide hydrochloride

CMCCOS : Carboxyméthyle cellulose et oligosaccharide de chiton

4,4-DDT : Pesticide

CMCNF : Carboxyméthyle cellulose nano fibre

CMC : Carboxyméthylcellulose

BC : Cellulose bactérienne

CMC-g-P(AAm) : Poly (acrylamide) greffé à base de carboxyméthylcellulose

MMT-CA-NFM : Nanofibres d'acétate de cellulose imprégnées de montmorillonite

OMMT : Organomontmorillonite

EXB-CF : Feuilles de bentonite exfoliée mélangées avec des fibres de nano-cellulose

BM : Bleu de méthylène

MO : Méthyle orange

RC: Rouge Congo

SC: Salicaldéhyde

Bt : Bentonite

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

La ressource en eau est une véritable richesse, à la fois précieuse, fragile et limitée, utiliser l'eau, c'est accepter de la polluer. En effet, toute activité, quel que soit domestique, industrielle ou agricole, engendre des rejets polluants indésirables, plus ou moins toxiques.

Les effluents organiques colorés rejetés dans l'environnement provoquent une grave pollution de l'eau et du sol ainsi que des problèmes de santé. Les colorants sont généralement non biodégradables et stables sous la lumière, à la chaleur et aux agents oxydants. L'eau doit donc être traitée afin de minimiser son impact sur le milieu naturel.

Le procédé d'adsorption est considéré comme l'une des techniques de traitement les plus efficaces pour éliminer les composés organiques et les ions métalliques qui pollue l'eau. De nombreuses recherches sont en cours sur le développement de nouveaux adsorbants à faible coût, stables, respectueux de l'environnement et efficaces. Parmi ces adsorbants, les argiles, spécialement la montmorillonite (Mt), sont l'un des meilleurs candidats, elles sont non toxiques et bon marché. De plus, elle ont une grande capacité d'échange cationique, un bon pouvoir gonflant et la possibilité de la fixation de plusieurs groupes fonctionnels à la surface[1, 2]. Cependant, ces propriétés peuvent être améliorées par plusieurs procédés de modification de surface ou par la formation de composites avec d'autres matériaux[3].

En raison de ces propriété uniques, sa forte interaction moléculaire et de son adsorption sur les plaquettes d'argile, le biopolymère cellulose représente un bon candidat pour la synthèse des adsorbants efficaces.

Dans ce travail, nous avons fixé comme objectif de synthétiser des adsorbants à base de montmorillonite K10/cellulose modifiées avec des molécules organiques qui sont des adsorbants pas chère et naturels. Ensuite d'étudier leurs efficacités dans l'adsorption de trois colorants à savoir : bleu de méthylène, méthyle orange et le rouge Congo.

Ce présent travail est composé de trois chapitres : la synthèse bibliographique, la présentation des matériels et les méthodes utilisés, les résultats obtenus et les interprétations.

- **Chpitre1 : Synthèse bibliographique :**

Dans un premier lieu, nous présenterons un aperçu bibliographique sur les phénomènes de l'adsorption, ses différents types, les isothermes ainsi sur la modélisation cinétique et thermodynamique de ce processus. Ensuite une présentation sur la structure, propriétés physico-chimiques de la cellulose et son utilisation comme adsorbant dans les différents domaines. Finalement une description de l'argile montmorillonite, ses propriétés physico-chimiques et les différents types d'argiles modifiées avec cellulose.

- **Chapitre 2** : **Matériels et méthodes :**

Un deuxième chapitre, présente les matériels et les méthodes d'analyses utilisées durant la procédure expérimentale de l'adsorption des trois colorants par les différents adsorbants synthétisés et avec la bentonite.

- **Chapitre 3 : résultats et discussions.**

Ce chapitre est consacré à la partie résultats et discussions. L'efficacité d'adsorption des colorants et la caractérisation des adsorbants préparés (FTIR, DRX), ainsi que les résultats de la cinétique, des isothermes sont regroupés dans ce chapitre.

CHAPITRE I
SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction :

L'eau propre est un facteur essentiel dans notre monde et joue un rôle vital dans tous les aspects de la vie et du développement durable. Une grande partie de la population mondiale à peu d'accès à l'eau potable. Les principaux facteurs contribuant à cette pénurie sont les suivants : les sécheresses, la déforestation (les feux de forêt), la croissance rapide démographique, l'industrialisation et la mauvaise gestion de l'approvisionnement en eau qui causent une grave pollution environnementale[4]. Cette pollution est due aux nombreuses activités industrielles qui continuent à produire divers types de déchets[5], engendrent de graves problèmes pour la vie aquatique et humaine même à faible concentrations[6].

L'eau peut être polluée à la fois par des contaminants classiques (ex. métaux lourds, colorants, etc.) et par des contaminants récents (produits pharmaceutiques et produits de soins personnels, par exemple)[7]. Les eaux usées contenant des colorants sont produites par plusieurs industries comme le textile, le papier et des plastiques, le cuir, l'agroalimentaire et les produits pharmaceutiques[8]. De même la pollution par les métaux lourds peut être décrite comme la contamination de l'environnement par des métaux ayant une masse atomique relativement élevée. Tels que le cuivre, le cadmium, le manganèse, le plomb, le cobalt, le fer, le nickel et le zinc qui sont généralement émis lors de leur utilisation et de leur traitement[5].

Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux contaminées et les eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel. Plusieurs technologies de traitement biologiques, physiques ou chimiques sont disponibles pour des eaux usées, y compris l'oxydation et la réduction chimique, la séparation par membrane, l'extraction liquide, l'échange d'ions, l'adsorption, l'électrolyse, la coagulation et l'électrodialyse[7]. Parmi ces techniques, l'adsorption parait être simple, très efficace et la moins coûteuses, à cause de la simplicité de sa conception et de son fonctionnement, elle est largement acceptée comme une méthode pour la réduction d'une gamme large de polluants minéraux et organiques[4].

II. Adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface, en effet toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques remplies. Cette surface a donc tendances à combler ce manque en captant les atomes et les molécules passant à proximité[9].

L'adsorption implique des phénomènes de diffusion et d'interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle sera favorisée sur des matériaux ayant d'importante surface spécifique et une forte densité de groupements fonctionnels en surface.

On distingue deux grands types de processus d'adsorption caractérisés par les forces des liaisons mises en jeu entre l'adsorbant (solide) et l'adsorbat (liquide, gaz) :l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption)[10].

- ***Physisorption*** :

Est un phénomène réversible et rapide qui conserve l'identité aux molécules adsorbées et qui résulte de l'existence d'un échange des forces d'interaction intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "VAN DER-WAALS"[11]. Ces interactions peuvent être liées aux sites actifs de la surface du matériau ainsi il y a possibilité de formation de multicouche[12].

L'adsorption physique se caractérise par de faibles chaleurs d'adsorption, elle se déroule sans modification de la structure moléculaire.

Le processus est souvent réversible grâce à une augmentation de température ou à une diminution de pression.

- ***Chimisorption*** :

Est un phénomène moins réversible et même parfois irréversible qui conduit à la rupture de liaisons chimiques, c'est-à-dire les liaisons mises en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant sont des liaisons fortes engendrées par une ou plusieurs réactions chimiques[12].

L'énergie de la liaison au cours d'un processus de chimisorption est plus conséquente que celle au cours d'un processus physisorption.

Tableau I-1 : la différence entre les deux types d'adsorption[11]:

Propriété	***Physisorption***	***Chimisorption***
Liaisons	Van der Waals	Liaison chimique
Sélectivité	Non sélective (2 molécules différents)	Sélective (adsorption spécifique)
Energie	Faible	Fortes
Vitesse	Vitesse non activée Adsorption en monocouche et multicouche	Vitesse Activées Adsorption en monocouche
L'énergie d'adsorption	**5** à **10** Kcal/mole	**20** à **100** Kcal/mole
La cinétique	Très rapide	Lente
Température de processus	Inferieure a la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée

II.1 Isotherme d'adsorption du Langmuir :

Cette isotherme décrit la formation d'une monocouche des molécules adsorbées sur l'adsorbant, dans une surface homogène uniforme avec un nombre fini de site d'adsorption[13].

Donc cette hypothèse suppose : une couverture monocouche, les surfaces adsorbants sont uniformes, les molécules adsorbées n'interagissent pas et un mécanisme de réaction de seconde ordre[4].

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante[14]:

$$Q_e = \frac{Q_m . k_l}{1 + K_l . C_e} \quad \textbf{I-1}$$

Avec

- ✓ Q_e quantité adsorbée à l'équilibre ($mg.g^{-1}$)
- ✓ Q_m : Capacité maximale d'adsorption ($mg.g^{-1}$)
- ✓ K_l : Constante de Langmuir ($l.mg^{-1}$)
- ✓ C_e : Concentration du soluté en solution à l'équilibre ($mg.l^{-1}$)

La forme linéaire obtenue par le développement de l'équation :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m . K_l} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \textbf{I-2}$$

Les principales caractéristiques de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes d'une constante appelée facteur de séparation ou sans dimension (R_l) [11] :

$$R_L = \frac{1}{1+K_l.C_0} \qquad \text{I-3}$$

Avec :

- ✓ C_0 la concentration initiale (mg/l)
- ✓ R_L=0 : il est réversible
- ✓ $0 < R_L < 1$: favorable
- ✓ R_L=1 : linéaire
- ✓ R_L>1 : Non favorable

La forme peut être utilisée pour savoir si le système de sorption est favorable ou pas.

II.2 Isotherme d'adsorption de Freundlich :

L'isotherme de Freundlich représente une adsorption physique non idéale (représente aussi bien la physisorption que la chimisorption sûre de nombreux solides).Cette isotherme peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz, mais elle a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution[11].

L'équation de Freundlich est représentée par[4]:

$$Q_e = k_f . C_e^{\frac{1}{n}} \qquad \text{I-4}$$

Avec :

- ✓ Q_e quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1})
- ✓ K_f : Capacité de l'adsorbant (mg.g^{-1})
- ✓ C_e : Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption (mg.L^{-1})
- ✓ $\frac{1}{n}$: Facteur de mesure de la capacité d'adsorption.
- ✓ $0<\frac{1}{n}<1$ indique que le processus d'adsorption est favorable.

L'équation est une relation empirique entre les quantités de soluté adsorbé par unité de poids et les quantités du soluté restant non adsorbé à l'équilibre, ça forme linéaire est:

$$Log Q_e = log K_f + \frac{1}{n} log\, C_e \qquad \text{I-5}$$

On trace log Q_e en fonction de log C_e on obtient une droite de pente ($\frac{1}{n}$) et d'ordonnée à l' origine log K_f, d'où on tire les constantes de Freundlich k_f et n. Les données obtenues peuvent être utilisées pour déterminer la nature de la surface d'adsorption pour chaque modèle.

II.3 isotherme d'adsorption de Temkin :

Le modèle de Temkin suppose que la variation linéaire de la chaleur d'adsorption avec le degré de recouvrement résultant par les interactions adsorbat-adsorbant[15].l'équation de Temkin et présentée par :

$$Q_{e=} RT b_t Ln(K_t C_e) \qquad \text{I-6}$$

- ✓ Qe : Quantité adsorbée par unité de poids à l'équilibre (mg/g)
- ✓ K_t : Constante de Temkin (L/mg)
- ✓ b_t : Constante liée à la variation de la chaleur d'adsorption
- ✓ Ce : la concentration à l'équilibre (mg/L)

- ✓ $\boldsymbol{R}, \boldsymbol{T}$: sont respectivement : Constante de gaz parfait (R=8,314 J/mol K) et la température (K).

II.4 La cinétique d'adsorption :

- **Equation Lagergren de premier ordre :**

Dans ce modèle l'adsorption est réversible, la vitesse d'occupation des sites d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites inoccupés c'est-à-dire la vitesse d'adsorption au temps t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre $q_e$et la quantité q_t adsorbée [11].

L'expression de ce modèle est généralement exprimée comme suit :

$$\frac{dq}{dt} = \boldsymbol{K_1}(\boldsymbol{q_e} - \boldsymbol{q_t}) \quad \textbf{I-7}$$

- ✓ k_1 Constante de vitesse du pseudo premier ordre (min^{-1}).
- ✓ q_e: Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) à la saturation de monocouche.
- ✓ q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse de l'adsorbant à l'instant t.

Après intégration l'équation devient :

$$\boldsymbol{Ln\ (q_e - q_t) = ln\ q_e - k_1\ .\ t} \quad \textbf{I-8}$$

Ou bien : $$\boldsymbol{\log\ (q_e - q_t) = logqe - \frac{k_1}{2{,}303}.t} \quad \textbf{I-9}$$

- **Equation de pseudo seconde ordre :**

Ce modèle est basé sur l'étape de limitation de la vitesse d'adsorption sur la phase solide qui nécessite une chimisorption[12], il permet de caractériser la cinétique d'adsorption.

Ce modèle est exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = \boldsymbol{k_2}(\boldsymbol{q_e} - \boldsymbol{q_t})^2 \quad \textbf{I-10}$$

Par intégration :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 {q_e}^2} + \frac{1}{q_e}\boldsymbol{t} \quad \textbf{I-11}$$

- ✓ K_2 : La constante de vitesse du seconde ordre [mg/ (g.min)] [11].

II.5 Adsorption thermodynamique :

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un dégagement de chaleur, l'adsorption se produit à la diminution de l'enthalpie libre du système.

Les paramètres thermodynamiques de la réaction d'adsorption à l'équilibre sont :

- ΔGº : enthalpie libre standard
- ΔHº : enthalpie standard
- ΔSº : entropie standard

Ces paramètres sont exprimés par les équations suivantes[14]:

A l'équilibre : $$\boldsymbol{\Delta G^o = -RT\ Ln k_d} \quad \textbf{I-12}$$

Et : $$\boldsymbol{\Delta G^o = \Delta H^o - T\Delta S^o} \quad \textbf{I-13}$$

Donc : $$ln\ k_d = -\frac{\Delta H^0}{R} * \frac{1}{t} + \frac{\Delta s^0}{R} \qquad \textbf{I-14}$$

III. Généralités sur les adsorbants :

Le défi principal dans le processus d'adsorption est de synthétiser un adsorbant de haute performance avec un taux d'adsorption important, une sélectivité élevée, une cinétique d'adsorption rapide et la possibilité de le recycler.

Les adsorbants sont classés en trois types, notamment les adsorbants organiques, inorganiques et composites, divers matériaux sont utilisés comme adsorbants (charbon actif, argile, silice, les résines polymères…)[16].

L'adsorption sur le charbon actif a été considérée comme l'un des meilleurs traitements alternatifs pour le traitement de l'eau et des eaux usées en raison de son efficacité d'élimination élevée[7], par contre son utilisation est limité dans les pays pauvre ou en développement, le charbon actif reste un matériau coûteux car plus la qualité du charbon actif est élevée, plus le coût est élevé. Cela a conduit à la recherche de substituts moins chers[6].

Parmi les adsorbants inorganiques utilisés pour le traitement des eaux usées, les argiles ce sont des matériaux naturels, non couteux, disponibles, non toxiques et elles ont une porosité élevée et une grande capacité d'échange de cations et aussi de la présence de plusieurs types de sites actifs à leur surface. De plus, la modification des argiles par des polymères peut améliorer sa capacité d'adsorption. Le processus de prétraitement de l'argile améliore le volume des pores, la surface et la quantité de sites acides de surface. De cette manière, les matériaux argileux peuvent devenir plus organophiles et hydrophobes, améliorant également la capacité d'adsorption des substances organiques non ioniques après traitement ou modification.

D'autre part la cellulose est également l'un des adsorbants efficaces et économiques à base des produits naturels avec de bonnes propriétés de manipulation en raison de leurs propriétés renouvelables et biodégradables.

III.1 Cellulose :

La cellulose est le composé organique le plus courant, il s'agit de l'un des polymères les plus naturels et l'une des matières les plus renouvelables de la planète. Il peut être obtenu de plusieurs sources plantes, animaux, champignons, bactéries, algues. Il est principalement composé par les parois cellulaires des plantes. La cellulose est une matière première qui a été utiliser par l'humanité dans des diverses applications sous forme de bois intact (contient environ **40** à **55 %** de cellulose) et de fibres textiles telles que le coton (**85** à **95 %**) ou le lin ou sous forme de carton, en tant que matériaux de construction. En revanche, il s'agit d'une matière de départ polyvalent pour les réactions chimiques, destinée à la fabrication de fils et de films artificiels à base de cellulose[4, 17].

- **Structure :**

La cellulose est un polymère d'une structure moléculaire $(C_6H_{10}O_5)_n$, il s'agit d'une chaîne linéaire composée de D-Glucopyranose lié par des unités de β-(1,4) glucose, chaque cycle de la molécule de glucose présente trois groupes hydroxyle actifs sur les atomes C-2, C-3 et C-6[4] dans une unité répétitive de la molécule de cellulose, il y a des groupes méthyle (1) et hydroxyle (2) comme groupes fonctionnels (figure **I-1**)[18].

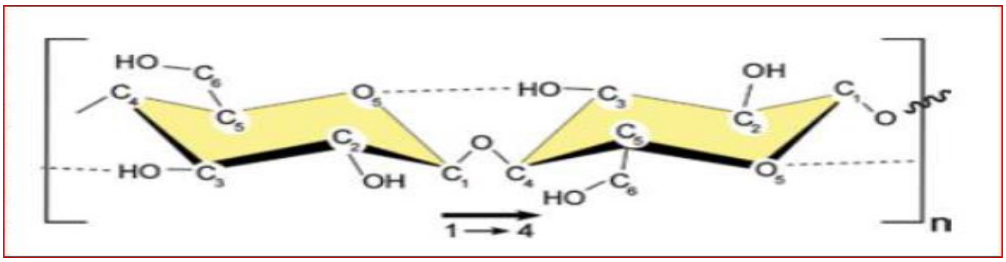


Figure **I-1 :** structure chimique de la cellulose.

- **Les propriétés physicochimiques :**

La cellulose possède des régions cristallines et des régions amorphes. Le taux de cristallinité de la cellulose est de **40** à **50%** pour le bois, **60%** pour le coton et supérieur à **70%** pour certaines algues marines, elle possède certaines propriétés souhaitées telles que la biodégradable la chiralité et la disponibilité d'un nombre élevé de groupes hydroxyle qui contient aussi environ **1 500** unités de β-glucose et ces unités sont maintenues ensemble par des liaisons hydrogènes intermoléculaires, ses propriétés font de la cellulose un matériau adsorbant idéal [4].

- **Utilisation de la cellulose comme adsorbant** :

La modification de la cellulose par des molécules organiques peuvent augmenter son pouvoir d'adsorption. Plusieurs analyses de la littérature fait apparaître un nombre d'études sur ces modifications comme présente dans le tableau **I-2**. Les études menées sur les matériaux de cellulose modifiés avec les molécules (3-Aminopropyl) triethoxysilane (APTES) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ont montré une grande efficacité dans l'absorption de la matière organique et des ions métalliques.

Tableau I-2 : modification de la cellulose avec des molécules organiques :

Adsorbants	Agent modificateur	Adsorbat polluant	Capacité d'adsorption (mg/g)	PH	Référence
Cellulose	APTES	Colorant RB-21	30	2	[19]
Cellulose	APTES	Eosine Amitriptyline	61,0 92,28	5 7	[18]
Cellulose bactérienne	APTES-EDTA	Sr^{2+}	44,86	6	[20]
Sciure de bois	Un greffage de fonction amine et sulfonique	4,4-DDT	200,1	6,5	[21]
Cellulose	Acide citrique	Pb^{2+} Cu^{2+}	205,42 56,04	5	[22]
Cellulose	Acide folique	Cu^{2+},Hg^{2+} ,Cd^{2+} ,Pb^{2+}	47,5	7	[23]
Cellulose	β-cyclo dextrine	Bisphénol A Bisphénol S Bisphénol F	50,37 48,52 47,25	7	[24]
Cellulose	EDTA Acide fumarique Acide maléique	Phénol 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D)	39,6 42,6	5 10	[25]
CMCCOS	EDTA	Pb^{2+}	432,34	5	[26]

CMCNF	PEI EDTA	Cu^{2+}	380,03 616,48	6	[20]

III.2 Argiles :

L'argile est une matière première qui a toujours servi à toutes sortes d'activités humaines, elle est souvent utilisée dans de nombreux domaines tel que : l'industrie pétrolière, la dépollution des eaux usées, la catalyse, la céramique…etc.

Le mot argile provient du mot grec «Argos » ou le latin «argilo» qui veut dire blanc [14]. En revanche, les argiles sont généralement des minéraux qui se caractérisent par ces propriétés physico-chimiques : leur forme dont la dimension des particules est inférieure à 2 micromètres[12] et leur grande surface, allant jusqu'à **1000** m^2/g[27], leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement et leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

Les minéraux argileux sont constitués de fines feuilles (phyllo-silicates) et présentent une structure lamellaire, ces feuillets sont bidimensionnels disposées en couches[11].

- **Couche tétraédrique [SiO_4] :**

La couche tétraédrique est formée d'un atome central T (Si^{4+}, Fe^{3+}, Al^{3+}) coordonné à 4 atomes d'oxygènes appelés oxygènes basals et l'autre apical. L'association de ses tétraèdres engendre une lacune hexagonale(27). L'espace basale de la couche tétraédrique est considéré être environ 3,4 Å (figure **I -2**) :

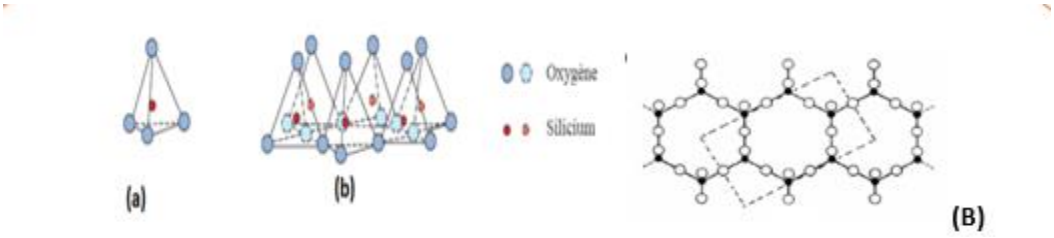


***Figure I-2**: Représentation schématique de la couche tétraédrique [11]*

(a) : site tétraédrique isolé

(b) : regroupement de plusieurs sites tétraédriques

(B) : projection d'un assemblement de sites tétraédriques faisant ressortir la maille hexagonale

- **Couche octaédrique ($[AlO_3(OH)_3]$):**

La couche octaédrique est constituée au centre par un métal d'un cation M (Al^{3+}, Fe^{3+} ,Fe^{2+}, Mg^{2+}) entouré de 6 ligands (O,OH). La couche octaédrique est considérée être moins épaisse que la couche tétraédrique (figure **I -3**) :

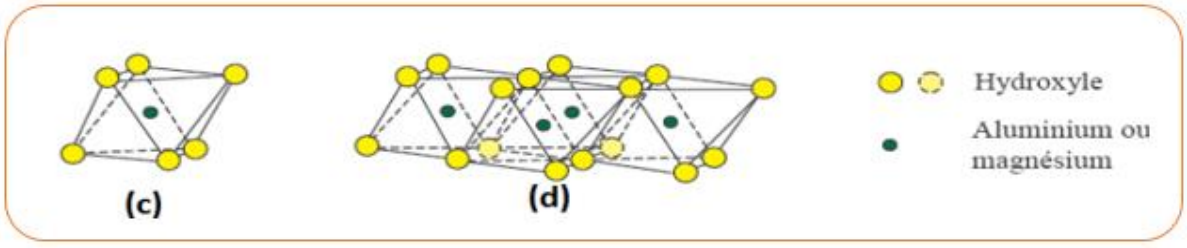


***Figure I-3**: Représentation schématique de la couche octaédrique [14]*

c) : octaèdre isolé **(d)** : couche octaédrique

Les argiles sont classées en plusieurs types tels que la montmorillonite, la kaolinite, la pyrophyllite, le chlorite et la bentonite selon leur morphologie et leur composition chimique[28] . Le tableau **I-3** regroupe les structures et les formules d'un ensemble des minéraux argileux.

Tableau I-3 : Classification des minéraux argileux [29] :

Classes	Structures	Formules
kaolinite et serpentine	Phyllo-silicates à deux feuilles	kaolinite l$Al_4\ [Si_4O_{10}](OH)_8$ serpentine $Mg_6[Si_4O_{10}]\ (OH)_8$
Micas	Phyllo-silicates à trois feuilles	$Al_4[(Si_{>6}\ Al_{<2}\ )O_{20}]\ (OH)_4$. nH2O
Vermiculite	à forte expansion phyllo-silicates à trois feuillets	$(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_6[(Si > Al)_8O_{20}](OH)_4$.nH2O
Smectite	Phyllo-silicates à trois feuilles à forte expansion	Montmorillonite: M^+_{x+y} (Al, Fe^{3+}) $_{4-y}$ (Fe^{2+}, Mg) $_y$ [$Si_8 - {}_xAl_xO_{20}$] ·(OH) $_4$ ·nH_2O, beidellite: $M^+{}_xAl_4$ [$Si_8 - {}_xAl_xO_{20}$] (OH) $_4$ .nH_2O, nontronite: $M^+{}_xFe3^+$ [$Si_8 - {}_xAl_xO_{20}$] (OH) $_4$ ·nH_2O, saponita : $M^+{}_xMg_6$ [$Si_8 - {}_xAl_xO_{20}$] (OH) $_4$ ·nH_2O
Pyrophyllite et talc	Phyllo-silicates non gonflants à trois feuillets	pyrophyllite : Al_4 [Si_8O_{20}] (OH) $_4$ talc : Mg_6 [Si_8O_{20}] (OH) $_4$
Chlorites	silicates à quatre feuilles	Al_4 [Si_8O_{20}] (OH) $_4Al_4$ (OH) $_{12}$
Palygorskite et sépiolite	structure feuille-fibre	palygorskite : Mg_5 [Si_8O_{20}] (OH) $_2$ (OH_2)$_4$ ·$4H_2O$ sépiolite : Mg_8 [$Si_{12}O_{30}$] (OH) $_4$ (OH_2)$_4$ ·nH_2O

1. La montmorillonite :

- Structure cristalline :

La montmorillonite (MMT) est l'un des minéraux argileux accumulés à la suite de la décomposition des roches volcaniques, sa structure a été donnée par Marshall[30]. La montmorillonite (MMt) est une argile phyllo-silicate chargé négativement de type 2:1 du groupe des smectites qui se compose de deux feuilles de silice tétraédriques prenant en sandwich une feuille octaédrique d'alumine, cette charge négative est due à la substitution partielle d'Al^{3+} dans les sites octaédriques par Mg^{2+} ou une substitution partielle de Si^{4+} dans les sites tétraédriques par Al^{3+}. De plus l'espace inter-foliaire entre les couches T-O-T est occupé par des cations échangeables (ou dite des cations compensateurs) tels que Na^+, K^+, Ca^{2+}pour neutraliser la charge[31]. La structure de la montmorillonite est présentée sur la figure **I -4** :

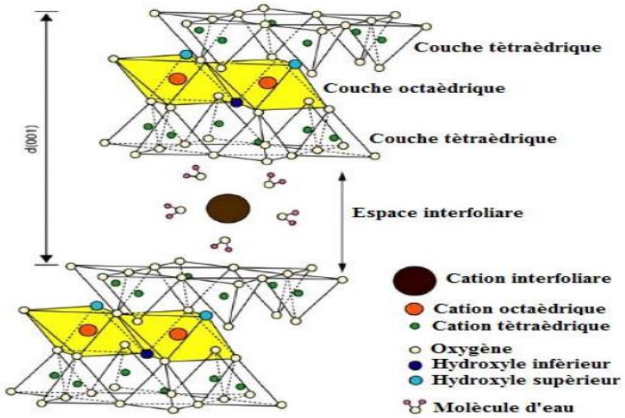


Figure I-4 : structure cristalline de la montmorillonite [32].

❖ Propriétés physicochimiques :

- **Capacité d'échange cationique(CEC)** :

Elle peut être définie comme étant le nombre de cations monovalents qui peuvent être substitués aux cations compensateurs pour neutraliser la charge négative de **100** grammes d'argile. Elle est généralement exprimée en milliéquivalents par **100** grammes (meq/**100**g)[18].

- **Surface spécifique** :

La montmorillonite possède une surface spécifique très importante, elle est de l'ordre **600** à **800** m^2/g.

- Modification de la montmorillonite avec la cellulose dans des applications différentes :

Les composites à base de la montmorillonite et la cellulose peuvent être utilisées dans des nombreuses applications ; cela est due au fait que la présence des particules d'agile dans la cellulose augmente leur propriétés mécanique et thermique, la présence de la cellulose dans l'argile améliore ces propriétés chimiques. Les chercheurs Dairi N et Ferfera-Harrar H ont utilisé une nouvelle série de nano-bio composites à base d'acétate de cellulose et montmorillonite modifiée par la chitosane pour focaliser sur l'effet de la teneur d'argile (**2,5 et 8%**) sur la morphologie et les propriétés thermiques des nano-hybrides[33].D'autres part messieurs Khaled et adel ont modifié un comportement rhéologique d'une suspension de bentonite à **3%** par l'ajout de la cellulose poly-anionique (CPA), cette étude a pour l'objectif d'étudier l'influence d'ajouter de la CPA sur la bentonite[34].En outre Sajjad wassim et sont équipes ont combiné la propriété de cicatrisation de la cellulose bactérienne avec l'activité antimicrobienne de la montmorillonite modifiée (Cu-MMT ; Na-MMT ; Ca-MMT) pour élaborer un nouveau substitut naturel pour les brûlures[35]. Ainsi dans le but d'adopter des films minces hautement structurés à partir de couches de poly électrolytes et de nanoparticules Zhiyuan Lin, Scott Renneckar et Daniel P. Hindman ont modifié une multicouche argile-poly électrolyte avec une fibre lignocellulosique (c'est le processus d'assemblage couche par couches)[36].

- *utilisation des argiles modifiées avec la bio-polymère cellulose comme adsorbant pour le traitement des eaux usées :*

La modification des argiles avec la cellulose présente un grand intérêt industriel en raison de leur augmentation de la capacité l'adsorption, ce qui résulte des bons adsorbants naturels pour le traitement des eaux usées ; l'efficacité des composites à base de la montmorillonite et cellulose comme adsorbant

a été exploitée dans de nombreux travaux comme le montre dans le tableau **I -4**. Comme on peut le voir dans le tableau, les composites synthétisés de différents types d'argile et de cellulose montrent une bonne efficacité pour absorber à la fois les ions minéraux ou chimiques.

Tableau Ⅰ-4 : traitement de l'eau à partir de différents contaminants organiques et inorganiques sur des adsorbants argile-polymère

Adsorbant	*Adsorbat Polluant*	*Capacité d'adsorption (mg/g)*	*pH*	*Références*
MMT-cellulose	Cr^{6+}	19	3	[37]
argile-cellulose	Pb^{2+} Cd^{2+}	389,78 115,96	7	[7]
bentonite-cellulose	As^{3+}	53,89	4	[38]
Na-MMT-cellulose	Cu^{2+} Cd^{2+}	16,1 11,1	4	[39]
NC-MMT	Bleu de méthylène	183,8	5	[40]
Argile-cellulose	Drimarine jaune HF-3GL	3,67	2	[41]
(CMC-g-P(AAm)/MMT)	Vert de malachite (MG)	172,4	7	[42]
BC/Ca-MMT	Bleu de méthylène Tétracycline (TC)	338,8 230,5	7,5	[43]
Zr-CMC-MMT	Rouge réactif 2(RR Orange acide 7(AO)	39,33 30,32	3	[44]
CMC-OMMT	Rouge congo	171,37	7	[45]
MMT-CA-NFM)	Ciprofloxacine (CIP)	13,8	6	[46]
EXB-CF	Cd_2^+ Safranine Phosphate	206,8 336,0 296.0	2	[47]

CMC : carboxyméthylcellulose

BC : cellulose bactérienne

CMC-g-P(AAm) : poly (acrylamide) greffé à base de carboxyméthylcellulose

MMT-CA-NFM : nanofibres d'acétate de cellulose imprégnées de montmorillonite

OMMT : organomontmorillonite

EXB-CF : feuilles de bentonite exfoliée mélangées avec des fibres de nano-cellulose

CHAPITRE II

MATÉRIELS ET MÉTHODES

Introduction :

L'objectif de ce chapitre est de présenter les produits et les réactifs utilisées ainsi les méthodes de préparation des adsorbants, nous décrirons les protocoles expérimentaux utilisés pour l'étude de l'adsorption et enfin nous présentons les différentes méthodes d'analyses utilisées.

I. Produits chimiques :

Les différents produits utilisés au cours de notre travail sont présentés dans le tableau **II-1** ci-dessous :

Tableau II-1 : *Les produits chimiques utilisés :*

Produits	*Masse molaire (g/mol)*	*Pureté(%)*	*Prévenance*
K 10	/	/	**Sigma-Aldrich**
α-cellulose	/	/	**Sigma-Aldrich**
Urée	**60,06**	/	**Sigma-Aldrich**
Li OH	**23,95**	/	**Sigma-Aldrich**
APTES	**179,29**	**97**	**Sigma-Aldrich**
Salicaldéhyde	**122,12**	**98**	**Sigma-Aldrich**
EDTA	**292,24**	**99**	**Sigma-Aldrich**
NHS	**115,09**	**98**	**Sigma-Aldrich**
EDC	**191,70**	/	**Sigma-Aldrich**
Rouge Congo	**696,66**	**35**	**Sigma-Aldrich**
Bleu de méthylène	**319,85**	/	**Sigma-Aldrich**
Méthyle orange	**327,33**	/	**Sigma-Aldrich**

APTES : (3-aminopropyl) triethoxysilane
EDTA : Acide éthylènediamine-tétracétique
NHS : N-Hydroxysuccinimide
EDC : N-(3-Dimethylaminopro pyl)- N′- ethylcarbodiimide hydrochloride
La bentonite (Bt) utilisé dans ce travail a été prélevée de Maghnia

II. Méthodes :

II.1. *Préparation* des adsorbants :

- **Préparation de K10-α cellulose :**

Cette partie consiste à préparer deux échantillons K10-Cel_1 et K10-Cel_2 :

- **K10-Cel_2 :**

Débutant par une préparation d'un système de solvant : dans un bécher **1,13 g** de LiOH et **3,75g** de l'urée ont été introduit dans **20,1 mL** d'eau distillée ensuit **1 g** de α-cellulose a été ajouté et laissé sous agitation pendant **2 heures.** Après cela, la solution mixte a été refroidie à **-18 °C** pendant **2 h**, puis dissoute à température ambiante sous agitation magnétique pour obtenir une solution de cellulose. Dans un autre bécher **6 g** de K10 a été dispersé dans **100 mL** de l'eau distillée et laissé sous agitation pendant **2** heures.

Par la suite la solution de cellulose a été ajoutée goutte à goutte dans le bécher de K10 ; le mélange ainsi obtenu a été couvert avec le para film et laissé sous agitation toute la nuit.

Le produit obtenu a été lavé **6 fois** avec l'eau distillée, filtré et séché à **60 °C** dans l'étuve toute la nuit et nommé **K10-Cel_2**.

- **K10-Cel_1 :**

Dans cette préparation, le même protocole précédant a été appliqué avec une augmentation dans les quantités de LiOH (**1,5 g**) et l'urée (**4,5 g)**, le produit obtenu a été nommé **K10-Cel_1.**

- **La modification de K10-α cellulose par l'APTES :**

Un mélange de **9 g** d'urée, **3 g** de Li OH, **2 g** de α-cellulose et **80 ml** d'eau distillée est placer dans un bécher et laissé sous agitation pendant **2 heures,** par la suite le bécher a été couvert avec un papier para-film et mis dans un congélateur une durée de **2 heures.** Puis dissoute à température ambiante sous agitation magnétique pour obtenir une solution de cellulose.

Une solution de **6 mL** d'APTES et **20 mL** d'éthanol pré-préparé a été ajouté petit à petit dans le bécher de α-cellulose, le mélange est laissé sous agitation toute la nuit.

12 g de K10 a été dispersés dans **200 mL** d'eau et laissé sous agitation pendant **2 heures**, puis la solution de α cellulose-APTES est ajoutée à petite quantitée dans le bécher de K10 et on couvre avec le papier para-film et on laisse une **2^{éme}** agitation durant une nuit.

Le rinçage du produit obtenu a été fait **6 fois** avec l'eau distillée filtré et séché à **60** °C dans l'étuve toute la nuit et nommé **K10-Cel-NH.**

- **La modification de K10-Cel-NH avec l'EDTA :**

Dans un bécher **2g** de **K10-Cel-NH** a été dispersés dans **50 mL** d'eau mis sous agitation. En parallèle, deux flacons ont été préparé dans un bain de glace l'un contenir **0,96 g** de NHS mélangé avec **50 mL** d'eau distillée froid et l'autre **1,2 g** d'EDC avec **50 mL** d'eau distillée froid on mélange les deux dans un bécher. Ce mélange a été ajouté à une solution qui contienne **3 g** d'EDTA et **100 mL** d'eau distillée et laissé sous agitation pendant **4 heures** dans un bain de glace à une température de **15°C,** ce dernier ajouté petite a petite quantité sur le **K10-Cel-NH** et laissé sous agitation toute une nuit .

Le rinçage du produit obtenu a été fait **6 fois** pour éliminer tous les produits indésirables puis le placé dans l'étuve à **60 °C** tout la nuit**,** le produit final est nommé **K10-Cel-NH-EDTA**

- **La modification de K10-Cel-NH avec salicaldéhyde :**

Pour le greffage covalent du ligand salicaldéhyde (SC) sur **K10-Cel-NH**, une quantité de **2 g** de la montmorillonite modifiée **K10-Cel-NH** a été mise en suspension dans **130 mL** d'éthanol pendant **3 heures** ensuite nous avons ajouté **74,5 mL** d'une solution d'éthanol contenant **1,5 mL** de salicaldéhyde. La suspension a été agitée toute la nuit.

Le solide résultant a été lavé **3 fois** avec de l'éthanol et **2 fois** avec de l'eau distillée, le produit obtenu est filtré et séché à **60°C** dans l'étuve toute la nuit, c'est le **K10-Cel-NH-SC**.

- **La modification de K10 par l'APTES :**

Une masse de **4 g** de K10 a été dispersé dans **400 mL** d'eau distillée dans un ballon tricol muni d'un réfrigèrent placé dans un bain de sable couplé avec un thermocouple a une température de **60 °C**. Puis on ajoute doucement une solution contenant **4 mL** d'APTES et **10 mL** d'éthanol. Le mélange final est mis sous agitation toute la nuit. Le produit final est lavé **6 fois** avec l'eau distillée, filtré et séché à **60 ° C** dans l'étuve toute la nuit et nommé **K10-NH**.

- **La préparation de K10-NH-Cel :**

Une solution de **0,33 g** cellulose, **2,25 g** l'urée et **0,76 g** Li OH préparé en suivant les mêmes étapes citées précédemment, a été ajouté doucement sur une suspension de **K10-NH** (**2 g**) et **50 mL** de H_2O le mélange a été laissé sous agitation toute la nuit. Le matériau obtenu est lavé **6 fois** avec l'eau distillée, filtré et séché à **60 ° C** dans l'étuve toute la nuit et nommé **K10-NH-Cel**.

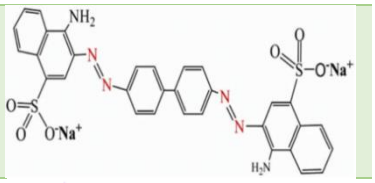
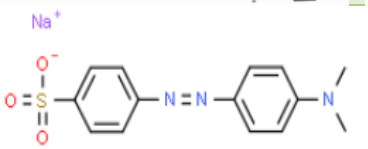
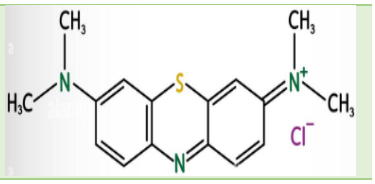
- **La préparation de la bentonite-α cellulose**

Une solution de **1 g** cellulose préparé en suivant les mêmes étapes citées précédemment, a été ajouté sur une suspension de bentonite le mélange a été laissé sous agitation toute une nuit. Le matériau obtenu est lavé **6 fois** avec l'eau distillée, filtré et séché à **60 ° C** dans l'étuve toute la nuit et nommé **Bt-Cel**.

II.2. Les colorants étudiés :

Les colorants étudiés sont le rouge Congo (RC) et le méthyle orange (MO) qui ont un caractère anionique et le Bleu de méthylène (BM) à un caractère cationique. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau **II-2**.

***Tableau II-2** : les propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.*

colorant	λ_{max} *(nm)*	*Masse molaire (g/mol)*	*Structure chimique*
Rouge Congo (anionique)	**500,3**	**696,66**	
Méthyle orange (anionique)	**465,4**	**327,33**	
Bleu de méthylène (cationique)	**663,6**	**319,85**	

II.3. Test d'adsorption :

- **Protocol expérimental de l'adsorption :**

L'adsorption sur les matériaux argileux a été réalisée dans un système de traitement par lots. Une quantité désirée de l'adsorbant a été ajoutée à **100 mL** de concentration connue de la solution du colorant, l'eau distillée est utilisée comme solvant. Les expériences ont été menées sur une durée de **2 h** pour s'assurer que l'équilibre d'adsorption était atteint. Des prélèvements ont été retirés chaque **15 min** jusqu'à ce que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Ensuite, la solution de colorant a été séparée de l'adsorbant par un

filtre Millex VX (Millipore **0,45 µm**) avant de mesurer la concentration de colorant résiduel. La concentration de colorant a été déterminée par colorimétrie en mesurant l'absorbance maximale (Tableau **II-2**) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

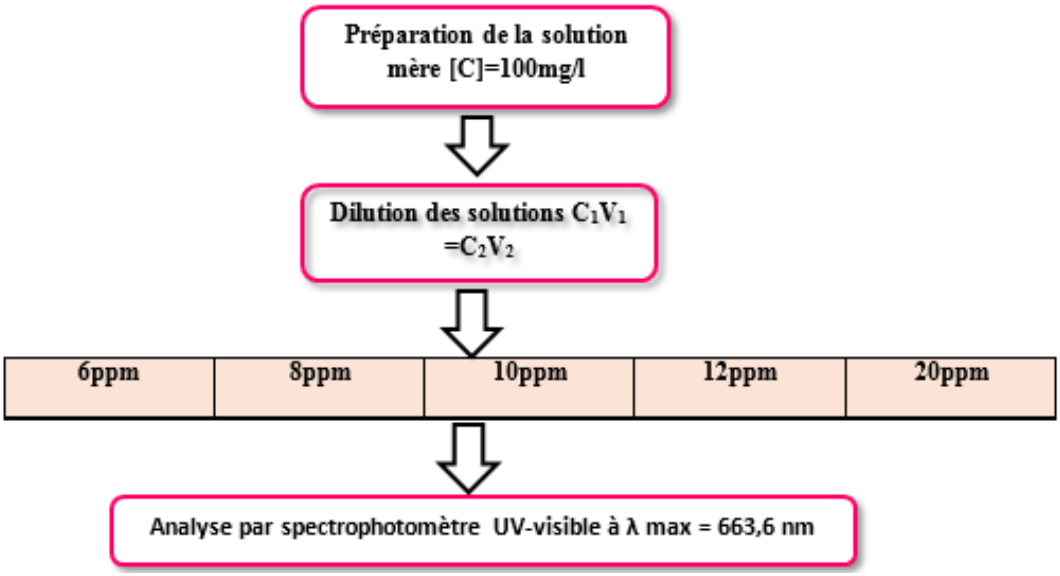
- **L'influence de la concentration sur l'adsorption de bleu de méthylène par la bentonite :**

L'effet de la concentration a été étudié en deux séries, la première série à cinq valeurs (**10, 20, 30, 40, 50 et 60 ppm**), en utilisant **50 mg** d'adsorbant dans chaque cas et la deuxième série à cinq valeurs (**40** ; **60 ; 100 ; 120 ; 140 ppm**), en utilisant **200 mg** d'adsorbant dans chaque cas. Des prélèvements ont été retirés chaque **15 min** pendant **2 heures** en terminera par les mesures de l'absorbance par l'UV-Visible.

- **Détermination de la courbe d'étalonnage :**

Des solutions filles de différentes concentrations ont été préparées par dilution de la solution mère (**100 ppm)** afin de pouvoir établir des courbes d'étalonnage du colorant BM en traçant l'absorbance en fonction de la concentration figure **II-1**.

Les étapes suivies sont :



Les résultats des mesures sont rassemblés dans le tableau **II-3** :

***Tableau II-3** : Résultats de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène*

C (mg/l)	6	8	10	12	20
Abs	1,0675	1,3555	1,5874	1,8059	2,7336

Avec les données du tableau ci-dessus (Tableau **II-3)**, le graphe de l'absorbance en fonction de la concentration a été tracé (figure **II-1)**.

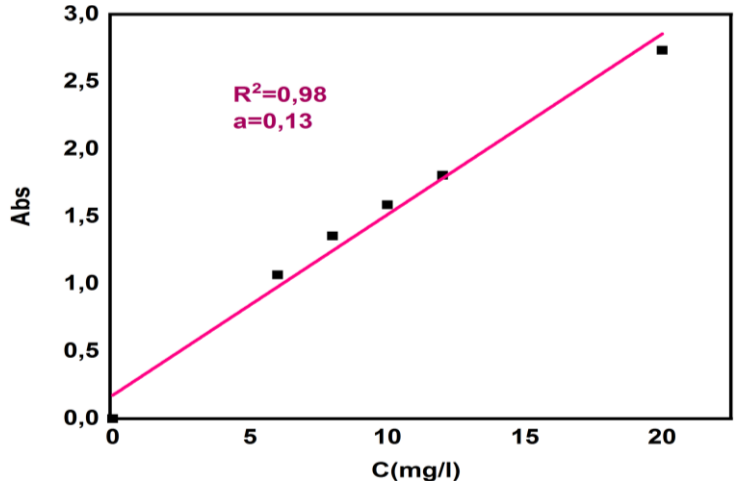


Figure II-1 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

La courbe d'étalonnage obtenue est une droite qui passe par l'origine avec un coefficient de corrélation égal à **0,98** et une pente de **0,13**.

- **Détermination du pH au point de charge zéro (pH $_{PZC}$) de la bentonite brute :**

Le point isoélectrique de l'adsorbant (PZC) est un paramètre important pour caractériser l'interface solide-solution. C'est le point où il n'y a pas de charge positive ou négative à la surface de l'adsorbant (bentonite)[48].

Le protocole expérimental de la détermination du PZC est le suivant : Une masse de **0,05 mg** de bentonite est incorporés à **50 mL** de solution de NaCl (**0,01M**) à différents pH (**2, 4, 6, 8, 10,12**), le pH est ensuite ajusté en ajoutant du HCl et/ou du NaOH à **0,1 M** ou **1 M**. Les solutions contenant l'argile sont agitées pendant **24 h**. Après ce temps-là on mesure le pH_f des solutions. Ensuite, on trace les courbes pH_f=pH_i et pH_i=pH_i (figure **II-2**).

L'intersection de la courbe pH_f =f (pH_i) avec la diagonale nous permet de déduire la valeur du point de charge nulle qui vaut **8,3**.

- ✓ pH < pH_{pzc} : la surface de l'adsorbant étant chargée positivement (pour favoriser l'adsorption de composés anioniques)
- ✓ pH > pH_{pzc} : la surface de l'adsorbant étant chargée négativement (pour favoriser l'adsorption de composés cationiques).

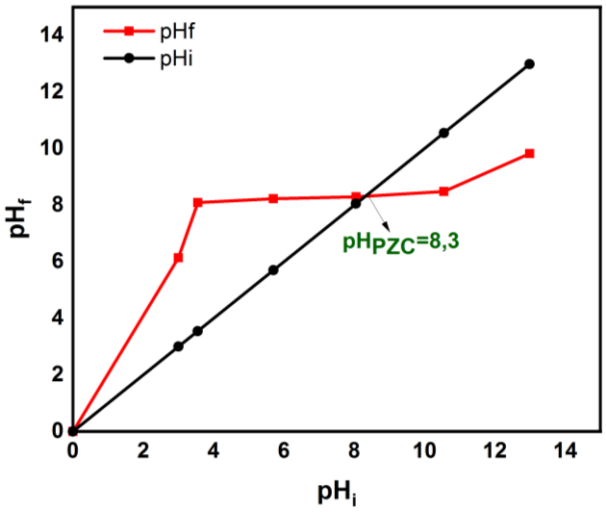


Figure II.2 : Représentation du pH_{PZC} de la bentonite brute.

La valeur pH_{PZC} de la montmorillonite K10, s'avère être **3,5** [49].

II.4. Techniques de caractérisation des matériaux adsorbants :

Plusieurs techniques d'analyse ont été utilisées dans ce travail pour déterminer les propriétés physico-chimiques des adsorbants à savoir :

- **Spectrophotométrie d'absorption UV-visible :**

L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre dans le domaine Visible en appliquant la loi de beer-Lambert qui relie l'absorbance de la lumière à la concentration des substances en solution (équation **II.1**).

$$Abs = log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \Sigma l[C] \qquad II.1$$

A : Absorbance de la solution

I_0 : L'intensité du faisceau émergent

I: L'intensité du faisceau incident

C : Concentration molaire de l'absorbante (mol/l)

l : L'épaisseur de la cuve (cm)

Ɛ: Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)

Ainsi la quantité adsorbée pour chaque échantillons est calculé par l'équation suivante [50]:

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e)}{m_{ads}} * V \qquad II.2$$

Avec :

Qe : la quantité adsorbée (mg/g)

C_0 : la concentration initiale (mg/L)

C_e : la concentration équivalente (mg/L)

m_{ads} : la masse de l'adsorbant

V : le volume de la solution du colorant

En outre le rendement d'adsorption est calculé par la relation suivante[9] :

$$R(\%) = \frac{A_0 - A}{A_0} x100 \qquad \text{II-3}$$

Avec :

R : Rendement de l'adsorption(%)
A_0 : Absorbance initiale
A : Absorbance à l'instant t (min)

- **Spectrométrie Infrarouge a Transformée de Fourier (FTIR) :**

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Les spectres FTIR peuvent être utilisés pour identifier les groupes fonctionnels et montrer les différents modes de vibration de diverses liaisons ainsi pour la caractérisation des phases argileuses[12] ,[4]. Chaque liaison d'une molécule vibre de façon permanente à une fréquence qui dépend :

- ✓ du type d'atomes de la liaison
- ✓ du type de la liaison

Par conséquent, elle permet de rendre compte des modifications à l'intérieur d'un réseau cristallin surtout lors de l'insertion de molécules organiques dans l'espace inter-foliaire[51].

Dans cette étude, les spectres FT-IR des adsorbants ont été caractérisés à l'aide d'un spectromètre FT-IR de marque Agilent Technologies Cary **640** pilote par un micro-ordinateur. L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé avec du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille, les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre **4000** et **400 cm^{-1}** en mode de transmission. La figure **II-3** montre l'appareil FTIR utilisé pour la caractérisation des échantillons et l'identification des groupements fonctionnels.

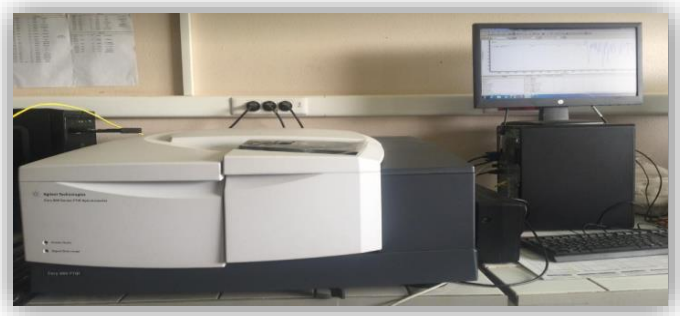


Figure II-3 ***: Spectromètre Infrarouge FT-IR***

- **Diffraction des rayons X (DRX) :**

La diffraction des rayons X est une technique qui sert à déterminer la répartition des atomes dans un cristal à partir de la manière dont un faisceau de rayons X est diffusé. Ce phénomène de diffusion est le résultat d'une interaction entre le faisceau de rayons X et la matière[52]. Cette méthode est le plus souvent appliquée aux milieux cristallins. (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...)[51].

Dans ce travail les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des adsorbants ont été mesurés sur un diffractomètre de poudre à rayons X Rigaku D/Mini Flex 600 figure **II-4** avec une radiation Cu/Ka

(**k = 1,5406A°**). Les intensités diffractées ont été enregistrées pour des angles de **2°** à **70°** avec un pas de **0,03 °.**

Figure II-4 : Appareil DRX '' Rigaku Mini Flex 600''

La loi de Bragg est la base de la diffraction des rayons X. Elle est donnée par l'équation **II-4.**

$$n\lambda = 2\,d\,\sin\Theta \qquad \textit{II-4}$$

λ = longueur d'onde du faisceau incident (λ=0,15406 nm).

d = l'espace entre les plans diffractant.

θ = : L'angle entre le faisceau incident et les plants diffractant.

n = un nombre entier représentant l'ordre de réflexion.

- **Adsorption-désorption de N_2 :**

Adsorption et la désorption d'azote est une technique basés sur l'adsorption d'un gaz (neutre en général l'azote) à basse température par un matériau, elle est utilisées pour l'étude de la surface spécifique et la structure poreuse du solide.

Le volume adsorbé en fonction des pressions donne une isotherme d'adsorption par laquelle on pourra calculer l'aire massique de l'échantillon, il est donné par l'équation suivante **II-*5*** [53].

$$v = f\left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \textit{II.5}$$

- ✓ *L'intervalle de* $(\frac{p}{p_0})$ entre **0,05 et 0,35**

L'équation de BET et la méthode la plus utilisées pour déterminer la monocouche et les volumes poreux ainsi les valeurs de la surface spécifique des différents domaines physicochimiques [53, 54] , cette équation est proposée sous la formule suivante **II-*6 :***

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{(C-1)P}{V_m P_0} + \frac{1}{V_m C} \qquad \textbf{II-}\textit{6}$$

- ✓ **V :** volume de gaz adsorbé sur le solide [cm^3/g].
- ✓ **V_m:** volume de gaz adsorbé nécessaire pour former une couche mono-moléculaire d'adsorbat par l'unité de masse d'adsorbant [cm^3/g].
- ✓ **P_0 :** tension de vapeur de l'adsorbat liquide (pression atmosphérique)
- ✓ **C** : une constante caractéristique du système gaz

La surface spécifique (m^2/g) nécessite un volume de gaz adsorbé V_m calculé à partir de la pente plus l'ordonnée a l'origine (O.O) ($\mathbf{V_m}=\frac{1}{pente+O.O}$) avec : $\frac{1}{Vm}=\frac{1}{Vm.C}+\frac{C-1}{Vm.C}$ d'après le tracer de $\frac{P}{V(P_0-P)}=f(\frac{p}{p_0})$, la relation et donnée par l'équation suivante(**II-*7)[54]*** [53] :

$$S=\frac{V_m.NA.s^0}{V_M.m} \quad \textbf{II-}7$$

$\boldsymbol{s^0}$: La surface occupée par une molécule de gaz ($s°(N_2)=16{,}2.10^{-20}\ m^2$).

Vm : le volume de gaz adsorbé sur une monocouche (m^3).

$\mathbf{N_A}$: nombre d'Avogadro ($N_A=6{,}023.10^{23}$ mol).

m : masse d'échantillon (g).

$\mathbf{V_M}$: le volume molaire d'azote (m^3/mol).

L'appareil utilisé micromeritics 3 Flex (LCSCO, Tlemcen) est présenté dans la figure **II-*5 :***

Figure II-*5* : Appareil adsorption-désorption (m-micromeritics).

Micromeritics 3 flux permet d'analyser les gaz dégagés (trois échantillons à la fois), nos échantillons ont été préalablement dégazés à **60 °C** toute une nuit pour éliminer l'eau présent dans la surface puis une adsorption d'azote N_2 s'effectue après avoir pesé l'échantillon dégazé dans un bain d'azote liquide froid et à la fin le réchauffement de la cellule à température ambiante pour foire une désorption.

CHAPITRE III

RÉSULTAT ET DISCUSSION

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus des différentes analyses de FTIR, adsorption désorption de N_2 et DRX et les résultats des tests d'adsorption des colorants (rouge Congo, bleu de méthylène et le méthyle orange).

II. Caractérisation des matériaux :

Analyse par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

Le spectre infrarouge du minéral argileux est dépendant de sa composition chimique, de la substitution isomorphe et de l'ordre d'empilement des couches. L'analyse IR a été utilisée pour confirmer la présence des molécules organiques dans les matériaux préparés. La Figure **III-1** montre les spectres infrarouges de cellulose et des différents matériaux synthétisés.

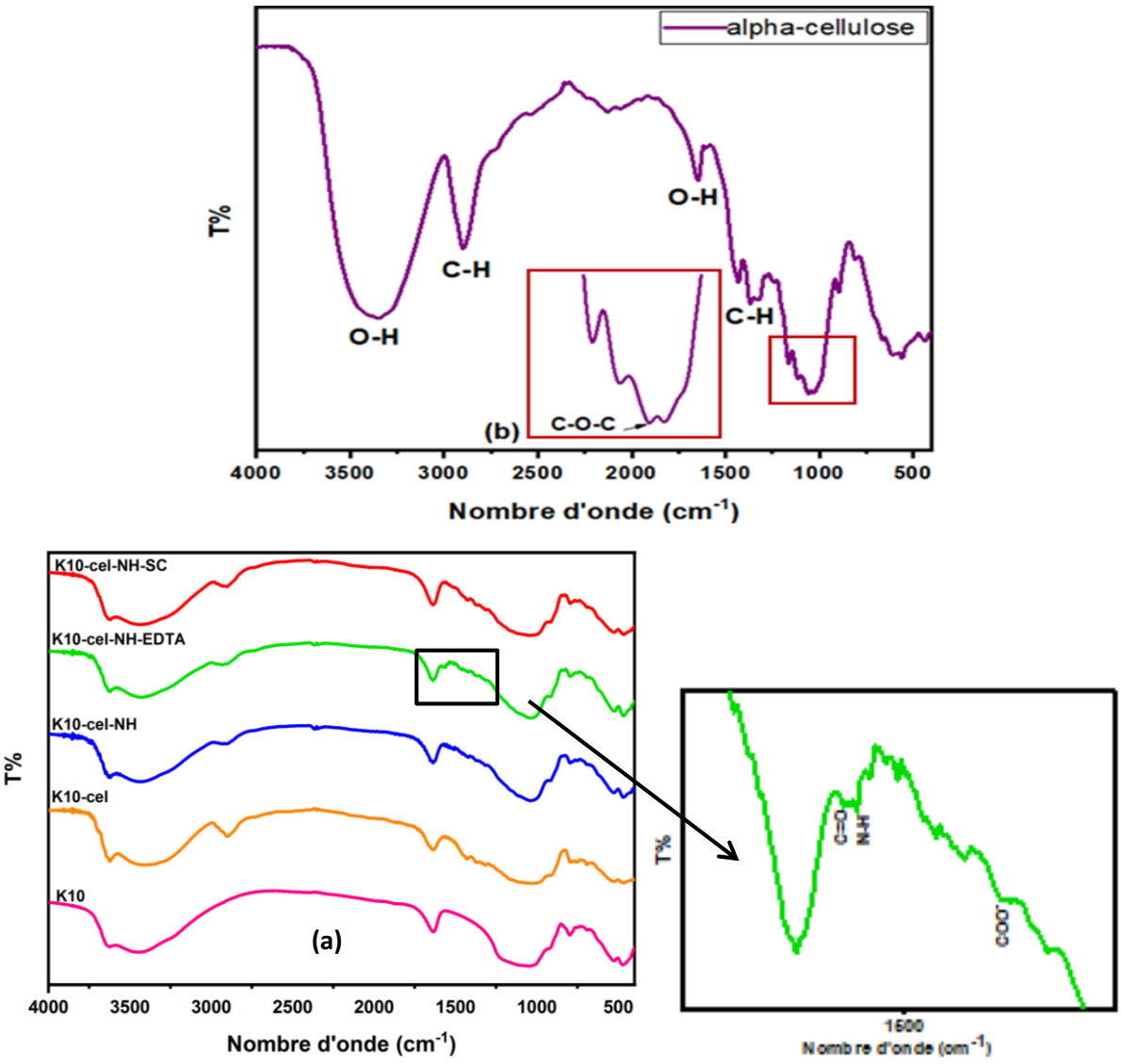


Figure III-1 : **Spectres FT-IR de b) K10 et K10 modifiées, b) cellulose.**

Le spectre FT-IR de la cellulose fait apparaître la présence d'une bande de vibration d'élongation de la liaison O-H à **3400** cm^{-1}, deux bandes à **2900** cm^{-1} et **1365** cm^{-1} qui correspondent aux bandes de vibrations d'élongation et de déformation de la liaison –CH, respectivement, la bande de vibration de déformation de la liaison O-H des molécules d'eau adsorbées à **1646** cm^{-1} et la liaison -C-O-C pyranose à **1056** cm^{-1} [55].

Le spectre FTIR de la montmorillonite **K10** dans la région [**400-4000**] cm^{-1} fait apparaître les différentes bandes suivantes : une bande à **3625 cm^{-1}** due à un groupe hydroxyle lié aux cations octaédrique (Al^{3+} ou Mg^{2+})[56]. Cependant les bandes apparaissant dans la région **3440** et **1637 cm^{-1}** sont respectivement attribués aux vibrations d'élongation et de déformation pour les groupes hydroxyles des molécules d'eau[31]. Une vibration d'élongation de la liaison **Si-O-Si** dans le feuillet tétraédrique apparaît à **1124 cm^{-1}.** La bande à **917 cm^{-1}** est associée à la vibration **Al-Al-OH** [12] et la bande d'absorption à **798 cm^{-1}** est associée aux vibrations du quartz. De plus les bandes à **478** et **524 cm^{-1}** sont respectivement attribuées aux vibrations de déformation de **Si-O-Al** et **Si-O-Si** pour le quartz[57].

Après la modification de **K10** avec la cellulose, des nouvelles bandes sont apparus à **2904** et **1429 cm^{-1}** sont respectivement attribués aux vibrations d'élongation et de déformation de la liaison **C-H** indiquant l'interaction cellulose avec la **K10** pour la formation du composite **K10-Cel**[40].

En outre, lors de la synthèse de **K10-Cel-NH,** l'intensité du pic de **–CH** à **2904**cm^{-1} a diminué par rapport au spectre caractéristique de **K10-Cel** comme le montre la **figure (III-1)**. En ce qui concerne le spectre du **K10-Cel-NH-EDTA**, une bande est apparu à **1560cm^{-1}** qui correspond à la vibration de la liaison N-H de l'APTES. De même, deux nouvelles bandes d'absorption caractéristiques à **1577** et **1380cm^{-1}** proviennent de la vibration d'élongation asymétrique et symétrique du carbonyle et des groupes carboxylate ioniques, respectivement de l'EDTA[58] ce qui confirme la présence des deux molécules APTES et EDTA dans le composite.

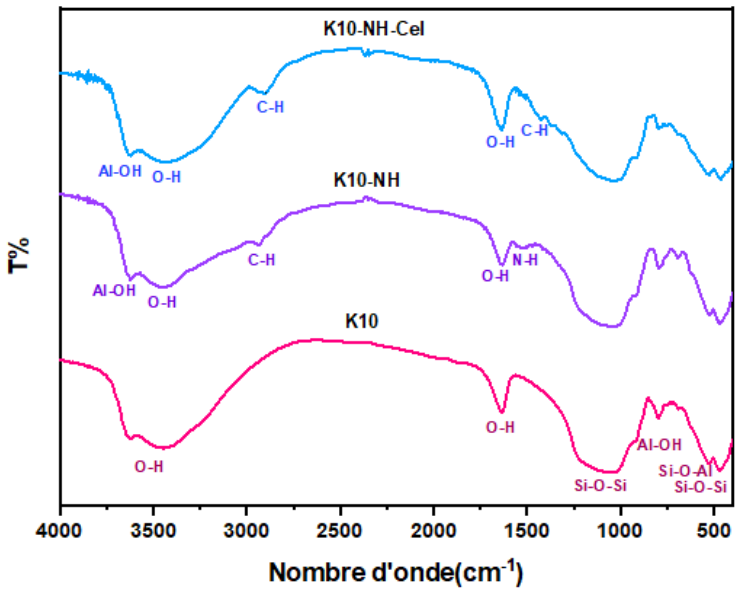


Figure III-2 : Spectre FT-IR de K10, K10-NH et K10-NH-Cel

Les spectres FTIR de **K10, K10-NH** et **K10-NH-cel** sont présentés dans la Figure **III-2**. Une bande à **2937cm^{-1}** dans le spectre de **K10-NH** est attribuée à l'élongation **C-H** des groupes **CH_2** de **l'APTES**[59]**.** Une autre bande liée à la vibration de déformation symétrique du groupe **NH_2** peut être observé à **1521cm^{-1}**.Toutes ces observations suggèrent le succès du greffage de l'APTES sur la surface de la **K10**[60].

Le spectre FTIR de **K10-NH-Cel** présente les bandes caractéristique de la cellulose ainsi de l'argile **K10**, ceci indiquant que la cellulose n'a pas modifié la structure chimique originale de la montmorillonite d'autre part nous observons la disparition totale des bandes caractéristique de l'APTES ce qui peut être due au fait que les liaisons C-H de la cellulose cache celle de APTES.

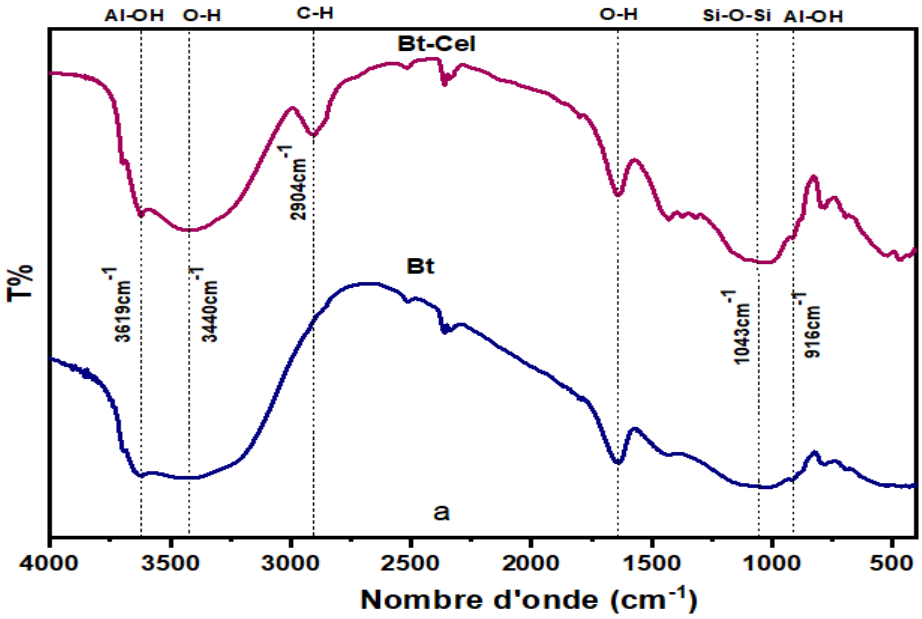


Figure III-3 : spectre FT-IR de la bentonite brute et le composite Bt-Cel

Le spectre FT-IR de la bentonite(**Bt**) étudiée possède les bandes caractéristiques des argiles montmorillonites, comme le montre les bandes de vibrations : d'élongation Al(Mg)-OH (**3619 cm^{-1}**), élongation H-O-H (**3440 cm^{-1}**) , déformation –OH correspondant à l'eau adsorbée (**1639 cm^{-1}**) ,déformation Si-O-Si du feuillet tétraédrique (**1043 cm^{-1}**) et Al-OH (**916 cm^{-1}**) [61] [62] [63] [47].

En outre, après la modification de la bentonite (**Bt**) avec α-cellulose, les bandes caractéristiques de cette dernière ont été apparus par exemples : le groupe -C-H[47].

- **Analyse par diffraction des rayons X :**

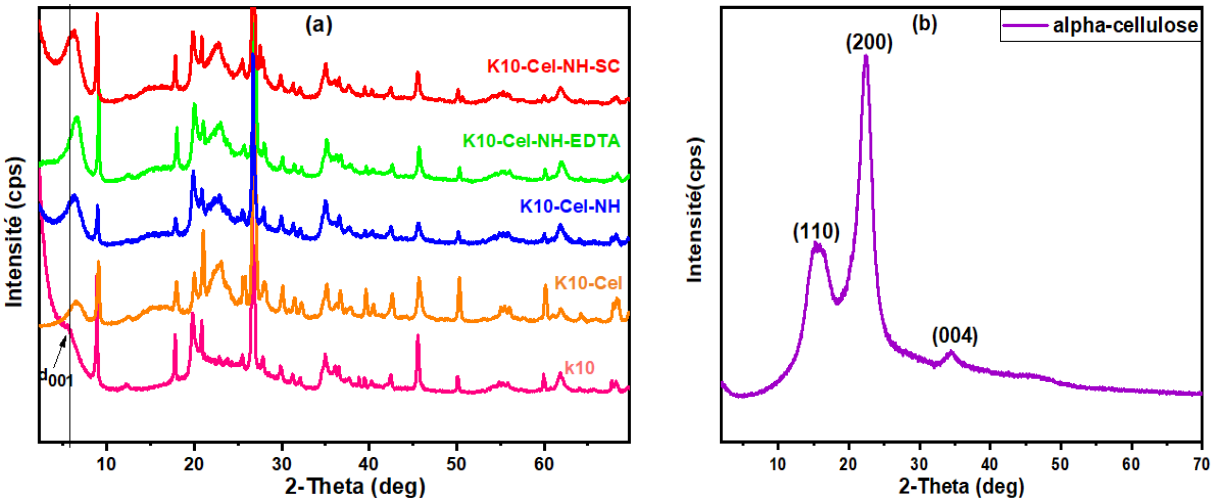


Figure III-4 : Diagrammes DRX de : a) K10, K10-cel, K10-Cel-NH, K10-Cel-NH-EDTA et K10-Cel-NH-SC b) alpha-cellulose

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus sont présentés sur la Figure **III-4.**

Dans le diagramme DRX de la cellulose (figure **III-4(b)**), les pics de diffraction aux valeurs 2Θ à **14,9° ; 22,75° et 34,5°** sont attribués aux plans **(110), (200) et (400)**[64],[65].

Le diagramme DRX de l'argile **K10** (figure **III-4 (a)**), montre des pics aux valeurs 2Θ à **8,87° ; 19,82° ; 20,84° ; 34,97° ; 61,88°**. Le quartz est la principale impureté a 2Θ = **26,60°** [40],[48]. **K10** présente un pic de diffraction caractéristique à 2Θ = **5,63°** qui correspond à un espacement basal **d_{001}=15.66 Å** calculé par la loi de Bragg.

Le composite **K10-Cel** a montré des pics de diffraction similaires à celle de la **K10**, montrant que sa structure en couches n'a pas été détruite après la modification. De plus, deux nouveaux pics corresponds à la réflexion **(200) et (110)** de la **cellulose** ont été apparues. Le pic basal de ce composite est légèrement déplacé vers les grands angles (**d_{100} =13,59 Å)**, ce qui suggère que la cellulose était déposé avec succès à la surface de la **K10**, ce qui peut signifier que le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice et que les phases sont séparées.

Pour les diagrammes des composites **K10-Cel-NH, K10-Cel-NH-EDTA, K10-Cel-NH-SC**, nous remarquons la présence des pics caractéristique de **K10** et de la **cellulose**, l'espacement basal d_{001} a diminué d'une façon similaire à celle de **K10-Cel**.

Les distances inter-foliaires d_{001} calculés par la loi de Bragg sont résumées dans le tableau **III-1**

Tableau III-1 : Résultats des différentes distances inter-foliaires de K10 et les adsorbants synthétisés

Adsorbants	2Θ(°)	d $_{001}$(A°)
K10	5 ,63	15,66
K10-Cel	6,5	13,59
K10-Cel-NH	6,32	13,97
K10-Cel-NH-EDTA	6,62	13,34
K10-Cel-NH-SC	6.23	14.15

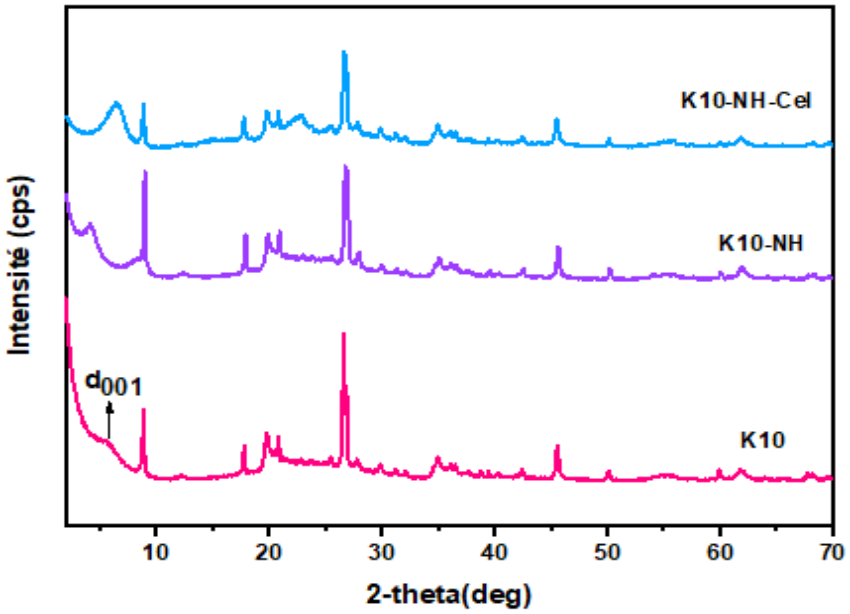


Figure III-5 : Diagrammes DRX de K10, K10-NH et K10-NH-Cel

La modification de **K10** avec **l'APTES**, provoque le déplacement du plan (001) du **K10-NH** vers un angle de diffraction plus petit (**2Θ=4,13°)** et l'espacement basale étant **d_{001}=21,33 Å**, cette augmentation indique que **l'APTES** a été intercalé dans la couche intermédiaire du **K10**[66] [67].

En revanche, lorsque la α-cellulose a été introduite dans **K10-NH**, l'espacement basal de **K10-NH-Cel** (**d_{001}=13,71Å**) a été réduit par rapport à celui de K10-NH (**d_{001}=21,33 Å**), ce qui peut être dû au fait

que les chaînes de polymère n'ont pas pénétré dans les espaces interfolier de **K10** (composite a phases séparé). D'autre part les pics caractéristiques de la cellulose à **22,5° et 15,4°** ont été apparus**.**

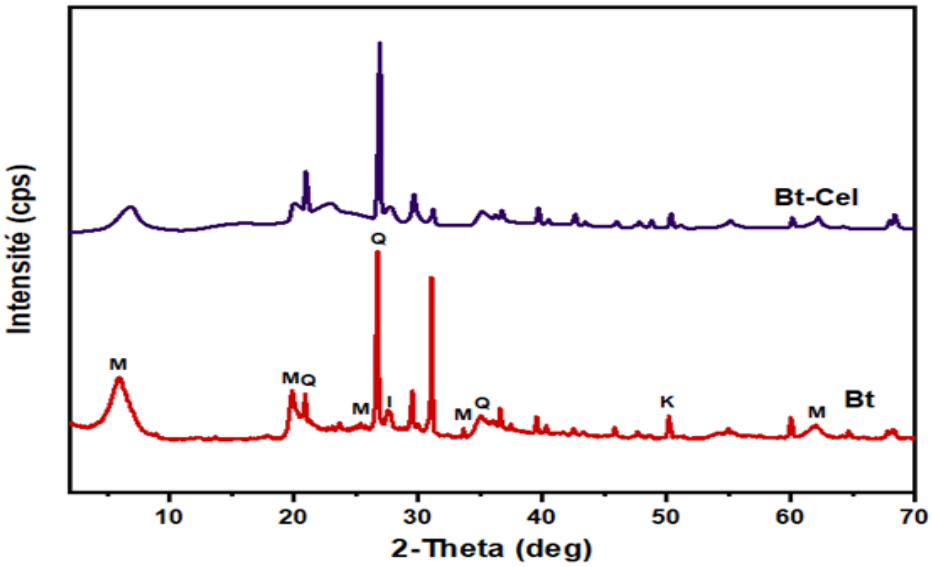


Figure III-6 : Diagrammes de bentonite avant et après modification

L'analyse de diffraction DRX de l'argile brute sans traitement et après sa modification avec l'α-cellulose est présentée dans la Figure **III-6.**

Le diffractogramme obtenu, indique une prédominance de la montmorillonite aux valeurs 2Θ=**19,85° ; 35,03° ; 62,12°**. Les différentes phases minérales sont rassemblées dans le tableau[68] [69].

Tableau III-2 : Les phases minérales.

Bentonite brute		
2Θ(°)	**d (Å)**	**Phase**
5,87	15,02	Montmorillonite(001)
19,85	4,47	Montmorillonite(110)
20,8	4,27	Quartz
26,6	3,35	Quartz
27,65	3,22	L'illite
35,03	2,56	Montmorillonite(002)
54,9	1,67	L'illite
59,9	1,54	Kaolinite

Après modification de la bentonite par la cellulose, le diagramme DRX de diffraction obtenu a démontré l'apparition de deux pics à environ **15,6°** et **22,88°** qui sont les pics caractéristiques de la cellulose cristalline et qui confirment la formation du composite. La diminution de l'intensité du pic basale indique la délamination partielle de la Bt. De plus, la diminution de la distance inter-foliaire (d_{001} diminue de **15,02** à **12,79 Å)** suggère que la cellulose était déposé sur la surface de la **Bt**, ce qui peut signifier que le polymère n'est pas intercalé entre les couches de silice et que les phases sont séparées.

- ***Adsorption-désorption de l'azote :***

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des cinq échantillons préparés sont présentées dans la Figure **III-7** et la Figure **III-8.** L'ensemble des isothermes des matériaux analysés appartient au type **IV** dans la classification de l'IUPAC **[70].** Ces isothermes ont également révélé une boucle d'hystérésis appartenant au type H4 pour le **K10-Cel_1**, **K10-Cel_2** et **Bt** cela confirme que ces matériaux contient

une distribution continue de méso-pores et micropores et pour les autres échantillons (on remarque que la boucle d'hystérésis et de type H3 suggèrent la présence des méso-pores avec des pores cylindriques [71].

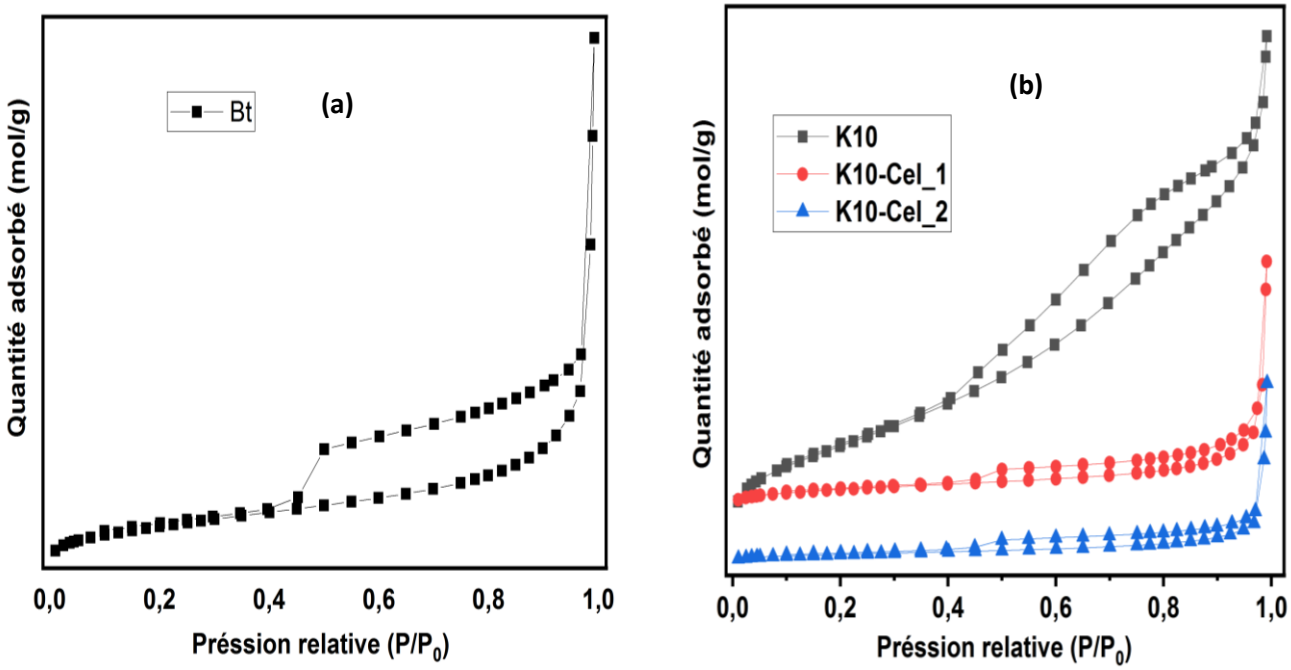


Figure III-7 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des échantillons : a) Bt, b) K10 et matériaux argileux modifiées avec la cellulose

Les résultats ont montré que le **K10** avait une surface spécifique relativement élevée de **225 m^2/g** avec un diamètre de pore moyen de **7 nm** on compare avec la bentonite qui a une surface spécifique plus petite de **71 m^2/g** et un diamètre de pore élevée de **21 nm** cela peuvent indiquer que le **K10** s'adsorbe plus que la bentonite.

Après la modification de **K10** avec la cellulose la surface spécifique a diminué de **225 m^2/g** jusqu'à **50** et **18 m^2/g** pour **K10-Cel_1** et **K10-Cel_2** respectivement; cette diminution peuvent entre explique par la déposition des chaines de la cellulose sur la **K10** [72] ; ce qui empêche les molécules de N_2 de pénétrer dans l'espace interfolier de la **K10**, ces résultats sont en cohérence avec les résultats de la DRX.

D'autre part, la méthode de préparation avec un système de solvant doublé a donné une surface spécifique plus grand que la **K10-Cel-2** (la solubilité de α-cellulose était meilleur que la deuxième préparation) cela peuvent indique que la **K10-Cel-1** adsorbe mieux que la **K10-Cel-2**.

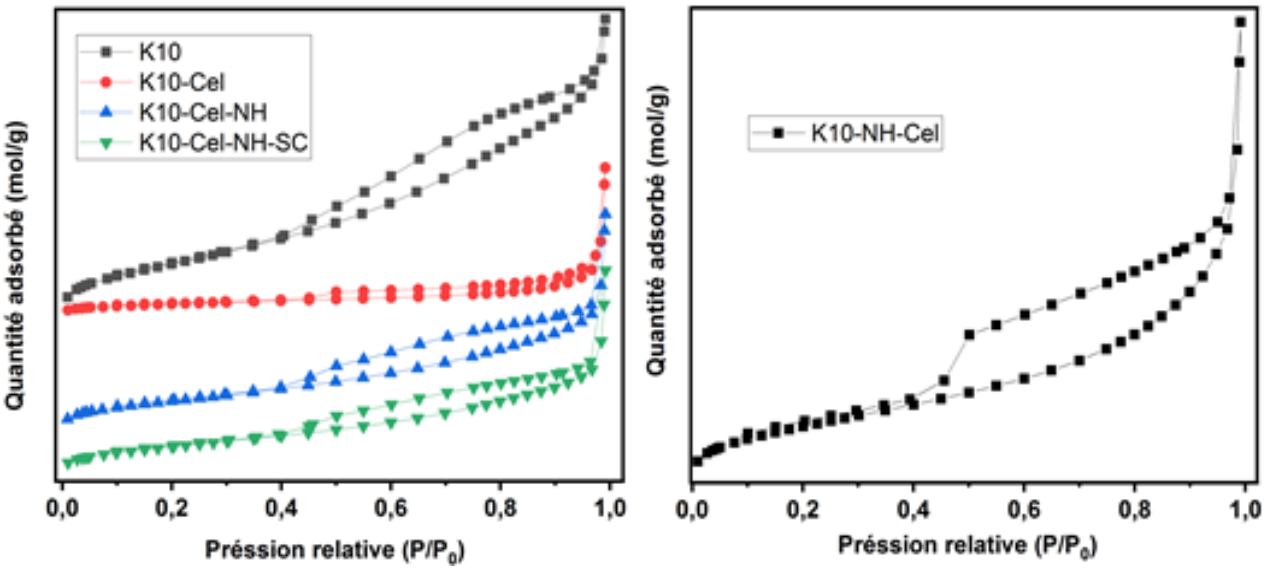


Figure III-8 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des différents matériaux argileux préparées

Le greffage de l'APTES sur la **K10-Cel-1** à augmenter la surface spécifique jusqu'à **137 m^2/g** en compare avec celle de **K10-cel-1** cela peuvent indiquer que APTES a créé une surface externe, après l'immobilisation de la salicaldéhyde sur le **K10-Cel-NH** on remarque que la surface spécifique a diminué légèrement à **119 m^2/g** par rapport à celle de **K10-Cel-NH**.

La surface spécifique de l'échantillon **K10-NH-Cel** est **80 m^2/g**.

Le tableau **III-3** montre les propriétés texturales des matériaux argileux à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N_2 par la méthode BET :

D'après le tableau **III-3** on remarque que les rayons des matériaux préparés varient entre **7** et **47 nm** ce qui confirme qu'on a des matériaux méso-poreux.

Tableau III-3 : Les propriétés texturales des matériaux argileux.

Matériaux	Surface spécifique (m^2/g)	Diamètre des pores (nm)	Volume poreux totale (cm^3/g)
Bt	71	21	0,240
K10	225	7	0,420
K10-Cel_1	50	24	0,195
K10-Cel_2	18	47	0,143
K10-Cel-NH	137	10	0,296
K10-Cel-NH-SC	119	11	0,277
K10-NH-Cel	80	12	0,201

III. Teste d'adsorption des différents adsorbants :

Cette partie concerne l'étude de la performance des adsorbants préparés dans l'adsorption des trois colorants dans un volume **100 ml** de colorants (**24,5 ppm**) et une masse d'adsorbants **0,05 g**.

Les rendements finaux d'adsorption sont listés dans le tableau **III-4** en pourcentage

Tableau III-4 : Les rendements finaux d'adsorption en pourcentage.

Colorants / *Adsorbants*	***Rouge Congo***	***Méthyle Orange***	***Bleu De méthylène***
K10	0%	13%	99,77%
K10-Cel 1	43%	21%	99,84%
K10-Cel 2	0%	/	/
K10-Cel-NH	0%	2%	100%
K10-Cel-NH-EDTA	13%	/	/
K10-Cel-NH-SC	14%	0%	60,19%
K10-NH	52%	27%	0%
K10-NH-Cel	5%	0%	88,40%
Bt	/	0%	97,74%
Bt-Cel	0%	0%	99,92%

K10 et Bt ont montré une efficacité très élevée dans l'absorption de BM avec un rendement d'adsorption de : 99,77 et 97,74 % respectivement. Cependant, elles n'avaient aucune efficacité dans l'absorption de MO et de RC. Il est clair que la surface spécifique de la K10 et de Bt n'a pas une influence sur l'adsorption des colorants puisque nous avons presque les mêmes rendements d'absorption pour les deux adsorbants.

Généralement, les interactions entre les adsorbants et les molécules de colorant peuvent être basées sur les liaisons hydrogène, l'attraction électrostatique, la répulsion électrostatique, interaction hydrophobe, les forces de van der waals, l'empilement π-π et l'interaction acide-base.

L'influence du pH sur la capacité d'adsorption de RC, MO et BM sur les différents adsorbants utilisés est discutée.

Prenant en considération les points suivants :

- le point isoélectrique du rouge Congo est de **3** et par conséquent, ses structures moléculaires sont majoritairement négatives à pH> **3**[58].
- la constante pKa pour MO est d'environ **3,7.** Cela signifie qu'à un pH supérieur à **3,7**, la majorité des molécules de MO existent sous la forme chargée négativement[73].
- le pKa de BM est de **3,8** donc, pour des valeurs supérieures à cette valeur de pH, les espèces cationiques étaient les espèces BM prépondérantes dans les solutions[74].
- la valeur de pH_{PZC} de la Bt est égale à **8,3 ;** ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur la surface du solide est chargée négativement.
- La valeur de pH_{PZC} de la K10 est égale à **3,5** ainsi pour des pH supérieurs à cette valeur la surface du solide est chargée négativement
- Les pH initiaux de la suspension de la Bt avec RC, MO et BM sont : **8,1** ; **8,2** ; **8,4** respectivement.
- Les pH initiaux de la suspension de la K10 avec les colorants RC, MO et BM sont respectivement **6,88 ; 6,6 ; 7.**

Les pH initiaux des tests d'absorption K10/RC et K10/MO sont 6,8 ; 6,6 respectivement, à ces pH la surface de la K10 a des charges négatives et les structures moléculaires de RC et MO sont majoritairement négatives indiquant que les interactions électrostatiques répulsives seraient dominantes pour l'adsorption des colorants anioniques, entraînant une adsorption de colorant plus faible, voire même nul.
A l'inverse, au pH = **7**, du test K10/BM ou les espèces cationiques étaient les espèces BM prépondérantes dans la solution, l'adsorption s'effectue principalement via des interactions d'attraction électrostatiques entre la surface de la K10 négative et les cations BM.

L'interaction de la Bt avec BM (avec un pH=**8,4**) peut être expliquée de la même façon que K10/BM.
Selon les pH initiaux enregistré dans les tests d'adsorption Bt/RC et Bt/MO : **8,1** et **8,2** respectivement. La Bt a des charges positivement et les structures moléculaires de RC et MO sont majoritairement négatives indiquant que les interactions électrostatiques sont attractives mais nous remarquons une adsorption des colorants (RC, MO) perturbé, faible, voire même nul ; cela peut être expliqué par la présence de d'autres types d'interaction entre la Bt et les colorants.

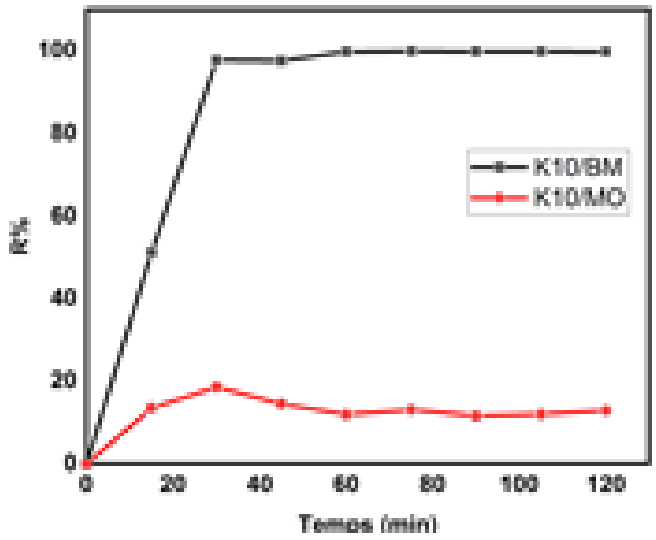
A l'issue de ces informations ; nous remarquons la dépendance de l'efficacité de l'adsorption des colorants cationiques et anioniques au pH qui suggère l'importance des interactions électrostatiques entre les colorants et les adsorbants utilisés, qui devraient être liées aux états de charge des espèces en interaction.

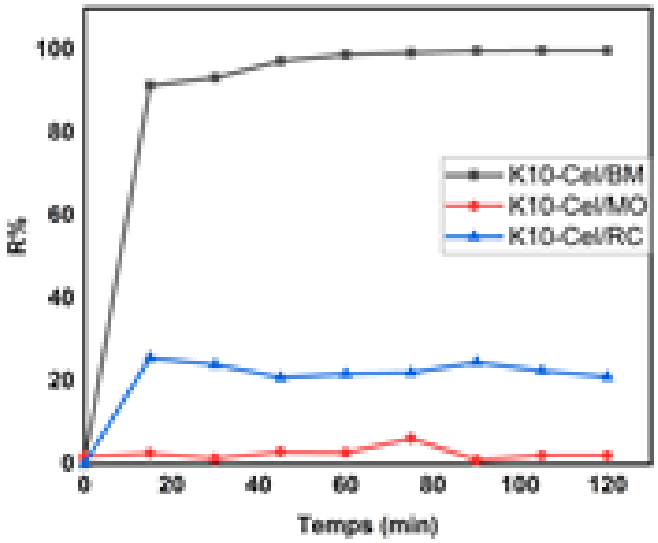
Après la modification de la K10 et Bt avec la cellulose, les deux échantillons K10-Cel-2 et Bt-Cel n'ont montré aucune adsorption du colorant RC. Cela peut s'expliquer par le fait que la cellulose porte des terminaisons OH^- sur sa surface, donc il y'avais une répulsion électrostatique entre les molécules de RC et les surfaces des adsorbants. Nous pouvons dire la même chose sur l'interaction Bt-Cel/MO. Par conséquent le phénomène de la répulsion électrostatique est inversé et devient attraction électrostatiques dans l'interaction Bt-Cel/BM ce qui explique le rendement élevé. Cependant l'échantillon K10-Cel-1 a montré des bons rendements d'adsorption avec les trois colorants indiquant un autre type d'interaction entre le K10-Cel-1 et les colorants ce qui est peut être due à un mauvais rinçage de l'échantillon.

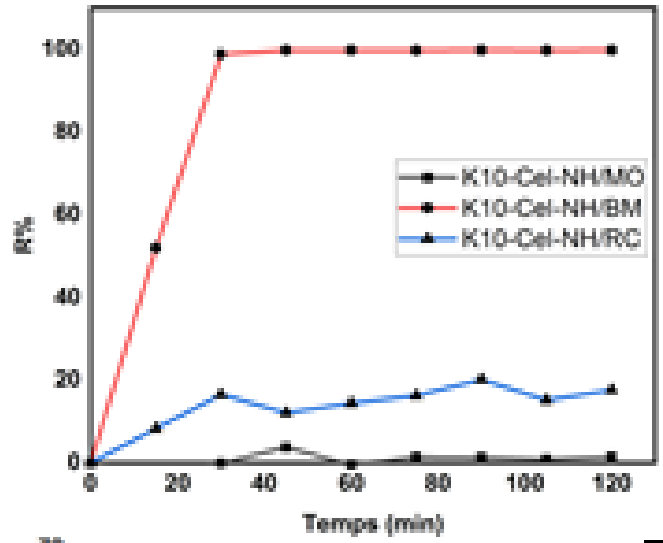
Les composites préparés par la modification de la K10 avec les différentes molécules organique (APTES, SC, EDTA) ont monté le même comportement de la K10-Cel-2.

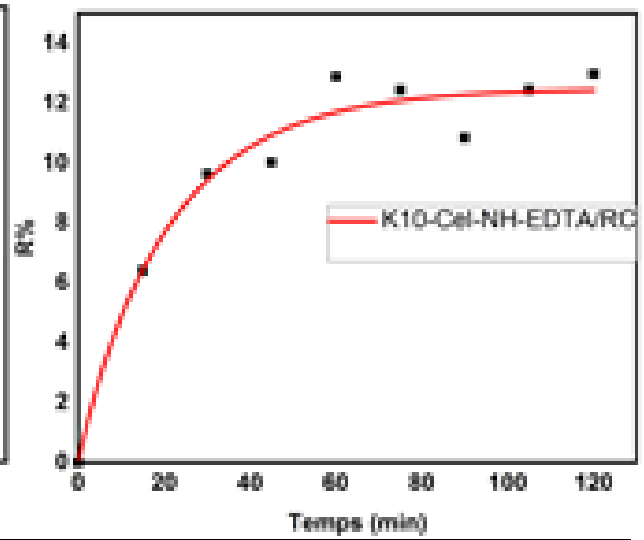
Le seul échantillon qui a donné des bons rendements avec RC et MO et un rendement d'adsorption nul avec BM, c'est l'échantillon K10-NH indiquant l'attraction électrostatique entre les terminaisons NH_3^+de l'adsorbant K10-NH et les espèces anioniques du RC et MO et répulsion électrostatique entre c'est terminaisons et les espèces cationiques de BM.

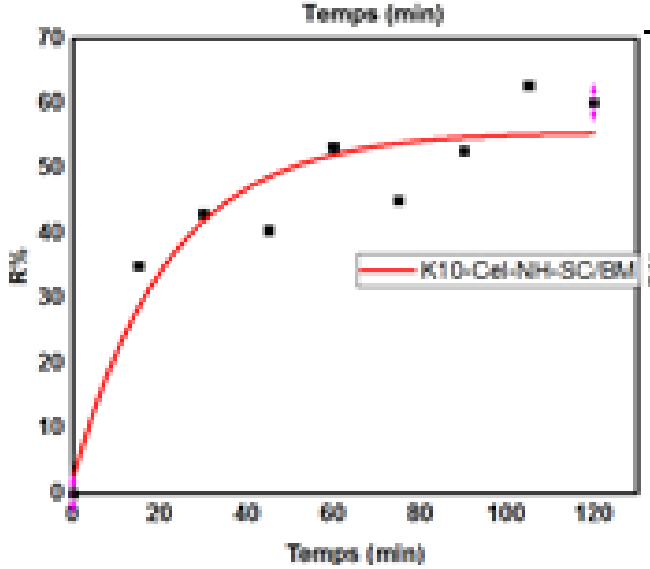
Les différentes courbes d'adsorption sont présentés dans la figure **III-9 :**

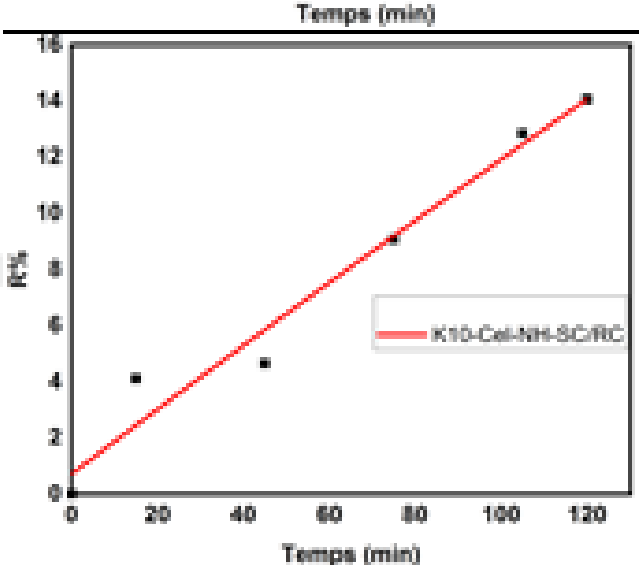

K10/BM
K10/MO
R%
Temps (min)


K10-Cel/BM
K10-Cel/MO
K10-Cel/RC
R%
Temps (min)


K10-Cel-NH/MO
K10-Cel-NH/BM
K10-Cel-NH/RC
R%
Temps (min)


K10-Cel-NH-EDTA/RC
R%
Temps (min)


K10-Cel-NH-SC/BM
R%
Temps (min)


K10-Cel-NH-SC/RC
R%
Temps (min)

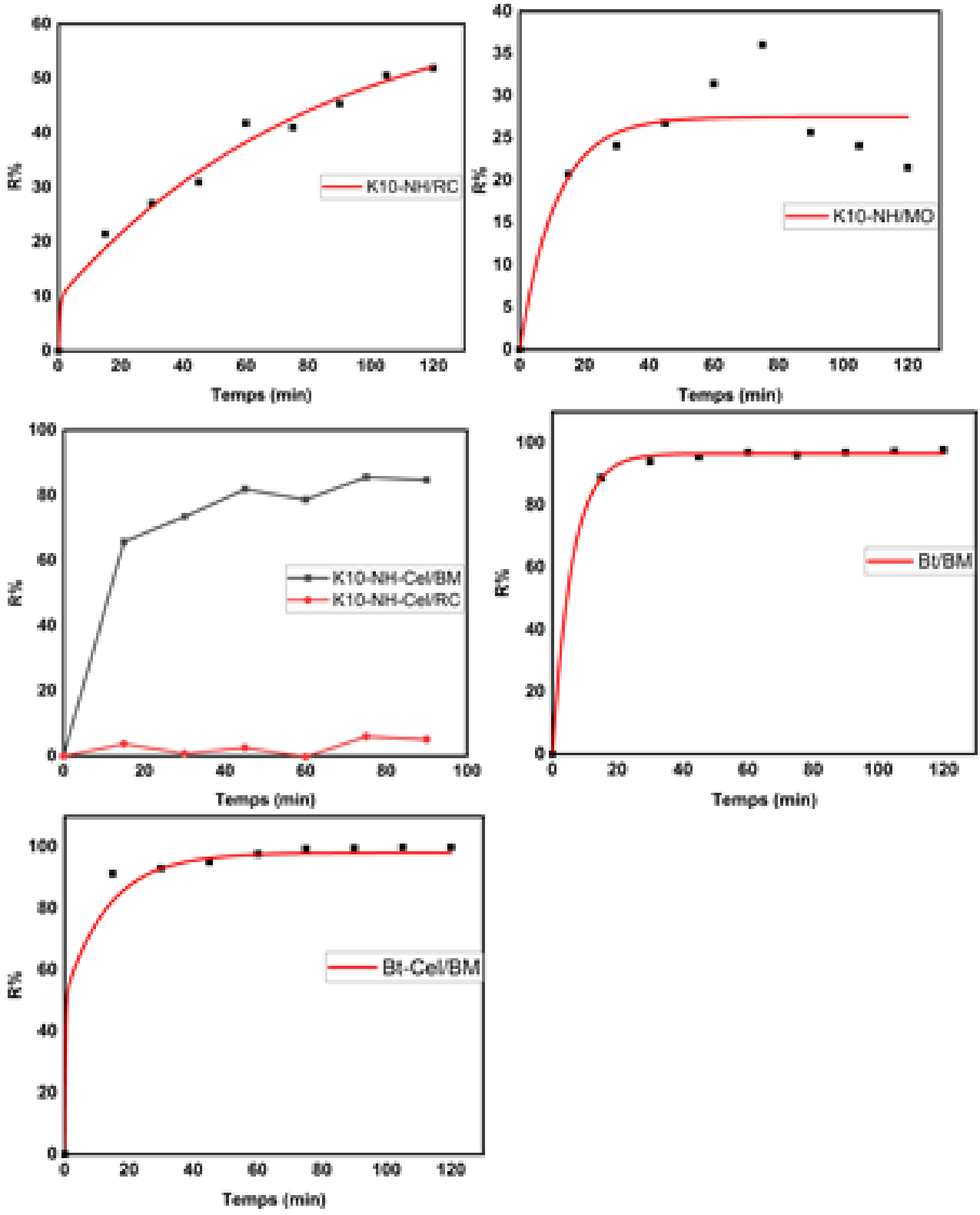


Figure III-9 : la cinétique d'adsorption des trois colorants par les 10 adsorbants rendement en fonction du temps

1. Teste d'adsorption des différents paramètres :

Nous avons testé la **K10** dans les différents paramètres montrés dans le tableau **III-5** avec leur taux d'adsorption :

Tableau III-5 : les conditions opératoires des trois tests effectués

	m_{ads}	[BM] ppm	V (mL)	Temps (min)	Taux(%) 15min	Taux(%) 30min	Taux(%) 45min	Taux(%) 120min
Teste1	0,05	50	100	2 heures	80,48	95,30	99,68	100
Teste2	0,02	24,5	100	2heures	51,08	69,47	77,76	91,76
Teste3	0,05	24,5	100	2heures	51,22	97,72	97,56	99,77

Les résultats de tableau **III-5** montre que :

Dans l'intervalle de **0** à **45 min** on remarque pour le teste 1 et 3 le taux d'adsorption à augmenter rapidement avec l'augmentation de la concentration, ainsi dans le teste 2 et 3 la diminution de la masse d'adsorbants ralentissait la cinétique d'adsorption puisque la diminution de la dose d'adsorbant entraîne une diminution du nombre de site disponibles pour l'adsorption.

La Figure **III-10** présente l'adsorption de BM sur la K10 :

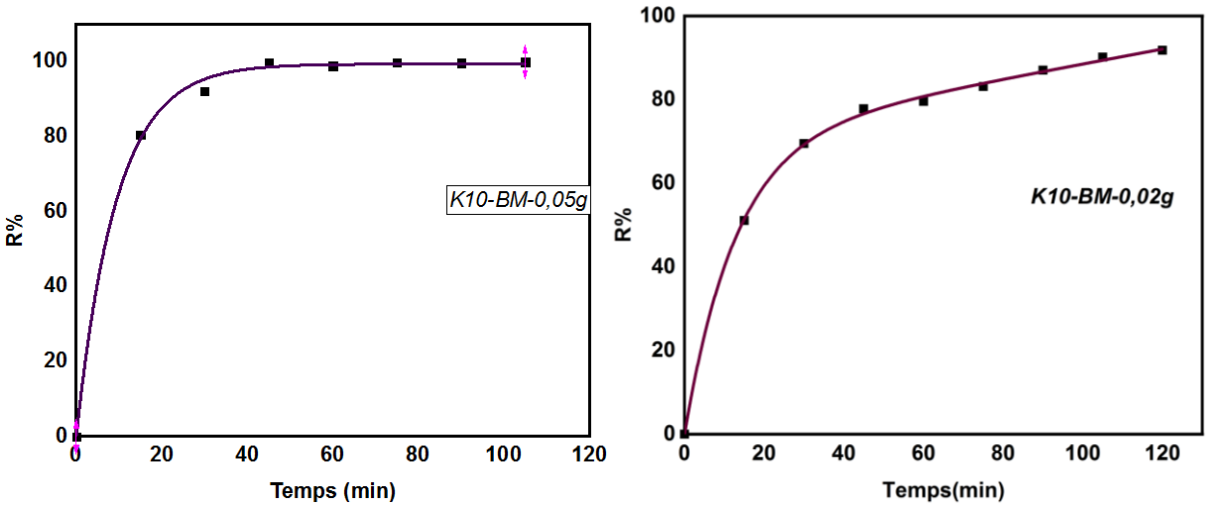


Figure III-10 : Effet de masse et concentration sur la cinétique d'adsorption de BM sur la K10

2. Effet de la concentration forte sur la bentonite brute :

Une étude de l'effet de la concentration sur l'adsorption de la bentonite avec deux séries de masses différentes est effectuée. Les concentrations utilisée dans cette étude (1ere série) sont **40 ; 60 ; 100 ; 120 ; 140** ppm avec une masse d'adsorbant de **0,2 g,** la figure **III-11** montre les différents résultats obtenue :

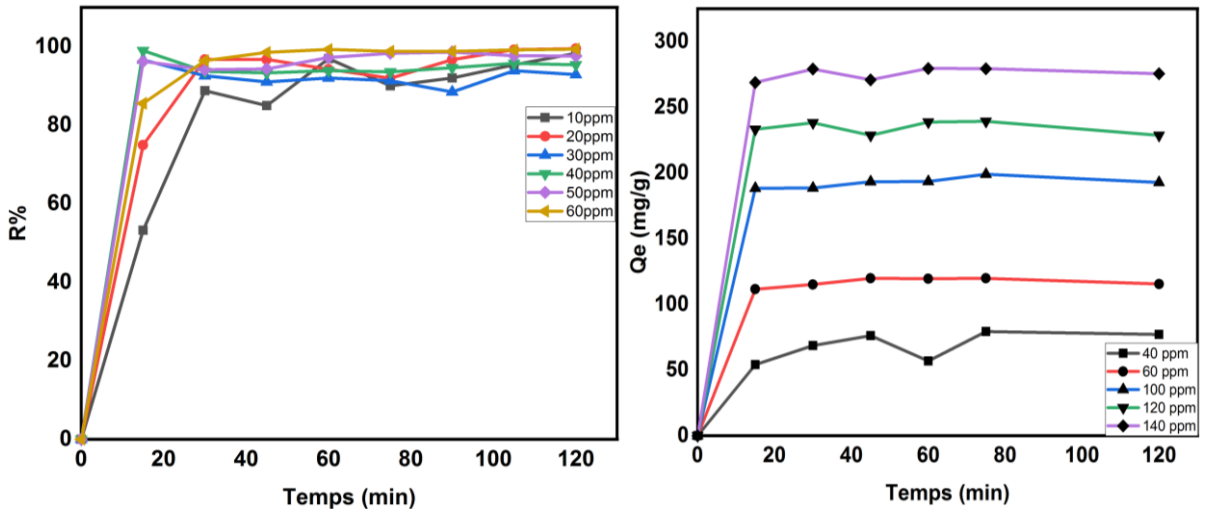


Figure III-11 : Cinétique d'adsorption de BM sur la Bt :A)-en fonction de rendement et b)- en fonction de la quantité adsorbée sur m=0,2 g de Bt.

La figure **III-11** montre que le taux d'adsorption augmente en fonction du temps à n'importe quelle concentration.

Le résultat présenté dans la figure **III-11**-a indiqué que le taux d'adsorption augmente rapidement pendant les **15** premières minutes : il atteint **67,70 %** pour la concentration de **40 ppm,** il est faible par rapport aux autres concentrations qu'ils ont atteint **90%**. Après **30 min,** l'adsorption est arrivée à un palier de stabilité (équilibre adsorption/désorption) qui est due à l'adsorption maximale du colorant. Cela exprime que le transfert de masse externe est très rapide dans les premiers temps ce qui implique une augmentation rapide de taux d'adsorption, ainsi l'augmentation instable peuvent indiquer que le transfert de masse interne associée à l'instabilité donne une augmentation lente [75].

On remarque que la capacité d'adsorption s'améliore avec l'augmentation de la concentration, elle atteint une valeur de **275,52 mg/g** pour une concentration de **140 ppm,** des résultats similaires ont été rapportés par C.A.P. Almeida et all.[20]**.** Ceci peut être attribué au rapport entre les sites actifs des pores disponibles sur la Bt et le nombre initial des molécules de BM, le tableau **III-6** montre la capacité d'adsorption finale de chaque concentration.

Tableau III-6 : capacité d'adsorption des fortes concentrations

Concentration (ppm)	**40**	**60**	**100**	**120**	**140**
Q_e (mg/g)	77,04	115,50	192,72	228,68	275,52

3. *Effet de concentration faible sur la bentonite :*

Les concentrations utilisées dans cette étude sont **10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50** ; **60 ppm** avec une masse d'adsorbant de **0,05 g ;** les résultats obtenus sont présentés dans la figure **III-12 :**

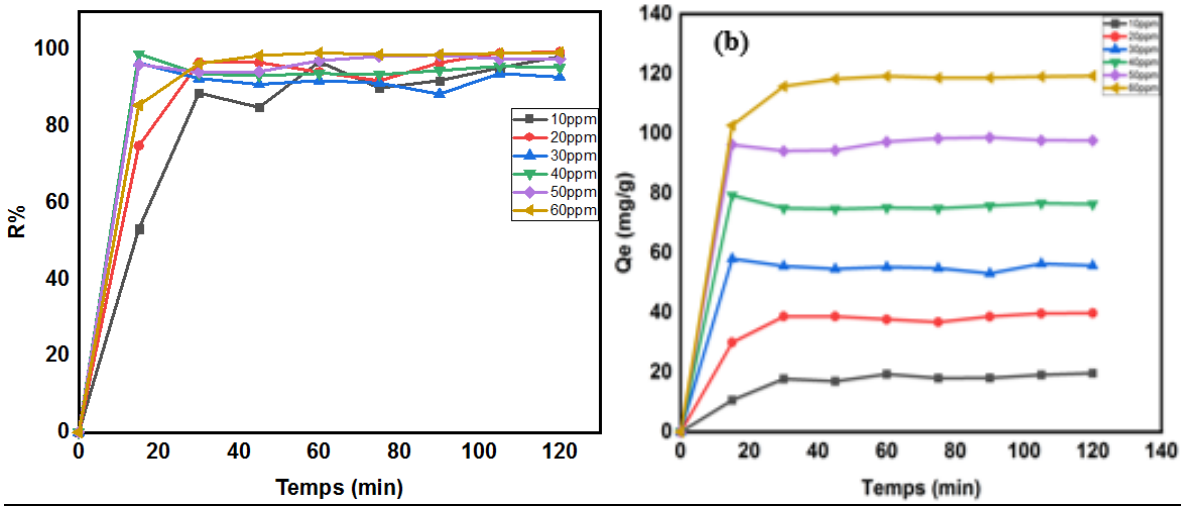


Figure III-12 : Cinétique d'adsorption de BM sur la Bt :a) rendement et b) la quantité adsorbée à faible concentration m=0,05 g.

Les mêmes remarques précédentes ont été observé dans cette partie, plus la concentration est élevée plus la capacité d'adsorption est grande, d'autre part la masse d'adsorbant joue un rôle important dans la cinétique d'adsorption qui a été lente dans les premiers temps, puis un palier de ralentissement signifie une stabilité due à la saturation des pores et le rendement devient maximum vers **98%**.

La capacité d'adsorption atteint des valeurs maximales à **119,27 mg/g** pour la concentration de **60 ppm**, le tableau **III-7** présente la capacité d'adsorption des faibles concentrations **:**

Tableau III-7 : Capacité d'adsorption des faibles concentrations.

Concentration (ppm)	**10**	**20**	**30**	**40**	**50**	**60**
Q_e (mg/g)	19,66	39,80	55,75	76,31	97,60	119,27

1. **Modélisation des isothermes d'adsorption :**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption qui se produise. Elles sont obtenues par la représentation graphique de $Q_e=f(C_e)$, Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

Les courbes d'isothermes d'adsorption sont présentées sur la figure **III-13** et les valeurs des paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin extrapolés à partir des équations (**I-1**, **I-4 et I-6**) de ces trois modèles sont présentés dans le tableau **III-8.**

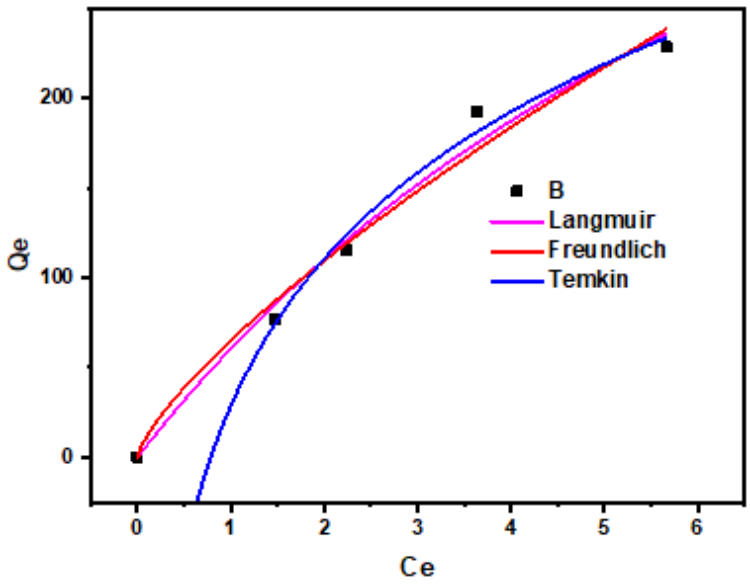


Figure III-13 : **Diagrammes d'isothermes obtenus par la bentonite brute.**

Tableau III-8 : Paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption du BM sur bentonite.

	Modèle Langmuir			**Modèle Freundlich**			**Modèle Temkin**		
	Q_m (mg/g)	**K_L (L/mg)**	**R^2**	**K_F**	**N**	**R^2**	**K_T**	**B**	**R^2**
Bleu de méthylène	622,5914	0,10768	0,98186	65,20769	1,33709	0,97325	1,27482	0,01601	0,97

L'étude des isothermes d'adsorption à partir des modèles de Freundlich, Langmuir et de Temkin nous permette de conclure que l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène sur la bentonite obéit au modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation qui est égal à **0,9818**. Ce qui suppose une adsorption en monocouche avec une absence d'interactions entre les molécules adsorbées.

Nous remarquons aussi que la valeur de l'intensité d'adsorption N=1/n qui dépend à la fois de la nature ainsi de la force du processus d'adsorption elle est inférieur à 1 (N=**0,7479**). En revanche les paramètres R_L et 1/n inférieurs à **1** obtenus, indiquent que l'adsorption de BM sur la bentonite brute est favorable, la capacité d'adsorption augmente, de nouveau sites d'adsorption apparaissent et l'adsorption est chimique[76].

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

L'utilisation des composites MMT-cellulose modifier avec des molécules organiques comme adsorbant a été largement rapportée dans la littérature et les résultats obtenus ont prouvé que les modifications peuvent améliorer l'efficacité d'adsorption de ces matériaux.

Le but de ce travail est d'essai d'améliorer le pouvoir d'adsorption des deux matériaux argileux synthétique (montmorillonite K10) et naturelle (Bentonite), l'étude que nous avons réalisée porte sur la synthèse des bio-composites à base d'argile, huit adsorbants ont été préparés par la modification de la K10 avec α-cellulose, APTES, EDTA, salicaldéhyde décrira en détail dans le chapitre 2 puis chaque étape de synthèse a été caractérisée par les techniques d'analyses (FTIR, DRX, BET).

Les résultats obtenus dans la FTIR confirment que les molécules organiques ont été bien fixées sur la K10 ainsi la DRX a prouvé l'évolution de la structure de l'argile à chaque étape de synthèse, de plus l'analyse adsorptions désorption de N_2 nous a permis de déterminer les différents surfaces spécifiques ainsi le volume et le rayon des pores.

L'étude de l'adsorption des trois colorants RC, MO et BM avec les adsorbants préparés, montre qu'à l'exception de l'adsorbant K10-NH, tous les autres adsorbants ont présenté un bon rendement en adsorption de BM, et très faible ou même des rendements nuls dans l'adsorption de RC et MO, cela peut s'expliquer par l'influence du pH du milieu réactionnel sur les interactions électrostatiques.

Puis une étude de la cinétique d'adsorption du colorant bleu de méthylène (adsorbat) sur la bentonite a été effectuée en deux séries dans la première série : **40 ; 60 ; 100 ; 120 et 140 mg/L** avec une masse de bentonite de **0,2 g** et les concentrations de la deuxième série sont **10 ; 20 ; 30 ; 40 ; 50 ; 60 ; mg/L** avec une masse de bentonite de **0,05g**. Les capacités d'adsorption en **mg/g** ont été calculées et nous avons trouvé que plus la concentration et forte plus la capacité d'adsorption est élevée elle atteint les **275,52 mg/g** pour une concentration de **140 ppm** et **119,27 mg/g** pour une concentration de **60 ppm** suivie d'une adsorption complète **100%.**

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que l'adsorption indique un modèle de Langmuir avec un coefficient de corrélation de **0,98** ce qui signifie une chimisorption en monocouche**.**

On déduit que la bentonite retenue dans cette étude peut être utilisée comme adsorbant pour le traitement des eaux polluées par le bleu de méthylène.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES

[1] M. Saeed, M. Munir, M. Nafees, S.S.A. Shah, H. Ullah, A. Waseem, Synthesis, characterization and applications of silylation based grafted bentonites for the removal of Sudan dyes: Isothermal, kinetic and thermodynamic studies, Microporous and mesoporous materials, 291 (2020) 109697.

[2] J. Herney-Ramirez, M.A. Vicente, L.M. Madeira, Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: a review, Applied Catalysis B: Environmental, 98 (2010) 10-26.

[3] M. del Mar Orta, J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, S. Medina-Carrasco, E. Alonso, Biopolymer-clay nanocomposites as novel and ecofriendly adsorbents for environmental remediation, Applied Clay Science, 198 (2020) 105838.

[4] A.O. Davice, physico-chemical removal of cu (ii) and cd (ii) ions from contaminated water using recyclable montmorillonite-cellulose nanocomposite.Mémoire de master.Université Kenyatta(2021)

[5] F. Bouazza, B. Benguella, S. Soussi, Elimination of pesticides by natural and modified clays, Canadian Journal of Chemistry, 96 (2018) 975-983.

[6] N. Somsesta, V. Sricharoenchaikul, D. Aht-Ong, Adsorption removal of methylene blue onto activated carbon/cellulose biocomposite films: Equilibrium and kinetic studies, Materials Chemistry and Physics, 240 (2020) 122221.

[7] E. Abu-Danso, S. Peräniemi, T. Leiviskä, T. Kim, K.M. Tripathi, A. Bhatnagar, Synthesis of clay-cellulose biocomposite for the removal of toxic metal ions from aqueous medium, Journal of Hazardous Materials, 381 (2020) 120871.

[8] I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, A.H. Hamzaoui, Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye : Characterization, adsorption study and activation mechanism, Journal of Molecular Structure, 1223 (2021) 128944.

[9] B. Zeyneb, B. Amira, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur une argile locale" région d'Oum-El-Bouaghi".Mémoire de master.Université Larbi Ben M'hidi de Oum El Bouaghi(2021).

[10] Q. Wang, Y. Wang, L. Chen, A green composite hydrogel based on cellulose and clay as efficient absorbent of colored organic effluent, Carbohydrate Polymers, 210 (2019) 314-321.

[11] S. Chentouf, Modification des Diatomites et Bentonites Algériennes par des Espèces Chimiques Minérales et Organiques. Synthèses, CaractérisationsetApplications.Thèse de doctorat.Université Mustapha Stambouli de Mascara(2020).

[12] H. Gallouze, Modification d'argile pour l'optimisation de l'adsorption de différents polluants: cas de la bentonite de Mostaganem. Thèse de doctorat.Université Houari Boumediene(2021).

[13] W. Li, P. Zuo, D. Xu, Y. Xu, K. Wang, Y. Bai, H. Ma, Tunable adsorption properties of bentonite/carboxymethyl cellulose-g-poly(2-(dimethylamino) ethyl methacrylate) composites toward anionic dyes, Chemical Engineering Research and Design,journal, 124 (2017) 260-270.

[14] M.F.I. Zailani, Surface engineering of cellulose for heavy metal and pesticide removal, certification of approval, university teknologi Petronas (2012).

[15] M. Matouq, N. Jildeh, M. Qtaishat, M. Hindiyeh, M.Q. Al Syouf, The adsorption kinetics and modeling for heavy metals removal from wastewater by Moringa pods, Journal of Environmental Chemical Engineering, 3 (2015) 775-784.

[16] F. Bengherabi, Synthèse, caractérisation et la complexation des cations métalliques Ag+ par la polyaniline chimique.Mémoire de master.Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira(2015).

[17] S. Hokkanen, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity, Water research, 91 (2016) 156-173.

[18] M.R. Abukhadra, M. Rabia, M. Shaban, F. Verpoort, Heulandite/polyaniline hybrid composite for efficient removal of acidic dye from water; kinetic, equilibrium studies and statistical optimization, Advanced Powder Technology, 29 (2018) 2501-2511.

[19] R.D. Kale, T. Potdar, V. Gorade, Treatment of CI Reactive Blue-21 effluent by microcrystalline cellulose grafted with APTES: kinetics, isotherm and thermodynamic study, Sustainable Environment Research, 29 (2019) 1-12.

[20] C. Almeida, N. Debacher, A. Downs, L. Cottet, C. Mello, Removal of methylene blue from colored effluents by adsorption on montmorillonite clay, Journal of colloïd and interface science, 332 (2009) 46-53.

[21] R. Boussahel, S.A. Ouldramoul, D. Harik, M. Mammar, K.M. Moussaoui, Valorisation de la sciure de bois par modification chimique dans l'élimination du pesticide 4, 4-DDT présent dans l'eau, European journal of water quality, 40 (2009) 75-93.

[22] J.V.T. Lacaran, R.J. Narceda, J.A.V. BILO, J.L. Leano Jr, Citric acid crosslinked nanofibrillated cellulose from banana (musa acuminata x balbisiana) pseudostem for adsorption of pb2+ and cu2+ in aqueous solutions, journal Scanning electron microscopy (SEM), 900 (2021) 1.

[23] R.D. Kale, T. Potdar, V. Gorade, Treatment of C.I. Reactive Blue-21 effluent by microcrystalline cellulose grafted with APTES: kinetics, isotherm and thermodynamic study, Sustainable Environment Research, 29 (2019) 7.

[24] Y. Lv, J. Ma, K. Liu, Y. Jiang, G. Yang, Y. Liu, C. Lin, X. Ye, Y. Shi, M. Liu, Rapid elimination of trace bisphenol pollutants with porous β-cyclodextrin modified cellulose nanofibrous membrane in water: adsorption behavior and mechanism, Journal of Hazardous Materials, 403 (2021) 123666.

[25] W.L. Low, Surface engineering of cellulose for phenols and 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-d) remova, certification of approval, university teknologi Petronas(2012).

[26] Z. Lian, Y. Li, H. Xian, X.-k. Ouyang, Y. Lu, X. Peng, D. Hu, EDTA-functionalized magnetic chitosan oligosaccharide and carboxymethyl cellulose nanocomposite: Synthesis, characterization, and Pb(II) adsorption performance, International Journal of Biological Macromolecules, 165 (2020) 591-600.

[27] M.E. Abd El-Aziz, K.H. Kamal, K.A. Ali, M.S. Abdel-Aziz, S. Kamel, Biodegradable grafting cellulose/clay composites for metal ions removal, International Journal of Biological Macromolecules, 118 (2018) 2256-2264.

[28] M.M. Islam, M.N. Khan, S. Biswas, T.R. Choudhury, P. Haque, T.U. Rashid, M.M. Rahman, Preparation and characterization of bijoypur clay-crystalline cellulose composite for application as an adsorbent, article Adv. Mater. Sci, 2 (2017).

[29] A. Amari, F.M. Alzahrani, K. Mohammedsaleh Katubi, N.S. Alsaiari, M.A. Tahoon, F.B. Rebah, Clay-polymer nanocomposites: Preparations and utilization for pollutants removal, Materials, 14 (2021) 1365.

[30] M. Faustini, L. Nicole, E. Ruiz‐ Hitzky, C. Sanchez, History of organic–inorganic hybrid materials: prehistory, art, science, and advanced applications, Advanced Functional Materials, 28 (2018) 1704158.

[31] S. Padmapriya, S. Harinipriya, K. Jaidev, V. Sudha, D. Kumar, S. Pal, Storage and evolution of hydrogen in acidic medium by polyaniline, International Journal of Energy Research, 42 (2018) 1196-1209.

[32] L. Bouna, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO2 en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux.Thèse doctoract.Université de Toulouse (2012).

[33] N. Dairi, H. Ferfera-Harrar, Elaboration et Caractérisation de Nano-biocomposites d'Acétate de Cellulose/Montmorillonite-Chitosane, Journal of Materials, Processes and Environment, 1 (2013) 44-47.

[34] K. Benyounesp, A. Benchabane, A. Mellak, Modification du comportement rhéologique d'une suspension de bentonite de forage par l'ajout de la cellulose polyanionique, mémoire de master, université de Boumerdés.

[35] W. Sajjad, T. Khan, M. Ul-Islam, R. Khan, Z. Hussain, A. Khalid, F. Wahid, Development of modified montmorillonite-bacterial cellulose nanocomposites as a novel substitute for burn skin and tissue regeneration, Carbohydrate Polymers, 206 (2019) 548-556.

[36] Z. Lin, S. Renneckar, D.P. Hindman, Nanocomposite-based lignocellulosic fibers 1. Thermal stability of modified fibers with clay-polyelectrolyte multilayers, Cellulose, 15 (2008) 333-346.

[37] J. Cai, M. Lei, Q. Zhang, J.-R. He, T. Chen, S. Liu, S.-H. Fu, T.-T. Li, G. Liu, P. Fei, Electrospun composite nanofiber mats of Cellulose@ Organically modified montmorillonite for heavy metal ion removal: Design, characterization, evaluation of absorption performance, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 92 (2017) 10-16.

[38] S. Hokkanen, B. Doshi, V. Srivastava, L. Puro, R. Koivula, arsenic (III) removal from water by hydroxyapatite- bentonite clay- nanocrystalline cellulose, environmental progress & sustainable energy, 38 (2019) 13147.
[39] O.C. Abunah. D, Andala. D,Ochoti. E., D. Andala, E. Ochoti, Physico-chemical removal of heavy metals from contaminated water using recyclable montmorillonite cellulose nanocomposite, Journal of Materials and Environmental Sciences ISSN : 2028-2508 CODEN : JMESCN, 12 (2019) 1349-1361.

[40] S.P. Santoso, L. Laysandra, J.N. Putro, J. Lie, F.E. Soetaredjo, S. Ismadji, A. Ayucitra, Y.H. Ju, Preparation of nanocrystalline cellulose-montmorillonite composite via thermal radiation for liquid-phase adsorption, Journal of Molecular Liquids, 233 (2017) 29-37.
[41] A. Kausar, R. Shahzad, J. Iqbal, N. Muhammad, S.M. Ibrahim, M. Iqbal, Development of new organic-inorganic, hybrid bionanocomposite from cellulose and clay for enhanced removal of Drimarine Yellow HF-3GL dye, International Journal of Biological Macromolecules, 149 (2020) 1059-1071.
[42] S.J. Peighambardoust, O. Aghamohammadi-Bavil, R. Foroutan, N. Arsalani, Removal of malachite green using carboxymethyl cellulose-g-polyacrylamide/montmorillonite nanocomposite hydrogel, International Journal of Biological Macromolecules, 159 (2020) 1122-1131.
[43] Y. Hu, C. Chen, L. Yang, J. Cui, Q. Hao, D. Sun, Handy purifier based on bacterial cellulose and Ca-montmorillonite composites for efficient removal of dyes and antibiotics, Carbohydrate Polymers, 222 (2019) 115017.
[44] P. Sirajudheen, P. Karthikeyan, M.C. Basheer, S. Meenakshi, Adsorptive removal of anionic azo dyes from effluent water using Zr(IV) encapsulated carboxymethyl cellulose-montmorillonite composite, Environmental Chemistry and Ecotoxicology, 2 (2020) 73-82.
[45] M.-m. Wang, L. Wang, Synthesis and characterization of carboxymethyl cellulose/organic montmorillonite nanocomposites and its adsorption behavior for Congo Red dye, Water Science and Engineering, 6 (2013) 272-282.
[46] S. Das, A. Barui, A. Adak, Montmorillonite impregnated electrospun cellulose acetate nanofiber sorptive membrane for ciprofloxacin removal from wastewater, Journal of Water Process Engineering, 37 (2020) 101497.
[47] M.R. Abukhadra, A. Adlii, A.M. El-Sherbeeny, A.T. Ahmed Soliman, A.E.E. Abd Elgawad, Promoting the decontamination of different types of water pollutants (Cd^{2+}, safranin dye, and phosphate) using a novel structure of exfoliated bentonite admixed with cellulose nanofiber, Journal of Environmental Management, 273 (2020) 111130.
[48] A. Agoudjil, S. Agoudjil, A. Bendada, Adsorption d'un cilorant bleu de methylene en solution aqueuse sur un bioadasorbant issu de dechets agricoles ecorce d'orange,mémoire de master, université l'arbi ben m'hidi oum el bouaghi (2020).
[49] N. Boukhalfa, M. Boutahala, N. Djebri, Synthesis and characterization of ZnAl-layered double hydroxide and organo-K10 montmorillonite for the removal of diclofenac from aqueous solution, Adsorption Science & Technology, 35 (2017) 20-36.
[50] D.S. Tong, C.W. Wu, M.O. Adebajo, G.C. Jin, W.H. Yu, S.F. Ji, C.H. Zhou, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto porous cellulose-derived carbon/montmorillonite nanocomposites, Applied Clay Science, 161 (2018) 256-264.
[51] S. Bouzid, Adsorption de polluants organiques sur une argile échangée aux phosphoniums, in, Thèse De Doctorat. Univ. Sci. Technol. d'Oran Mohamed Boudiaf(2015).
[52] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse.Thèse de doctorat. Université Côte d'Azur (2016).
[53] M. Naderi, Chapter Fourteen - surface area: brunauer–emmett–teller (bet), in: s. tarleton (ed.) progress in filtration and separation, academic press, oxford, 2015, pp. 585-608.
[54] J.A. Brame, C.S. Griggs, Surface area analysis using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) method: scientific operation procedure series: SOP-C, (2016).
[55] M.R. Abukhadra, A.S. Mohamed, A.M. El-Sherbeeny, A. Nadeem, S.F. Ahmad, Synthesis of exfoliate bentonite/cellulose nanocomposite as a delivery system for Oxaliplatin drug with enhanced

loading and release properties; cytotoxicity and pharmacokinetic studies, Chemical Physics Letters, 755 (2020) 137818.
[56] M. Raji, M.E.M. Mekhzoum, D. Rodrigue, A.e.k. Qaiss, R. Bouhfid, Effect of silane functionalization on properties of polypropylene/clay nanocomposites, Composites Part B: Engineering, 146 (2018) 106-115.
[57] Y. Li, H. Chen, J. Wu, Q. He, Y. Li, W. Yang, Y. Zhou, Preparation and characterization of APTES modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles, Applied Surface Science, 447 (2018) 393-400.
[58] K. Litefti, M.S. Freire, M. Stitou, J. González-Álvarez, Adsorption of an anionic dye (Congo red) from aqueous solutions by pine bark, Scientific Reports, 9 (2019) 1-11.
[59] M. Mahmoudian, P.G. Balkanloo, Clay-hyperbranched epoxy/polyphenylsulfone nanocomposite membranes, Iranian Polymer Journal, 26 (2017) 711-720.
[60] S.P. Chavan, G. Bishwa Bidita Varadwaj, K.M. Parida, B.M. Bhanage, Solvent‐Switchable Regioselective Synthesis of Aurones and Flavones Using Palladium‐Supported Amine‐Functionalized Montmorillonite as a Heterogeneous Catalyst, ChemCatChem, 8 (2016) 2649-2658.
[61] S. Ismadji, D.S. Tong, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, W.H. Yu, C.H. Zhou, Bentonite hydrochar composite for removal of ammonium from Koi fish tank, Applied Clay Science, 119 (2016) 146-154.
[62] J.N. Putro, S.P. Santoso, S. Ismadji, Y.-H. Ju, Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose–bentonite nanocomposite: improvement on extended Langmuir isotherm model, Microporous and Mesoporous Materials, 246 (2017) 166-177.
[63] A. Kurniawan, H. Sutiono, N. Indraswati, S. Ismadji, Removal of basic dyes in binary system by adsorption using rarasaponin–bentonite: Revisited of extended Langmuir model, Chemical Engineering Journal, 189-190 (2012) 264-274.
[64] R. Ahmad, I. Hasan, L-cystein modified bentonite-cellulose nanocomposite (cellu/cys-bent) for adsorption of Cu2+, Pb2+, and Cd2+ ions from aqueous solution, Separation science and technology, 51 (2016) 381-394.
[65] H. Khanjanzadeh, R. Behrooz, N. Bahramifar, W. Gindl-Altmutter, M. Bacher, M. Edler, T. Griesser, Surface chemical functionalization of cellulose nanocrystals by 3-aminopropyltriethoxysilane, International Journal of Biological Macromolecules, 106 (2018) 1288-1296.
[66] P. Wu, Y. Dai, H. Long, N. Zhu, P. Li, J. Wu, Z. Dang, Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies, Chemical Engineering Journal, 191 (2012) 288-296.
[67] Z. Xu, F. Lv, Y. Zhang, L. Fu, Synthesis and characterization of CPC modified magnetic MMT capable of using as anisotropic nanoparticles, Chemical Engineering Journal, 215 (2013) 755-762.
[68] F. Batana, M. Taouti, A. Guibadj, Cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène sur bentonite brute et traitée, Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 5 (2019).
[69] N.B. Brachemi-Meftah, C. Hebbar, élimination du cuivre en solution par adsorption sur argille de la ville de maghnia de l'ouest algerien, Journal of Water and Environmental Sciences, 1 (2017) 190-197.
[70] G. Gediz Ilis, Influence of new adsorbents with isotherm Type V on performance of an adsorption heat pump, Energy, 119 (2017) 86-93.
[71] B. Souheyla, Synthèse de polyoxométalates à base de vanadium et/ou de ruthénium. Application à l'époxydation du cyclohexène, in, Universite de Tlemcen, 2015.
[72] H. Schott, Interactions in the system: Clay‐detergent‐cellulose, Journal of the American Oil Chemists' Society, 45 (1968) 414-422.
[73] H.T. Dinh, N.T. Tran, D.X. Trinh, Investigation into the adsorption of methylene blue and methyl orange by UiO-66-NO2 nanoparticles, Journal of Analytical Methods in Chemistry, 2021 (2021).
[74] H.R. Sousa, L.S. Silva, P.A.A. Sousa, R.R.M. Sousa, M.G. Fonseca, J.A. Osajima, E.C. Silva-Filho, Evaluation of methylene blue removal by plasma activated palygorskites, Journal of Materials Research and Technology, 8 (2019) 5432-5442.
[75] b.l. bochera mekidiche, Préparation et caractérisation d'un matériau utilisé dans la dépollution des eaux.Mémoire de master environnement.Université Abu Bekr Belkaid de Tlemcen (2021).

[76] S. Jeddi, A. Ouassini, M. El Ouahhaby, H. Mghafri, Valorisation of natural mineral substances (NMS) at adsorption techniques: Case of olive oil mill waste waters, Journal of Materials and Environmental Science, 7 (2016) 488-496.

ملخص

في هذه الدراسة ، كنا مهتمين بتعديل نوعين من الطين من جهة ، المونتموريلونيت (K10) المعدل باستخدام α-cellulose و APTES و EDTA و Salicaldehyde ومن ناحية أخرى البنتونيت الخام (Bt) المعدل باستخدام α- السليلوز. . تتميز المواد الماصة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة بتقنيات DRX و FT-IR و BET. تؤكد النتائج التي تم الحصول عليها في أطياف FTIR أن الجزيئات العضوية كانت مثبتة جيدًا على K10 وبالتالي أثبت DRX تطور بنية الطين في كل مرحلة من التوليف. ثم تم إجراء اختبارات على دفعات على امتصاص الأصباغ (BM، MO، RC). كما تمت دراسة تأثير العوامل التشغيلية مثل التركيز الأولي على امتزاز الميثيلين الأزرق بواسطة البنتونايت الخام ، وبلغت سعات الامتصاص 119.27 مجم / جم و 275.52 مجم / جم لتركيزات 60 و 140 جزء في المليون على التوالي. تم تقييم بيانات الامتزاز التجريبية باستخدام نماذج متساوية الحرارة مختلفة (Langmuir و Freundlich و Temkin) ونماذج حركية. كان الامتصاص المتوازن لأزرق الميثيلين على البنتونايت الخام مرتبطًا بشكل أفضل بنموذج لانجمويز حيث كان R2 هو 0.98186

RÉSUMÉ

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la modification de deux types d'argile d'une part, la montmorillonite(K10) modifiée avec α-cellulose, APTES, EDTA et Salicaldéhyde et d'autre part la bentonite brute(Bt) modifiée avec α-cellulose. Les adsorbants ainsi obtenus ont été caractérisés par les techniques DRX, FT-IR et BET .Les résultats obtenus dans les spectres FTIR confirment que les molécules organiques ont été bien fixées sur la K10 ainsi la DRX a prouvé l'évolution de la structure de l'argile à chaque étape de synthèse. Ensuite des essais par lots ont été réalisés sur l'adsorption des colorants (BM, MO, RC). L'effet du paramètres opérationnel tels que le la concentration initiale a également été étudiée sur l'adsorption du bleu de méthylène par la bentonite brute, les capacités d'adsorption ont été atteintes de 119,27mg/g et 275,52mg/g pour les concentrations de 60 et 140ppm, respectivement. Les données expérimentales d'adsorption ont été évaluées à l'aide de différents modèles d'isothermes (Langmuir, Freundlich et Temkin) et cinétiques. L'adsorption à l'équilibre du bleu de méthylène sur la bentonite brute a été mieux corrélée avec le modèle de Langmuir avec R^2 étant 0.98186

ABSTRACT

In this study, we were interested in the modification of two types of clay on the one hand, montmorillonite (K10) modified with α-cellulose, APTES, EDTA and Salicaldehyde and on the other hand raw bentonite (Bt) modified with α-cellulose. The adsorbents thus obtained were characterized by DRX, FT-IR and BET techniques. The results obtained in the FTIR spectra confirm that the organic molecules were well fixed on the K10 so the DRX proved the evolution of the structure of the clay at each stage of synthesis. Then batch tests were performed on the adsorption of dyes (BM, MO, and RC). The effect of operational parameters such as initial concentration was also studied on the adsorption of methylene blue by raw bentonite, the adsorption capacities were achieved 119.27mg/g and 275.52mg/g for the concentrations of 60 and 140ppm, respectively. The experimental adsorption data were evaluated using different isotherm (Langmuir, Freundlich and Temkin) and kinetic models. The equilibrium adsorption of methylene blue on crude bentonite was best correlated with the Langmuir model with R2 being 0.98186.