

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté : Science Exacte  
Département : Chimie

## THÈSE

Présentée par

**HAMRI Nadia**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

Filière : Chimie

Option : Chimie et Environnement

Thème

Etude de la dépollution d'eaux usées par adsorption sur un  
matériau synthétisé à base de sous produit du kaolin Algérien

Soutenue le : 08/11/2025

Devant le Jury composé de :

**Nom et Prénom**

**Grade**

<b>Mr</b> BEY Said	Prof	Univ. de Bejaia	Président
<b>Mr</b> MOUNI Lotfi	Prof	Univ. de Bouira	Rapporteur
<b>Mr</b> BOUKERROUI Abdelhamid	Prof	Univ. de Bejaia	Co-rapporteur
<b>Mme</b> AIT BRAHAM Laila	Prof	Univ. de Bejaia	Examinatrice
<b>Mr</b> AOUDJIT Farid	MCA	Univ. de Bouira	Examineur
<b>Mr</b> BELHADJ Abd-Elmouneim	Prof	Univ. de Médéa	Examineur

Année Universitaire : 2024/2025

## Remerciements

Je tiens avant tout à exprimer ma gratitude envers **Dieu** Tout-Puissant, qui m'a insufflé le courage, la détermination, la patience, ainsi que la force morale et physique nécessaires pour surmonter les nombreux défis rencontrés tout au long de mon parcours dans le domaine de la recherche scientifique, aboutissant à l'accomplissement de ce travail de thèse.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Gestion et Valorisation de Ressources Naturelles et Qualités (LGVRNAQ) de l'Université AMO de Bouira, sous la direction de **Pr L. MOUNI**.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance à mon encadrant, le **Pr L. MOUNI**, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude. Préparer cette thèse sous sa direction a été un réel plaisir. Je tiens à le remercier chaleureusement pour sa disponibilité tout au long de ce parcours, son écoute attentive, ses conseils éclairés et, surtout, la confiance qu'il m'a toujours accordée. Ses critiques constructives, orientations précieuses et remarques enrichissantes ont grandement contribué à la structuration de ce travail.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à mon co-encadrant de thèse, le **Pr A. BOUKERROUI**, pour avoir accepté mon inscription au sein de l'Université de Bejaïa. Ses remarques pertinentes ont été d'une grande valeur et m'ont apporté une aide précieuse tout au long de ce travail.

Je tiens également à exprimer mon profond respect et ma gratitude aux **membres du jury**, qui ont généreusement accepté de participer à cette soutenance. Leur présence m'honore profondément, et leur évaluation de ce travail, à travers leurs remarques et critiques scientifiques, constitue une contribution précieuse à son enrichissement.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude au **Dr Imessaoudene Ali** pour ses idées précieuses et sa disponibilité, ainsi qu'à l'équipe du laboratoire de recherche de Rennes, en France : le **Pr Jean-Claude Bollinger** et le **Pr Abdeltif Amrane**, pour l'attention et l'intérêt qu'ils ont portés à ce travail de recherche. Je remercie également le **Pr Hai Nguyen Tran** pour son implication et son soutien. Enfin, je tiens à exprimer mes sincères remerciements au **Dr Tahraoui Hichem** pour sa collaboration précieuse et son apport significatif tout au long de la réalisation de ce projet.

Je tiens à adresser des remerciements tout particuliers à mes collègues de recherche, dont l'apport a été déterminant pour l'accomplissement de ce travail. J'aimerais exprimer ma reconnaissance particulière à **Sabrina** et **Nasma**, pour leur soutien et leur collaboration précieuse, ainsi qu'à l'ensemble des membres des équipes de recherche de la faculté SNV, sans oublier Melle **Attoui Hassiba**, l'ingénieure de laboratoire de recherche LGVRNAQ.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à toutes les institutions qui ont généreusement contribué à la réalisation de cette thèse. Mes remerciements s'adressent particulièrement au personnel de l'ONA, notamment à **M. Nouali Mouhamed** et **Mme Alliouche Kahina**, ingénieurs de laboratoire, ainsi qu'au responsable de la station d'épuration des eaux usées de Bouira (STEP), pour leur précieuse collaboration. Je tiens également à remercier le directeur de l'usine textile pour son soutien.

---

## Dédicaces

---

### *À mes chers parents*

Peu importe les mots que je choisis ou les gestes que j'accomplis, ils ne suffiront jamais à exprimer pleinement ma gratitude envers vous. Vous m'avez soutenu et encouragé sans relâche tout au long de mes années d'études. En ce jour si particulier, je vous dédie ce travail en témoignage de ma profonde reconnaissance et de mon amour sincère. Que Dieu vous garde en bonne santé.

### *À mon mari*

À mon cher mari *Allaoua*, ton amour et ton encouragement indéfectibles ont été les véritables sources de force dans ma vie. Je te dédie ce travail, qui n'aurait jamais pu être accompli sans ton soutien constant et ta présence au quotidien. Merci d'avoir été à mes côtés et de m'avoir soutenue tout au long de cette thèse.

### *À mes enfants*

Un immense merci à mes deux précieux anges, *Ryma* et *Ishak*. Vos sourires lumineux et votre amour inconditionnel ont été ma plus grande source d'inspiration. Je tiens à vous demander pardon pour les moments où j'ai dû m'éloigner de vous afin de mener à bien ce travail. Que Dieu vous protège toujours.

« Je vous aime profondément »

### *À toute ma famille*

À mes chers frères : *Lakhdar*, *Saïd* et *Azouaou*.

À mes chères sœurs : *Kahina*, *Hakima* et *Sabrina* que Dieu protège vos époux et vos enfants.

À la mémoire de mon oncle *Malik* : que Dieu accueille ton âme dans Son vaste paradis.

### *À ma belle-famille*

À ma belle-mère : je te souhaite une longue vie et que Dieu te garde en bonne santé.

À la mémoire de mon beau-père : que Dieu accorde à ton âme une place dans Son vaste paradis.

À mon beau-frère *Moussa* et à son épouse *Malika* : que Dieu protège vos enfants, *Amir* et *Safia*.

À mes chères belles-sœurs : *Ouerdia*, *Tarabt* et *Lynda* que Dieu protège vos maris et vos enfants.

À la mémoire de mes belles-sœurs *Louiza* et *Safia* : que Dieu accueille leurs âmes dans Son vaste paradis.

À ma nièce *Dyhia* et à mon neveu *Ismail* : je vous souhaite un avenir brillant et épanoui.

***Nadia***

**Liste des abréviations**

<b>ALL</b>	Toute les données	<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>BET</b>	Brunauer-Emmett-Teller	<b>OD</b>	Oxygène dissous
<b>BM</b>	Bleu de méthylène	<b>OMS</b>	Organisation mondiale de santé
<b>CEC</b>	Capacité d'échange cationique	<b>pHpzc</b>	pH du point de charge nulle
<b>DBO</b>	Demande biochimique en oxygène	<b>PSO</b>	Algorithme des essaims de particules
<b>DBO5</b>	Demande biochimique en oxygène mesurée à 5 jours	<b>q<sub>e</sub></b>	Quantité adsorbée à l'équilibre
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène	<b>q<sub>t</sub></b>	Quantité adsorbée à l'instant t
<b>DD</b>	Kaolin de Djebel Debagh	<b>R</b>	Coefficient de corrélation
<b>DD1</b>	Kaolin de Djebel Debagh variété 1	<b>R (%)</b>	Rendement d'élimination
<b>DD2</b>	Kaolin de Djebel Debagh variété 2	<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de détermination
<b>DD3</b>	Kaolin de Djebel Debagh variété 3	<b>R<sup>2</sup><sub>adj</sub></b>	Coefficient de détermination ajusté
<b>D<sub>p</sub></b>	Diamètre des pores	<b>RMSE</b>	Racine de l'erreur quadratique moyenne
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X	<b>S<sub>MB</sub></b>	Surface spécifique relative au bleu de méthylène
<b>E-U-V-B</b>	Eau usée violé bleuté	<b>V<sub>p</sub></b>	Volume poreux
<b>EDX</b>	Spectroscopie par Dispersion d'Énergie de rayons X	<b>λ<sub>max</sub></b>	Longueur d'onde maximale
<b>FRX</b>	Fluorescence à rayons X		
<b>GP</b>	Le processus gaussien		
<b>GPR</b>	Régression par le processus gaussien		
<b>GPR-PSO</b>	Régression par le processus gaussien couplé l'optimisation par essaimage de particules		
<b>IA</b>	Intelligence artificielle		
<b>IR</b>	Infrarouge		
<b>IRFT</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier		
<b>ISO</b>	Organisation internationale de normalisation		
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée		

---

## Liste des tableaux

---

### Chapitre I

<b>Tableau I-1</b> : Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants .....	11
<b>Tableau I-2</b> : Classification de l'industrie textile selon le type de fibres .....	14
<b>Tableau I-3</b> : Classification des colorants selon leur application industrielle.....	15

### Chapitre II

<b>Tableau II.1</b> : Caractéristiques du Kaolin de Djebel Debagh variété 3 (DD3, fiche technique) .....	52
<b>Tableau II-2</b> : Propriétés spécifiques de l'acide sulfurique et le SDBS.....	53
<b>Tableau II-3</b> : Propriétés du colorant BM .....	62
<b>Tableau II-4</b> : Propriétés physicochimiques de l'effluent industriel textile, Norme Algérienne et norme (OMS).....	75

### Chapitre III

<b>Tableau III-1</b> : Propriétés mésoporeuses du kaolin DD3 avant et après traitement à l'acide sulfurique à différentes concentrations.....	89
<b>Tableau III-2</b> : Caractéristiques des adsorbants DD3 et DD3–Traité.....	91
<b>Tableau III-3</b> : Composition chimique en oxydes (en %) des kaolinites DD3 et DD3–Traité déterminée par fluorescence X (FRX) .....	92
<b>Tableau III-4</b> : Propriétés texturales des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	97
<b>Tableau III-5</b> : Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption du colorant BM sur les adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	107
<b>Tableau III-6</b> : Paramètres des modèles isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant BM sur DD3 et DD3–Traité .....	109
<b>Tableau III-7</b> : Capacités maximales d'adsorption ( $Q_{max}$ , en mg/g) du colorant BM par divers adsorbants rapportées dans la littérature .....	109
<b>Tableau III-8</b> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BM sur DD3 et DD3–Traité .....	110/111
<b>Tableau III-9</b> : Performances du modèle GPR-PSO et caractéristiques du noyau optimal.....	113
<b>Tableau III-10</b> : Propriétés physico-chimiques de l'effluent avant et après traitement .....	118

### Chapitre IV

<b>Tableau IV-1</b> : Caractéristiques des adsorbants DD3 et DD3–SDBS .....	131
<b>Tableau IV-2</b> : Paramètres texturaux des adsorbants DD3 et DD3–SDBS déterminés par la méthode BET .....	136
<b>Tableau IV-3</b> : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant BM sur les matériaux DD3 et DD3–SDBS .....	149
<b>Tableau IV-4</b> : Paramètres des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du colorant BM sur les matériaux DD3 et DD3–SDBS .....	151
<b>Tableau IV-5</b> : Comparaison des conditions de préparation, de la capacité d'adsorption maximale ( $Q_{max}$ ) et du temps d'équilibre de différents adsorbants pour le colorant BM .....	152
<b>Tableau IV-6</b> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM par DD3 et DD3–SDBS .....	153
<b>Tableau IV-7</b> : Caractéristiques physico-chimiques de l'effluent violé-bleuté avant et après traitement .....	156

---

## Liste des figures

---

### Chapitre I

<b>Figure I-1</b> : Les industries majeures responsables du rejet de colorants dans l'environnement .....	10
<b>Figure I-2</b> : Structure chimique du bleu de méthylène (BM) .....	18
<b>Figure I-3</b> : Mécanisme général d'adsorption des contaminants .....	21
<b>Figure I-4</b> : Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'un adsorbant poreux.....	21
<b>Figure I-5</b> : Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption (la plage typique BET est indiquée dans les Types II et IV par les zones ombrées) ; ( $n_a$ ) est la quantité de gaz adsorbé ; ( $p/p^\circ$ ) est la pression relative .....	23
<b>Figure I-6</b> : Classification des minéraux argileux selon Grim.....	27
<b>Figure I-7</b> : Minéraux argileux :(a) kaolinite, (b) mica (illite), (c) vermiculite, (d) smectite (montmorillonite), (e) chlorite et (f) pyrophyllite (talc).....	28
<b>Figure I-8</b> : Différents types d'argiles selon leur structure : (a) Feuille 1:1,(b) Feuille 2:1, (c) Feuille 2:1:1.....	28
<b>Figure I-9</b> : Structure cristalline de la kaolinite .....	29
<b>Figure I-10</b> : Localisation géologique du kaolin de Djebel Debbagh .....	31
<b>Figure I-11</b> . Principales caractéristiques des minéraux argileux couramment utilisés dans les études d'adsorption.....	32
<b>Figure I-12</b> : CMC et formation de micelles de tensioactifs monomères .....	35
<b>Figure I-13</b> : Structure des agents de surface ioniques et non ioniques .....	35
<b>Figure I-14</b> : Structure chimique de SDBS.....	36

### Chapitre II

<b>Figure II-1</b> : Etapes de préparation du matériau DD3-Traité.....	55
<b>Figure II-2</b> : Etapes de préparation du matériau DD3-SDBS.....	57
<b>Figure II-3</b> : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde....	65
<b>Figure II-4</b> : Courbe d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène.....	66

### Chapitre III

<b>Figure III-1</b> : Résumé graphique de la partie activation acide du kaolin DD3 et adsorption du bleu de méthylène (BM).....	87
---	----

<b>Figure III-2</b> : Indice de bleu de méthylène (IBM) du DD3 avant et après traitement à l'acide sulfurique (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) à différentes concentrations (S/L = 1 g/L, temps de contact 24 h, T = 25 ± 3°C et pH non ajusté) .....	89
<b>Figure III-3</b> : pH au point de charge nulle des adsorbants DD3 et DD3-Traité.....	91
<b>Figure III-4</b> : DRX des adsorbants (a) DD3 et (b) DD3-Traité.....	94
<b>Figure III.5</b> : Analyse par MEB/EDX des adsorbants DD3 et kaolin DD3-Traité.....	95
<b>Figure III-6</b> : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des kaolinites DD3 et DD3-Traitée..	96
<b>Figure III-7</b> . Spectre IRTF de (a) DD3, (b) DD3-Traité, et (c) DD3-Traité –BM.....	98
<b>Figure III-8</b> : Effet du temps de contact et de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption de (a) DD3 et (b) DD3-Traité (m/V = 1 g/L, 25 ± 3°C, et pH non ajusté) .....	101
<b>Figure III-9</b> : (a)-(d) : Effets de la concentration de BM, de la masse d'adsorbant (rapports solide/liquide), du pH de la solution et de la force ionique sur l'adsorption de BM sur DD3 et DD3-Traité (T= 5 ± 3°C, et pH non ajusté).....	104
<b>Figure III-10</b> : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant BM par (a-b) le DD3 et (c-d) le DD3-Traité, à différents pH de solution et pour diverses concentrations initiales du colorant BM .....	105
<b>Figure III-11</b> : Variation de la quantité de BM adsorbée sur DD3 et DD3-Traité en fonction du temps (0-180 min), modélisée selon le modèle de pseudo-second ordre (M-P-S-O), présentée sous forme non linéaire (S/L = 1 g/L, T = 25 ± 3°C, pH non ajusté). .....	106
<b>Figure III-12</b> : Isothermes d'adsorption du BM sur DD3 et DD3-Traité : ajustements selon les modèles de Langmuir et de Freundlich (m/V = 1g/L, T = 25 ± 3°C, pH non ajusté) .....	108
<b>Figure III-13</b> : Analyse de la multicollinéarité entre les variables d'entrée .....	112
<b>Figure III-14</b> : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle GPR-PSO : (a) données d'apprentissage, (b) données de test, (c) données de validation, (d) ensemble complet des données .....	114
<b>Figure III-15</b> : Résidus relatifs au modèle établi selon différentes techniques en fonction des valeurs estimées : (a) Relation entre les données expérimentales et prédites, (b) Résidus d'erreurs, (c) Répartition des erreurs par instance, et (d) Distribution des fréquences d'erreurs .....	115/116
<b>Figure III-16</b> : Interface MATLAB pour la prédiction de la quantité adsorbée à l'aide du modèle GPR-PSO.....	117
<b>Figure III-17</b> : (a) Valeurs de DCO d'effluent violet-bleuté avant et après adsorption sur le DD3-Traité ; (b) Effet du temps de contact sur la décoloration de l'effluent avec le DD3-Traité (pH de l'effluent, m/V = 1 g/L et 25 ± 3°C) .....	120

## Chapitre IV

<b>Figure IV-1</b> : Schéma récapitulatif du greffage du kaolin DD3 par le surfactant SDBS et de l'adsorption du bleu de méthylène (BM).....	130
<b>Figure IV-2</b> : pH au point de charge nulle (pHPZC) des adsorbants DD3 et DD3-SDBS.....	131

**Figure IV-3** : DRX des adsorbants DD3 et DD3-SDBS.....132

**Figure IV-4** : Images MEB des adsorbants DD3 et DD3-SDBS avant et après adsorption du bleu de méthylène (BM) ( $C_0 = 250$  mg/L, pH non ajusté, dose = 1 g/L,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , temps de contact = 60 min) ; analyses EDX de DD3, DD3-SDBS et DD3-SDBS et DD3-SDBS-BM ..... 134

**Figure IV-5** : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des adsorbants DD3 Et DD3 SDBS.....135

**Figure IV-6** : Spectre FTIR de (a) DD3, (b) SDBS, (c) DD3-SDBS, (d) SDBS-DD3-BM et (e) DD3-SDBS-(E-U-V-B) ..... 138

**Figure IV-7** : Effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM sur la capacité d'adsorption de (a) DD3 et (b) DD3-SDBS ( $m/V = 1$  g/L,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  et pH non ajusté).....141

**Figure IV-8** : Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM par les adsorbants DD3 et DD3-SDBS ( $C_{\text{BM}} = 75$  mg/L,  $m/V = 1$  g/L et  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ).....142

**Figure IV-9** : Effet de la masse des adsorbants DD3 et DD3-SDBS sur l'adsorption du BM ( $C_{\text{BM}} = 75$  mg/L,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  et pH non ajusté).....144

**Figure IV-10** : Effet de la force ionique (NaCl) sur l'adsorption du BM par les adsorbants DD3 et DD3-SDBS ( $C_{\text{BM}} = 75$  mg/L,  $m/V = 1$  g/L,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).....145

**Figure IV-11** : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de BM sur (a – b) DD3 et (c – d) DD3-SDBS, à pH non ajusté et pH 11, respectivement, pour différentes concentrations initiales de BM .....147

**Figure IV-12** : Variation de la quantité de BM adsorbée sur DD3 et DD3-SDBS entre 0 et 180 minutes selon le modèle du pseudo-second ordre (M-P-S-O), représentée sous forme non linéaire ( $m/V = 1$  g/L,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté) .....148

**Figure IV-13** : Isothermes d'adsorption du BM sur DD3 et DD3-SDBS. DD3 : ajustements selon les modèles de Langmuir et de Freundlich ( $m/V = 1$  g/L,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).....150

**Figure IV-14** : Mécanismes d'adsorption du colorant BM sur le DD3 SDBS.....155

**Figure IV-15** : (a) Valeurs de DCO d'effluent violet-bleuté avant et après adsorption sur le DD3-SDBS ; (b) Effet du temps de contact sur la décoloration de l'effluent avec le DD3-Traité (pH de l'effluent,  $m/V = 1$  g/L et  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) ..... 158

---

**Table des matières**

---

**Remerciements** ..... ii  
**Dédicaces** ..... iii  
**Listes des abréviations** ..... iv  
**Liste des tableaux** .....v  
**Liste des figures** ..... vi  
**Introduction générale** ..... 1  
**Références bibliographiques** ..... 5

**Chapitre I : Synthèse bibliographique**

**I) Synthèse bibliographique** ..... 9

**I-1) Généralités sur les eaux usées de textile** ..... 9

    I-1-1) Définition des colorants ..... 11  
    I-1-2) Historique de l'utilisation des colorants .....11  
    I-1-3) Estimations des Chercheurs sur les Colorants de l'Industrie Textile ..... 13  
    I-1-4) Classification de colorants ..... 13  
    I-1-5) Le colorant bleu de méthylène (BM) ..... 17  
    I-1-6) Impact des eaux usées sur l'environnement, la faune aquatique (algues, poissons) et la santé humaine ..... 18  
        I-1-6-1) Impact des colorants textiles sur l'écosystème aquatique .....18  
            I-1-6-1-1) Impact sur les poissons ..... 18  
            I-1-6-1-2) Impact sur les algues ..... 19  
        I-1-6-2) Impact sur la santé humaine ..... 19  
    I-1-7) Méthodes de traitement des colorants textiles ..... 19

**I-2) Aspects généraux sur le processus d'adsorption** ..... 20

    I-2-1) Définition et classification de l'adsorption ..... 20  
    I-2-2) Isothermes d'adsorption ..... 22  
    I-2-3) Approches théoriques pour la modélisation des isothermes d'adsorption .....24  
    I-2-4) Optimisation des paramètres d'adsorption par l'intelligence artificielle (IA) ..... 24

**I-3) Les matériaux adsorbants** ..... 25

    I-3-1) Définition et classification des argiles ..... 26  
        I-3-1-1) Kaolinite ..... 28  
            I-3-1-1-1) Le kaolin Tamazert KT ..... 30

I-3-1-1-2) Le kaolin Djebel Debbagh DD .....	30
I-3-1-2) Bentonite/ Montmorillonite .....	31
I-3-1-3) Sépiolite/palygorskite .....	31
I-3-1-4) Montmorillonite/smectite .....	32
I-3-2) Adsorption des molécules organiques sur la kaolinite .....	33
<b>I-4) Modification de la surface de la kaolinite .....</b>	<b>33</b>
I-4-1) Traitement acide .....	33
I-4-2) Modification organophile par greffage de tensioactif anionique .....	34
I-4-2-1) Définition et types de tensioactifs .....	34
I-4-2-1-1) Agents de surface anioniques .....	35
I-4-2-1-2) Agents de surface cationiques .....	36
I-4-2-1-3) Agents de surface amphotères .....	37
I-4-2-1-4) Agents de surface non ioniques .....	37
I-4-3) Procédés de modification de la surface des adsorbants par des tensioactifs .....	37
I-4-4) Élimination des polluants organiques à l'aide d'argiles organophiles .....	38
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>39</b>

## **Chapitre II : Techniques expérimentales**

<b>II) Techniques expérimentales .....</b>	<b>51</b>
<b>II-1) Les matériaux utilisés .....</b>	<b>51</b>
II-1-1) Le kaolin DD3 brut .....	51
II-1-2) Activation acide du kaolin.....	52
II-1-3) Modification organophile du kaolin par greffage de tensioactif SDBS.....	53
<b>II-2) Synthèse du matériau DD3–Traité .....</b>	<b>54</b>
II-2-1) Purification de la kaolinite DD3 brute .....	54
II-2-2) Activation acide de la kaolinite DD3 brute .....	55
<b>II-3) Synthèse du matériau DD3–SDBS .....</b>	<b>55</b>
II-3-1) Purification de DD3 et traitement avec H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	55
II-3-2) Préparation de la kaolinite homoionique (DD3 –Na <sup>+</sup> ) .....	56
II-3-3) Greffage de DD3 –Na <sup>+</sup> avec le SDBS .....	56
<b>II-4) Techniques et méthodes de caractérisations des kaolinites synthétisés (DD3-Traité et SDBS-DD3).....</b>	<b>57</b>
II-4-1) Indice de bleu de méthylène (IBM) et de la surface spécifique (SBM) .....	57
II-4-2) Capacité d'échange cationique (CEC) .....	58
II-4-3) pH au point de charge nulle (pHPZC) .....	59

---

II-4-4) Composition chimiques des adsorbants .....	60
II-4-5) Structure cristalline des adsorbants .....	60
II-4-6) Morphologie de surface et la composition élémentaire des adsorbants .....	60
II-4-7) Propriétés texturales des adsorbants .....	61
II-4-8) Groupes fonctionnels à la surface des adsorbants .....	61
<b>II-5) Description des polluants étudiés .....</b>	<b>62</b>
II-5-1) Colorant bleu de méthylène (BM) .....	62
II-5-2) Effluent industriel textile .....	62
<b>II-6) Application à l'adsorption du colorant BM .....</b>	<b>63</b>
II-6-1) Protocole expérimental d'adsorption du bleu de méthylène en batch .....	63
II-6-2) Analyse des solutions colorées de BM .....	64
II-6-2-1) Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) de BM .....	64
II-6-2-2) Courbe d'étalonnage de colorant BM .....	65
II-6-3) Effet de divers paramètres sur l'adsorption du colorant BM par les adsorbants préparées .....	66
II-6-3-1) Effet du temps de contact et de la concentration du colorant BM .....	66
II-6-3-2) Effet de la masse d'adsorbant .....	67
II-6-3-3) Effet du pH .....	67
II-6-3-4) Effet de la force ionique .....	67
II-6-3-5) Effet de la température .....	67
II-6-4) Cinétique d'adsorption .....	68
II-6-5) Isothermes d'adsorption .....	68
II-6-6) Etude thermodynamique .....	70
<b>II-7) Optimisation des paramètres d'adsorption à l'aide des méthodes d'apprentissage automatique (Machine Learning) .....</b>	<b>71</b>
II-7-1) Régression du processus gaussien (PG) couplée à l'optimisation des essais de particules (GPR-PSO) .....	72
II-7-2) Critères d'évaluation statistique .....	73
<b>II-8) Application de DD3-Traité à l'adsorption de colorants de l'effluent industriel textile .....</b>	<b>74</b>
II-8-1) Propriétés physico-chimiques de l'effluent industriel textile .....	74
II-8-2) Temps de contact entre l'adsorbant et l'effluent .....	75
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>76</b>

**Résultats et discussion**

**Chapitre III : Kaolins DD3 et DD3–Traité**

<b>III) Caractérisation des kaolins DD3 et DD3–Traité, adsorption du bleu de méthylène ainsi que de colorants industriels textiles .....</b>	<b>86</b>
<b>III-1) Introduction.....</b>	<b>86</b>
<b>III-2) Caractérisation des matériaux kaoliniques DD3 et DD3–Traité .....</b>	<b>87</b>
III-2-1) Effet de la concentration en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sur les propriétés mésoporeuses des matériaux kaoliniques DD3 et DD3 activé .....	88
III-2-2) Propriétés physico-chimiques des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	90
III-2-2-1) Capacité d'échange cationique (CEC) .....	90
III-2-2-2) Détermination du pH au point de charge nulle (pHPZC).....	91
III-2-3) Composition chimiques des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	92
III-2-4) Structure cristalline des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	93
III-2-5) Morphologie de surface et la composition élémentaire des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	94
III-2-6) Propriétés texturales des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	96
III-2-7) Groupes fonctionnels des surfaces des adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	97
<b>III-3) Application des adsorbants DD3 et DD3–Traité à l'adsorption du colorant BM.....</b>	<b>99</b>
III-3-1) Effet de divers paramètres opératoires sur l'adsorption du colorant BM par les adsorbants DD3 et DD3–Traité .....	100
III-3-1-1) Effet du temps de contact .....	100
III-3-1-2) Effet de la concentration de la solution BM .....	101
III-3-1-3) Effet de la masse de l'adsorbant .....	102
III-3-1-4) Effet du pH .....	103
III-3-1-5) Effet de la force ionique .....	103
III-3-1-6) Effet de la température .....	104
III-3-2) Modélisation de la cinétique d'adsorption .....	105
III-3-3) Modélisation des isothermes d'adsorption .....	107
III-3-4) Etude thermodynamique .....	110
<b>III-4) Optimisation des paramètres d'adsorption par des approches d'apprentissage automatique (Machine Learning) .....</b>	<b>112</b>
III-4-1) Modélisation par régression du processus gaussien couplée à l'optimisation par essais particuliers (GPR–PSO) .....	112
III-4-2) Interface pour l'optimisation et la prédiction .....	115

**III-5) Application du DD3–Traité à l’adsorption de colorants d’un effluent industriel textile .....117**  
III-5-1) Propriétés physico-chimiques de l’effluent industriel textile ..... 118  
III-5-2) Temps de contact ..... 119  
**III-6) Conclusion ..... 120**  
**Références bibliographiques ..... 122**

**Chapitre IV : Kaolins DD3 et DD3–SDBS**

**IV) Caractérisation des kaolins DD3 et DD3–SDBS, et adsorption du bleu de méthylène ainsi que de colorants industriels textiles ..... 129**

**IV-1) Introduction ..... 129**

**IV-2) Caractérisation des matériaux kaoliniques DD3 et DD3–SDBS ..... 130**

IV-2-1) Propriétés physico-chimiques des adsorbants DD3 et DD3–SDBS ..... 130

IV-2-1-1) Capacité d’échange cationique (CEC) ..... 130

IV-2-1-2) Détermination du pH au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) ..... 131

IV-2-2) Structure cristalline des adsorbants DD3 et DD3–SDBS ..... 132

IV-2-3) Morphologie de surface et la composition élémentaire des adsorbants DD3 et DD3–SDBS ..... 133

IV-2-4) Propriétés texturales des adsorbants DD3 et DD3–SDBS ..... 135

IV-2-4) Groupes fonctionnels à la surface des adsorbants DD3 et DD3–SDBS .....137

**IV-3) Application des adsorbants DD3 et DD3–SDBS à l’adsorption du colorant BM ..... 139**

IV-3-1) Effet de divers paramètres opératoires sur l’adsorption du colorant BM par les adsorbants DD3 et DD3–SDBS ..... 140

IV-3-1-1) Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant BM ..... 140

IV-3-1-2) Effet du pH initial de la solution ..... 142

IV-3-1-3) Effet de la masse des adsorbants ..... 143

IV-3-1-4) Effet de la force ionique ..... 144

IV-3-1-5) Effet de la température ..... 146

IV-3-2) Modélisation de la cinétique d’adsorption ..... 147

IV-3-3) Modélisation des isothermes d’adsorption ..... 149

IV-3-4) Etude thermodynamiques ..... 153

**IV-4) Interactions possibles entre l’adsorbant DD3–SDBS et l’adsorbat BM ..... 154**

**IV-5) Application du DD3–SDBS à l’adsorption de colorants d’un effluent industriel textile ..... 156**

IV-5-1) Propriétés physico-chimiques de l'effluent industriel textile .....	156
IV-5-2) Temps de contact .....	157
<b>IV-6) Conclusion .....</b>	<b>159</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>161</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>166</b>
<b>Publications, brevets d'invention et communications .....</b>	<b>170</b>

# ***Introduction générale***

---

## **Introduction générale**

---

La protection de l'environnement constitue une préoccupation majeure de notre société, incitant au développement de procédés visant à améliorer les méthodes de dépollution tout en réduisant les sources de pollution. Parmi ces problématiques, la préservation de l'eau, ressource rare et précieuse, occupe une place cruciale. Essentielle à la vie sur Terre et à la durabilité environnementale, l'eau nécessite la mise en œuvre de mesures rigoureuses afin de garantir sa disponibilité et sa qualité [1].

L'industrialisation représente l'un des principaux facteurs responsables de la pollution des eaux, notamment en raison de l'expansion rapide de l'industrie chimique, qui a entraîné le rejet de nombreux polluants organiques dans les eaux usées [2–4]. Parmi ces polluants figurent les pesticides, les détergents, les métaux lourds, les colorants organiques, les antibiotiques, les phénols, ainsi que d'autres substances toxiques, dont les rejets massifs posent un problème environnemental majeur, contribuant chaque année à une dégradation croissante des ressources en eau [5–7]. La situation est aggravée par la présence de micropolluants persistants, qui menacent gravement les écosystèmes aquatiques, la santé humaine et l'équilibre environnemental [8, 9].

Les colorants organiques figurent aujourd'hui parmi les principales sources de pollution des cours d'eau, en raison de leur production massive dans divers secteurs industriels. Ils constituent des matières premières essentielles pour de nombreuses industries telles que le textile, le cuir, le papier, le plastique, la pharmacie et la cosmétique [10]. Ces colorants sont couramment utilisés pour teindre des matériaux comme le coton, la soie ou encore le bois [11–14]. En 2021, le marché mondial des colorants a généré des revenus de plus de 42 milliards de dollars américains (USD), avec une production annuelle estimée à 700 000 tonnes [15]. Cependant, leur présence excessive dans les effluents industriels représente une menace sérieuse pour l'environnement et la santé humaine [16–21]. Leur nature non biodégradable et leur forte solubilité dans l'eau perturbent les écosystèmes aquatiques et présentent des risques importants pour la vie humaine. Le rejet non traité d'effluents colorés dans l'environnement entraîne une toxicité élevée et cause des dommages écologiques majeurs [14, 22–24].

Les risques associés à la présence de ces substances dans les eaux usées découlent principalement de leurs effets néfastes sur la santé. Elles peuvent provoquer des troubles respiratoires, des maladies gastro-intestinales, ainsi que des problèmes visuels, digestifs et mentaux. Leur toxicité peut également entraîner divers symptômes, tels que des vomissements, des nausées, des diarrhées, de la cyanose, des chocs, une gastrite, une jaunisse, une méthémoglobinémie, une accélération du rythme cardiaque, de la nécrose tissulaire, ainsi que des irritations cutanées et oculaires [25–28]. Face à ces dangers, il est crucial que les industries traitent efficacement leurs effluents avant de les rejeter dans l'environnement. Cela nécessite le développement de méthodes de traitement performantes, afin de minimiser cette pollution et de protéger à la fois les écosystèmes aquatiques et la santé humaine.

L'adsorption se distingue par son efficacité dans le traitement des eaux polluées, notamment pour l'élimination des colorants organiques, des métaux lourds et d'autres polluants. Elle présente des avantages tels que sa simplicité, sa rapidité et un coût souvent inférieur à celui d'autres méthodes de dépollution [19, 21, 22, 29–31]. L'optimisation de ce processus dépend principalement des propriétés de l'adsorbant, telles que sa surface spécifique, sa porosité et ses caractéristiques de surface, ce qui souligne l'importance des modifications chimiques et physiques pour améliorer ses performances.

La nouveauté de cette étude réside dans l'exploration du kaolin de Djebel Debbagh (DD3), un minéral argileux naturel abondant en Algérie, en tant que matériau adsorbant pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) dans les solutions aqueuses et les effluents industriels textiles. Bien que le pays dispose de riches réserves de kaolinite, le potentiel du DD3, en particulier après modification, n'a pas encore été étudié de manière approfondie dans ce contexte. Cette recherche vise ainsi à développer des adsorbants performants à partir de ce matériau local afin de proposer une solution efficace aux défis environnementaux liés au traitement des eaux usées.

Le DD3, reconnu pour son efficacité et son faible coût en tant qu'adsorbant, a été étudié afin d'évaluer son aptitude à éliminer les colorants cationiques, en particulier le bleu de méthylène (BM). Pour améliorer ses propriétés physico-chimiques, notamment l'acidité, la porosité et la surface spécifique, deux modifications de surface ont été réalisées : un traitement à l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), aboutissant au matériau DD3-Traité, et un greffage avec un tensioactif anionique, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), conduisant à la formation du composite DD3–SDBS.

Les matériaux synthétisés, DD3-Traité et DD3-SDBS, ont été caractérisés à l'aide de techniques avancées (DRX, FRX, IRTF, MEB/EDX, BET), puis comparés au DD3 brut. Leur performance d'adsorption a été évaluée à travers des essais en mode discontinu (batch) sur le colorant bleu de méthylène (BM) ainsi que sur des effluents textiles réels. Les résultats ont mis en évidence leur efficacité pour la dépollution des eaux usées industrielles, en contraste avec la majorité des études qui se limitent à des solutions synthétiques.

Cette recherche se distingue également par l'intégration de procédés innovants, notamment l'application de modèles prédictifs basés sur l'intelligence artificielle (IA). L'algorithme d'optimisation par essaim particulaire couplé à la régression de processus gaussien (GPR-PSO) a été utilisé pour modéliser et optimiser les paramètres du processus d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le matériau synthétisé DD3-Traité.

Ce manuscrit s'ouvre par une introduction générale traitant de la problématique de la pollution des eaux par les colorants textiles. Il met en lumière les dangers que ces substances représentent pour les écosystèmes, offre un aperçu du processus d'adsorption comme méthode efficace de traitement des effluents colorés, et présente les critères ayant motivé le choix du kaolin DD3 en tant qu'adsorbant performant, économique et respectueux de l'environnement.

La suite de ce document est organisée comme suit :

- Le premier chapitre de cette thèse est consacré à une synthèse bibliographique structurée en quatre sections. Celles-ci traitent respectivement des généralités sur les eaux usées, des principes fondamentaux du phénomène d'adsorption, des matériaux adsorbants retenus pour cette étude, ainsi que des différentes modifications de surface appliquées à la kaolinite DD3.
- Le deuxième chapitre présente les techniques et méthodes expérimentales utilisées pour la synthèse des adsorbants (DD3-Traité et DD3-SDBS) et leur caractérisation, ainsi que le dispositif expérimental mis en place pour les essais d'adsorption en mode batch. Il décrit également l'effluent industriel textile étudié, ainsi que la méthode d'optimisation du processus d'adsorption appliquée dans le cadre de cette recherche.
- Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des kaolins DD3 et DD3-Traité, ainsi qu'à l'analyse des résultats relatifs à leur capacité d'adsorption du bleu de méthylène (BM) et des colorants présents dans les effluents industriels textiles.. Ce

chapitre traite également de l'optimisation du processus d'adsorption à l'aide d'approches d'intelligence artificielle, notamment la régression par processus gaussien (GPR) et l'optimisation par essaim de particules (PSO).

- Le quatrième chapitre est dédié à la caractérisation des kaolins DD3 et SDBS-DD3, ainsi qu'à l'évaluation de leur performance d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) et des effluents textiles industriels réels.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui récapitule les résultats les plus significatifs de l'étude. Elle propose également des perspectives de recherche, des pistes d'approfondissement et des orientations pour les travaux futurs liés à cette thématique.

## Références bibliographiques

- [1] Hadadi, A. et al.: Comparison of four plant-based bio-coagulants performances against alum and ferric chloride in the turbidity improvement of bentonite synthetic water. *Water*, 14 (20), **2022**, p. 3324.
- [2] Jin, X. et al.: Hierarchical self-assembly of polyphenolic functionalized magnetic superstructure for enhanced removal of organic dyes. *Chem. Eng. J.*, 457, **2023**, p. 141142.
- [3] Medjili, C. et al.: Synthesis of novel PANI/PVA-NiCu composite material for efficient removal of organic dyes. *Chemosphere*, 313, **2023**, p. 137427.
- [4] Utami, M. et al.: Simultaneous photocatalytic removal of organic dye and heavy metal from textile wastewater over N-doped TiO<sub>2</sub> on reduced graphene oxide. *Chemosphere*, 332, **2023**, p. 138882.
- [5] Zen, S., Berrichi, F.: Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Desalination Water Treat.*, 57, **2014**, p. 1–9.
- [6] Fei, F. et al.: Facile solid-state synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption. *J. Solid State Chem.*, 291, **2020**, p. 121655.
- [7] Cheikh, S. et al.: Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the combination of Adsorption–Photocatalysis Process using Natural Hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 13 (2), **2023**, p. 336.
- [8] Huang, T. et al.: Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *J. Colloid Interface Sci.*, 543, **2019**, p. 43–51.
- [9] Alquzweeni, S.S., Alkizwini, R.S.: Removal of cadmium from contaminated water using coated chicken bones with double-layer hydroxide (Mg/Fe-LDH). *Water*, 12 (8), **2020**, p. 2303.
- [10] Hadadi, A. et al.: Parametrical Study for the Effective Removal of Mordant Black 11 from Synthetic Solutions: Moringa oleifera Seeds' Extracts Versus Alum. *Water*, 14 (24), **2022**, p. 4109.
- [11] Jawad, A.H., Abdulhameed, A.: Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. *Surf. Interfaces*, 18, **2019**.
- [12] Oussalah, A., Boukerroui, A.: Alginate-bentonite beads for efficient adsorption of methylene blue dye. *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.*, 5, **2020**.
- [13] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.

- [14] González-Crisostomo, J. et al.: Chabazite Synthesis and Its Exchange with Ti, Zn, Cu, Ag and Au for Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, **2022**.
- [15] Candamano, S. et al.: Batch and fixed bed adsorption of methylene blue onto foamed metakaolin-based geopolymer: A preliminary investigation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 197, **2023**, p. 761–773.
- [16] Errais, E. et al.: Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275, **2011**, p. 74–81.
- [17] Hajjaji, W. et al.: Effective removal of anionic and cationic dyes by kaolinite and TiO<sub>2</sub>/kaolinite composites. *Clay Miner.*, 51, **2016**, p. 19–27.
- [18] Kausar, A. et al.: Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods. *J. Mater. Res. Technol.*, 8, **2018**.
- [19] Lertcumfu, N. et al.: Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 602, **2020**, p. 125080.
- [20] Bouras, D. et al.: Economic and Ultrafast Photocatalytic Degradation of Orange II Using Ceramic Powders. *Catalysts*, 11, **2021**, p. 733.
- [21] Shikuku, V., Mishra, T.: Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Appl. Water Sci.*, 11, **2021**.
- [22] Adeyemo-Oloidi, A. et al.: Adsorption of dyes using different types of clay: A review. *Appl. Water Sci.*, 20, **2015**.
- [23] Hadadi, A. et al.: Dual Valorization of Potato Peel (*Solanum tuberosum*) as a Versatile and Sustainable Agricultural Waste in Both Biofloculation of Eriochrome Black T and Biosorption of Methylene Blue. *J. Polym. Environ.*, **2023**.
- [24] Oussalah, A. et al.: Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 124, **2018**.
- [25] Nagpal, M., Kakkar, R.: Selective adsorption and separation of toxic cationic dyes using hierarchically porous SDBS modified vaterite microspheres (Hr-SMV). *J. Phys. Chem. Solids*, 146, **2020**, p. 109598.
- [26] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.
- [27] Hsu, Y.-C. et al.: Modification of covalent organic framework by hydrolysis for efficient and selective removal of organic dye. *Appl. Surf. Sci.*, 612, **2023**, p. 155890.

- [28] Khan, I. et al.: Review on methylene blue: its properties, uses, toxicity and photodegradation. *Water*, 14 (2), **2022**, p. 242.
- [29] Chedri Mammam, A. et al.: Modeling and optimization of process parameters in elucidating the adsorption mechanism of Gallic acid on activated carbon prepared from date stones. *Sep. Sci. Technol.*, 55 (17), **2020**, p. 3113–3125.
- [30] Zhang, Q. et al.: Hierarchical Structure Kaolinite Nanospheres with Remarkably Enhanced Adsorption Properties for Methylene Blue. *Nanoscale Res. Lett.*, 14, **2019**.
- [31] Fei, F. et al.: Facile solid-state synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption. *J. Solid State Chem.*, 291, **2020**, p. 121655.

# ***Chapitre I***

## ***Synthèse Bibliographique***

## **I) Synthèse bibliographique**

Cette thèse a pour but principal la valorisation du kaolin provenant de Djebel Debbagh (Guelma, extrêmes est algérien) et son application dans le traitement des eaux usées. L'application a pour objectif d'éliminer le colorant bleu de méthylène (BM) présent en solution aqueuse en utilisant le kaolin DD3 comme adsorbant solide. Dans cette situation, notre synthèse bibliographique s'est concentrée sur les eaux usées (élimination de colorants), le processus d'adsorption et l'étude du kaolin DD3 en tant qu'adsorbant.

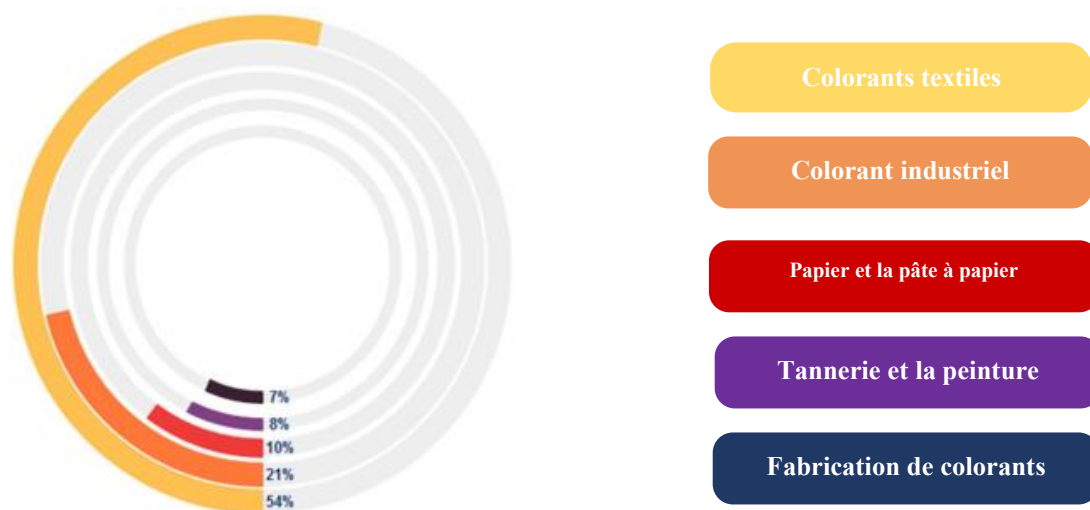
Tout d'abord, nous examinons les eaux usées sous divers aspects, incluant les types et l'historique des colorants, ainsi que les estimations de plusieurs chercheurs concernant leur utilisation et leurs impacts sur l'homme et l'environnement. Une explication détaillée du colorant bleu de méthylène (BM) est également fournie. Ce chapitre aborde les concepts essentiels des méthodes de traitement des colorants, en particulier le processus d'adsorption, et présente un matériau clé utilisé dans ce processus, à savoir les argiles, avec une analyse spécifique du kaolin DD3.

### **I-1) Généralités sur les eaux usées de textile**

La pollution est principalement due à l'industrialisation rapide et à l'urbanisation. Le développement technologique a conduit à la production de nombreux produits chimiques tels que les pesticides, les détergents, les métaux lourds, les colorants, les produits pharmaceutiques, les phénols et d'autres substances toxiques, qui représentent une menace sérieuse pour l'environnement. La croissance économique a augmenté la consommation d'eau, nécessitant un meilleur traitement et réutilisation des eaux usées, tout en améliorant les méthodes de dépollution et ce, en réduisant les sources de pollution [1].

Les effluents textiles, également appelés eaux usées de textile, contiennent de nombreux produits chimiques dangereux issus des processus de réajustement de teinture, d'impression et de finition. La composition des eaux usées varie dans le temps et peut inclure divers colorants, détergents, composés sulfurés, solvants, sels inorganiques, naphthol, colorants de cuve, nitrates, acide acétique, savons, composés de chrome et métaux lourds ; tels que le cuivre, l'arsenic, le plomb, le cadmium, le mercure, le nickel et le cobalt. Ces éléments, ainsi que certains produits chimiques auxiliaires tels que les fixateurs de teinture à base de formaldéhyde, des adoucissants à base d'hydrocarbures, rendent les effluents hautement toxiques [2]. De plus, les effluents des usines présentent souvent une température et un pH élevés, ce qui les rend particulièrement dangereux [3, 4].

De plus, lorsque ces effluents sont souvent surchargés en colorants, ils sont très dangereux pour l'environnement et la santé humaine. Leur présence dans les sources d'eau est intolérable, car elle compromet l'utilisation de l'eau pour des activités quotidiennes essentielles comme le bain, la cuisine, la boisson et le lavage [5]. Selon la littérature, cinq industries principales contribuent de manière significative à l'impact des effluents de teintures sur l'environnement (voir figure I-1). L'industrie textile, la plus polluante, est responsable de 54 % des rejets mondiaux, suivie par l'industrie de la coloration (21 %), le secteur du papier et de la pâte à papier (10 %), la tannerie et la peinture (8 %), et enfin la fabrication de colorants (7 %) [2, 5, 6]. La quantité exacte d'effluents de teinture rejetée par chaque industrie est inconnue, mais elle est suffisamment importante pour poser un problème environnemental. Il est donc crucial de mettre au point des méthodes de traitement efficaces pour limiter cette pollution [7–11].



**Figure I-1:** Les industries majeures responsables du rejet de colorants dans l'environnement [12].

L'industrie textile utilise environ 10 000 tonnes de colorants par an et génère 100 tonnes d'effluents de colorants, faisant d'elle la plus grande productrice d'eaux usées de teinture, en raison de ses importants besoins en eau [5, 13]. Les effluents de teinture de l'industrie textile sont causés par l'incapacité des tissus à adsorber complètement les colorants. En général, seuls 80 % des colorants sont fixés, et les tissus n'en absorbent que 25 % en raison de leur capacité limitée [5, 13].

### I-1-1) Définition des colorants

Les colorants sont des composés chimiques organiques, solubles dans l'eau ou dans l'huile. Conçus pour se lier fortement aux fibres, ils doivent également résister à divers effets extérieurs [6]. Ce sont généralement de grandes molécules aromatiques, composées d'anneaux interconnectés et de chaînes latérales.

Leur structure de résonance, essentielle pour le transfert de couleur, permet la formation de bandes d'absorption dans le spectre visible (380 à 780 nm). La couleur d'un colorant dépend de la combinaison de trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice. Le chromophore absorbe la lumière et détermine la couleur, tandis que l'auxochrome renforce cette couleur et améliore la solubilité du colorant. La matrice représente le reste de la molécule. La structure chimique du colorant, composée de groupements chromophores et auxochromes, permet de transformer la lumière blanche en couleur par absorption sélective. Ces données sont regroupées dans le tableau I-1 ci-dessous [14, 15].

**Tableau I-1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants [14, 15].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azoïque (-N=N-)	Amines (-NHX <sub>2</sub> )
Carbonyle (=C=O)	Hydroxyles (-OH)
Carbone (=C=C=C=)	Groupes carboxyles (COOH)
Carbone-azote (>C=NH ou -CH=N-)	Aldéhydes (-CHO),
Nitroso (-NO ou N-OH)	Acides sulfoniques (-SO <sub>3</sub> H)
Nitro (-NO ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Soufre (>C=S)	

Il existe environ 8 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Color Index (C.I.) sous 40 000 noms commerciaux. Chaque colorant est classé par un nom de code qui indique sa classe, sa couleur et un numéro d'ordre [14].

### I-1-2) Historique de l'utilisation des colorants

Le mot "dye" (teinture) vient du moyen anglais "deie" et de l'ancien anglais "dag" et "dah". La première utilisation connue de ce mot remonte à la fin du XI<sup>ème</sup> siècle [16].

Les yeux humains peuvent percevoir plus d'un million de couleurs, toutes présentes dans la nature. L'art de la teinture remonte à l'aube de la civilisation. Des preuves

archéologiques montrent des vêtements colorés et des traces de teinture de garance dans les ruines de la vallée de l'Indus (2600-1900 av. J.-C.). A cette époque, la première trace écrite de l'utilisation de colorants a été trouvée en Chine [6, 17].

Les peintures rupestres de « *El Castillo* » en Espagne datent d'environ 40 000 ans. La plus ancienne fibre de lin colorée, trouvée en République de **Géorgie**, remonte à environ 34 000 ans av. J.-C. [6, 16]. Entre 715 et 55 av. J.-C., dans l'Empire romain, la teinture de laine est devenue un métier, avec la pourpre utilisée pour teindre les vêtements. Après la conquête de **Suse** en 333 av. J.-C., **Alexandre le Grand** a découvert des tissus pourpres datant de 541 av. J.-C., dont 5 000 talents de tissu valaient aujourd'hui environ 68 millions de dollars.

Au XII<sup>e</sup> siècle, plusieurs guildes de peintres sont créées en Europe, comme à Londres en **1188**. À Florence, plus de 200 peintres, drapiers et tailleurs sont enregistrés au milieu du siècle. Au début du XV<sup>e</sup> siècle, **Cennino Cennini** publie son traité sur la peinture des étoffes, en décrivant la méthode d'impression. En **1429**, le premier livre européen sur la peinture, *\*Mariegola Dell'Arte de Tentori\**, est publié en Italie. À partir de **1507**, des pays européens comme la France, les Pays-Bas et l'Allemagne commencent à cultiver, à l'échelle industrielle, des plantes tinctoriales [6, 16].

La découverte des colorants synthétiques est liée au développement de la chimie organique et aux besoins du 19<sup>ème</sup> siècle. **William Henry Perkin**, en **1856**, a isolé un colorant violet en cherchant à produire de la quinine artificielle. Cette découverte a marqué le début de la production de colorants synthétiques à grande échelle, résolvant les problèmes des colorants naturels, mais entraînant de nouveaux défis, notamment la gestion des eaux usées industrielles non traitées. **Perkin** nomme la teinture « mauve », qui devient rapidement populaire auprès de la famille royale et lance une nouvelle industrie. Jusqu'au début du XX<sup>e</sup> siècle, l'industrie des colorants prospère, nécessitant leur classification. En **1924**, la première édition du Color Index est publiée, répertoriant plus de 1200 colorants organiques et synthétiques [5]. En **2014**, la production mondiale de colorants a dépassé 1,5 million de tonnes, dont 50 % sont destinés pour l'industrie textile. En **2016**, plus de 50 000 tonnes de colorants synthétiques étaient produites annuellement, dont environ 10 % se retrouvaient dans les masses de rejet d'eau [6]. Les statistiques récentes indiquent que la taille du marché mondial des colorants était évaluée à 33,2 milliards de dollars en **2021**. Le Color Index™ répertorie 27 000 produits individuels sous 13 000 noms et propriétés différents. En

Roumanie, les revenus générés par la fabrication de colorants et de pigments devraient atteindre environ 65,1 millions de dollars d'ici **2023** [6, 16].

### **I-1-3) Estimations des Chercheurs sur les Colorants de l'Industrie Textile**

Entre **2000** et **2020**, la population mondiale est passée de 6,1 à 7,8 milliards, avec 2 milliards de personnes ayant désormais accès à l'eau potable en toute sécurité [6, 18]. La croissance démographique rapide entraîne une surproduction industrielle et agricole, dégradant ainsi la qualité et la quantité d'eau. Divers contaminants, provenant notamment des industries textile, pharmaceutique, agroalimentaire ainsi que des activités domestiques, contribuent à cette crise de l'eau douce et potable [12, 19, 20].

Selon une étude de *Market Research Future*, le marché mondial des colorants textiles connaît une croissance annuelle de 8,13 % entre **2016** et **2023**. Cette augmentation pose des risques environnementaux importants, nécessitant des mesures législatives et technologiques appropriées [21].

Selon *Dutta et al. (2022)*, les industries textiles, notamment celles produisant du coton, sont de grandes sources de pollution de l'eau douce. En **2015**, l'industrie de l'habillement a utilisé 79 milliards de mètres cubes d'eau, suffisants pour remplir 32 millions de piscines olympiques. Ce chiffre devrait augmenter de 50 % d'ici **2030**, renforçant la pression sur une eau douce dont l'accès est déjà insuffisant [15].

Selon *Alegbe et Uthman (2024)*, l'utilisation des colorants est un aspect essentiel de la civilisation humaine, mêlant science, art, culture et industrie. Depuis les premières civilisations, qui utilisaient des sources botaniques, minérales et animales, jusqu'à la synthèse moderne de composés organiques, les colorants ont joué un rôle majeur dans le développement des sociétés et des économies. L'histoire des teintures reflète l'ingéniosité humaine et l'importance culturelle de la couleur, portée par le commerce et la découverte de nouvelles techniques d'extraction [22].

### **I-1-4) Classification de colorants**

Avec l'augmentation de la quantité et de la diversité des colorants au fil du temps, leur classification est devenue indispensable. Plusieurs systèmes de classification existent, fondés sur des critères tels que la structure chimique, la source, la couleur, la solubilité et les méthodes d'application. Cependant, les classifications les plus couramment utilisées se basent principalement sur leur structure chimique et leur mode d'application [6].

*Ghaly et al. (2014)* ont classé l'industrie textile en trois grandes catégories : les fibres cellulosiques comme le coton, la rayonne, le lin, la ramie, le chanvre et le lyocell, les fibres protéiques telles que la laine, l'angora, le mohair, le cachemire et la soie, et les fibres synthétiques y compris le polyester, le nylon, le spandex, l'acétate, l'acrylique, l'ingeo et le polypropylène. Le choix des colorants et des produits chimiques utilisés dans la teinture textile dépend principalement du type de fibres à traiter. Et, chaque catégorie nécessite des méthodes spécifiques afin d'obtenir des résultats optimaux. Le tableau I-2 présente les catégories les plus courantes [23].

**Tableau I-2** : Classification de l'industrie textile selon le type de fibres [23].

Industrie textile	Types de colorants	Exemples
<b>Fibres cellulosiques</b>	Réactif	Remazol, procion MX et cibacron F
	Direct	Rouge congo, jaune direct 50 et brun direct 116
	Naphtalique	Jaune rapide GC, écarlate rapide R et bleu rapide B
	Indigo	Blanc indigo, violet tyrien et carmin indigo
<b>Fibres protéiques</b>	Acide	Colorants azoïques
		Colorants au triarylméthane
		Colorants à l'antraquinone
	Lanaset	Bleu 5G et borbeau B
Dispersé	Jaune 218 et navy 35	
<b>Fibres synthétiques</b>	Basique	Orange basique 37 et rouge basique 1
	Direct	Direct Red 28 (rouge congo)

Les chercheurs *El Harfi et El Harfi (2017)*, *Dutta et al. (2022)*, ainsi que d'autres, ont proposé une classification des colorants fondée sur des critères tinctoriaux. Celle-ci repose sur la nature des groupes auxochromes présents dans les colorants ainsi que sur leurs domaines d'application spécifiques. Cette approche permet de mieux comprendre les propriétés et les usages des colorants en fonction de leur structure chimique et de leurs applications industrielles, comme le montre le tableau I-3 ci-dessous [6, 15, 24].

Tableau I-3 : Classification des colorants selon leur application industrielle [6, 15, 24].

Classification	Propriétés	Domaines d'applications
<b>Colorant direct</b>	Bonne affinité au tissu. Ce sont principalement des sels de sodium d'acide sulfonique ou d'acide carboxylique. Les propriétés de solidité sont moyennes ; la solidité au mouillé est principalement faible. Produit une large gamme d'eaux usées au cours du processus de teinture	Il est généralement utilisé pour la teinture de la viscose et des articles en coton.
<b>Colorants réactifs</b>	En formant une liaison covalente, les groupes réactifs contenant des halogènes sont présents dans les colorants réactifs et s'intègrent à la structure de la fibre. Présente une forte résistance au lavage, ce qui signifie qu'ils sont moins responsables de la production d'eaux usées	Souvent utilisé pour colorer les tissus en coton.
<b>Colorants basiques</b>	Il s'agit principalement de sels à base organique. Pour la production de couleur, cette structure de colorant contient des charges cationiques qui en sont responsables. Ce colorant est facilement soluble dans les alcools, mais pas dans l'eau.	Il est principalement utilisé pour l'acrylique et les produits liés au jute
<b>Colorants de cuve</b>	Dans leur composition, ces colorants sont généralement constitués d'un groupe céto et sont rendus solubles dans l'eau par cuvage.	Utilisés pour teindre le denim ou les jeans et les articles à base de coton
<b>Colorants dispersés</b>	Les tissus thermoplastiques hydrophobes sont teints avec ces colorants. L'agent dispersant est essentiel pour produire une dispersion dans l'eau.	Utilisés pour teindre l'acétate, le triacétate, le nylon, l'acrylique et les produits liés au polyester
<b>Colorants acides</b>	Les colorants acides sont principalement des sels carboxyliques ou d'acide sulfurique, ils forment principalement des liaisons ioniques,	Utilisé pour la teinture des fibres protéiniques et des produits à base de

	mais aussi des liaisons de Van-der-Waals et des liaisons H. En outre, les colorants acides sont appliqués dans un bain acide.	polyamide. Ces colorants permettent de teindre des tissus thermoplastiques hydrophobes
<b>Colorants azoïques</b>	Il s'agit principalement de substances colorantes mono ou bi-azoïques insolubles dans l'eau qui nécessitent des composants de couplage pour produire des couleurs.	Leur application est très variée. Le coton, le nylon et les matériaux apparentés au polyester
<b>Colorants de mordantage</b>	Ces colorants, également connus sous le nom de colorants au chrome parce qu'ils sont principalement constitués de chrome inorganique qui n'ont aucune affinité avec les matières textiles. Des agents de liaison chimiques, appelés mordants, les aident à adhérer à la fibre.	utilisés pour teindre les fibres protéiques naturelles, le nylon et les fibres modacryliques
<b>Colorants au soufre</b>	Les colorants au soufre utilisés pour produire des tissus de coton noirs et bruns sont analogues aux colorants de cuve. Ils contiennent une liaison disulfure dans leur structure.	Utilisé dans la teinture de la soie, du papier et du cuir
<b>Colorants anthraquinoniques</b>	Couvrent la quasi-totalité du spectre visible. En outre, comme les colorants à base d'anthraquinone possèdent des structures aromatiques collées, ils résistent longtemps à la dégradation	Utilisés pour teindre des fibres synthétiques (polyester, nylon) et naturelles (coton, laine).

Une autre méthode de classification des colorants repose sur leur structure chimique, et plus particulièrement sur la nature du groupe chromophore. En fonction de ces structures, les colorants sont répartis en plusieurs catégories. Les plus courantes ont été largement étudiées par divers auteurs [2, 14, 25–28], notamment les colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, triarylméthanes, cyanines, nitrés, nitrosés, phtalocyanines, xanthènes et thiazines.

**I-1-5) Le colorant bleu de méthylène (BM)**

Le bleu de méthylène (BM), découvert par *Heinrich Caro en 1876*, est le premier médicament synthétique utilisé en médecine. Il a trouvé de nombreuses applications, notamment comme colorant en microbiologie et comme marqueur en chirurgie. À des doses thérapeutiques inférieures à 2 mg/kg, il est considéré comme sans danger. Il est utilisé dans le traitement de l'encéphalopathie induite par la méthémoglobine, ainsi que dans certaines affections dermatologiques telles que l'herpès labial, l'eczéma herpétique, la candidose buccale et la leishmaniose cutanée. [29].

Le bleu de méthylène (BM) est l'un des colorants cationiques les plus couramment utilisés, notamment pour la teinture du coton, de la soie et du bois. Cependant, sa présence dans les eaux usées représente un danger important pour la santé, pouvant entraîner des troubles respiratoires, des maladies gastro-intestinales, la cécité, ainsi que divers troubles digestifs et neurologiques [30–33]. Dans l'eau, il se dissout sous forme de sel de phénothiazine [34], réduisant ainsi la transparence et bloquant la pénétration de la lumière solaire dans les écosystèmes aquatiques. Une exposition prolongée au BM présente également de sérieux risques pour l'environnement et la santé humaine, en raison de ses propriétés cancérogènes [30, 35, 36]. Sa toxicité peut provoquer divers symptômes, notamment des vomissements, nausées, diarrhées, cyanose, chocs, gastrites, jaunisse, méthémoglobinémie, accélération du rythme cardiaque, nécrose tissulaire, ainsi que des irritations cutanées et oculaires [37].

Le bleu de méthylène (BM) est un colorant aromatique hétérocyclique dont la structure comporte un atome d'azote protoné ( $-N^{+-}$ ), responsable de son caractère cationique, ainsi qu'un seul atome de soufre intégré dans l'anneau hétérocyclique (voir figure I-2). Sa charge positive, une fois ionisé, exerce des effets néfastes sur la flore et la faune aquatiques, même à très faible concentration [38–41]. Il possède une forte affinité tinctoriale, avec une coloration perceptible à des concentrations inférieures à 1 mg/L, ce qui le classe parmi les colorants toxiques [39, 42–44].

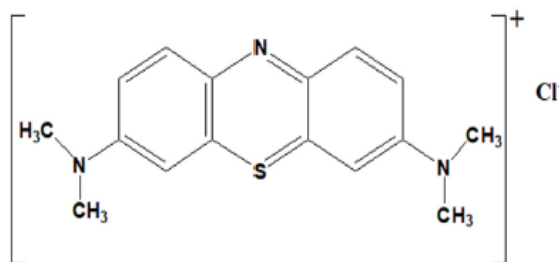


Figure I-2 : Structure chimique du bleu de méthylène (BM).

### **I-1-6) Impact des eaux usées sur l'environnement, la faune aquatique (algues, poissons) et la santé humaine**

Les caractéristiques des effluents textiles varient selon le type de textile traité et les produits chimiques utilisés. Ces effluents contiennent des agents nocifs pour l'environnement et la santé, tels que des solides en suspension, divers composés chimiques et des substances responsables de mauvaises odeurs. Un rapport DBO/DCO de 1:4 indique la présence importante de substances non biodégradables [6, 23].

#### **I-1-6-1) Impact des colorants textiles sur l'écosystème aquatique**

Les colorants textiles provoquent divers types de pollution environnementale et présentent des risques pour la santé en raison de leur stabilité thermique et de leur résistance à la lumière, ce qui leur permet de persister durablement dans l'environnement. Ils augmentent la turbidité de l'eau et réduisent la pénétration de la lumière, compromettant ainsi la photosynthèse des algues, essentielles à la production d'oxygène et au maintien de la chaîne alimentaire aquatique. Les colorants azoïques, principalement utilisés pour la teinture du coton, sont particulièrement difficiles à dégrader et certains présentent un potentiel cancérigène. Ils modifient les propriétés physiques et chimiques des sols, dégradent la qualité de l'eau et perturbent la flore et la faune, y compris les micro-organismes du sol, ce qui peut affecter la productivité agricole. Même à de faibles concentrations (< 1 ppm), ces colorants altèrent la transparence de l'eau, réduisent l'activité photosynthétique et provoquent un déséquilibre dans les cycles biologiques aquatiques [2, 6, 15].

##### **I-1-6-1-1) Impact sur les poissons**

Les effluents textiles ont un effet nocif sur les poissons d'eau douce. Ils provoquent une mortalité accrue, des altérations morphologiques des globules rouges, ainsi que des perturbations dans la régulation ionique des tissus. Des comportements anormaux ont été

observés chez *Poecilia reticulata*, accompagnés de changements histopathologiques. Chez les *crabes d'eau douce*, une diminution de la valeur nutritionnelle a été constatée, avec une réduction des taux de lipides, de glucides et de protéines [2, 6, 14, 15].

#### **I-1-6-1-2) Impact sur les algues**

L'augmentation de la concentration en colorants dans l'eau affecte la croissance des algues, leur teneur en protéines ainsi que leur valeur nutritive. Les algues, souvent utilisées comme bioindicateurs de la pollution aquatique, montrent une baisse de la croissance et de la production de biomasse, notamment chez *Spirulina platensis* et *Scenedesmus quadricauda*. Le colorant Ramazol Red Brilliant provoque un déséquilibre écologique marqué, tandis que l'indigo modifie de manière significative la structure et la croissance des microalgues [2, 6, 14, 15].

#### **I-1-6-2) Impact sur la santé humaine**

Les colorants azoïques, en particulier le 1,4-diaminobenzène, sont associés à divers effets néfastes sur la santé humaine. Ils peuvent provoquer des irritations cutanées, des troubles oculaires, des vomissements et des difficultés respiratoires. L'absorption de ces composés par voie cutanée ou par ingestion est rapide et présente des risques importants. Une fois métabolisés par le foie, certains de ces colorants peuvent se transformer en substances cancérigènes, mutagènes et toxiques pour les organismes vivants. L'exposition aux eaux usées contenant ces colorants peut également entraîner des réactions allergiques et avoir des répercussions indirectes sur la santé humaine par le biais de la contamination des sols et des cultures agricoles. Des troubles tels que la plaque dentaire, des douleurs articulaires ou un vieillissement prématuré des cheveux (cheveux gris) ont été signalés dans certaines zones exposées [2, 6, 14, 15].

#### **I-1-7) Méthode de traitement des colorants textiles**

Diverses procédures et méthodes de traitement ont été développées ces dernières années pour éliminer les colorants des eaux usées. Parmi les techniques actuelles, on retrouve l'oxydation chimique [45], la filtration [46], la coagulation-floculation [47, 48], l'ozonation [49], les procédés membranaires [50, 51], le traitement biologique [52], la précipitation [53], l'échange d'ions [54, 55], la dégradation photocatalytique [56–58], le traitement électrochimique [59] ainsi que le procédé Fenton [60]. Parmi ces techniques, l'adsorption s'est

constamment révélée être l'une des méthodes les plus simples à réaliser, tout en étant efficace et fiable pour le traitement des eaux usées. Elle est particulièrement utilisée pour éliminer les polluants issus des colorants textiles [61–64].

## **I-2) Aspects généraux sur le processus d'adsorption**

Le terme '*adsorption*' a été utilisé pour la première fois en **1881** par le physicien allemand **Heinrich Kayser** [6, 65]. Au cours de la dernière décennie, les études sur l'adsorption et son application dans l'environnement ont connu un essor considérable, notamment pour l'élimination des polluants présents dans la phase aqueuse. Elle est privilégiée par rapport à d'autres méthodes en raison de sa conception relativement simple, de sa facilité de mise en œuvre, de sa rentabilité et de son efficacité énergétique [66, 67].

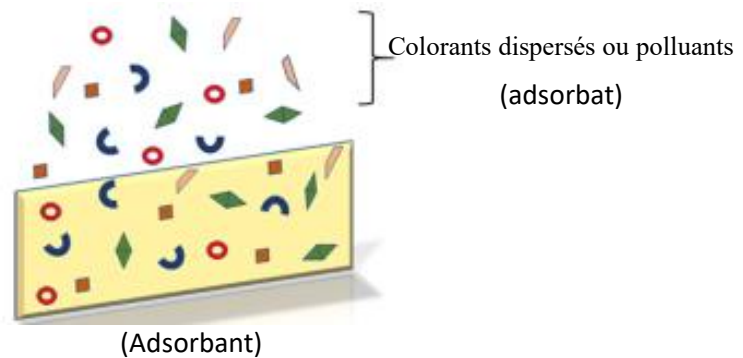
Grâce à sa simplicité d'application, son adaptabilité, son efficacité et son faible coût, l'adsorption se distingue comme une méthode rentable et fiable pour éliminer divers contaminants, y compris les polluants toxiques [68–72]. Elle reste largement privilégiée en raison de sa capacité à traiter efficacement une grande variété de substances polluantes. Bien qu'elle ne soit pas récente, l'adsorption demeure l'une des meilleures techniques connues à ce jour [67]. Par ailleurs, **Rachid et al. (2021)** estiment que l'adsorption peut atteindre une efficacité de 99,9 %. Selon **l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (USEPA)**, elle figure parmi les méthodes les plus performantes pour le traitement des eaux usées [70].

L'adsorption est souvent confondue avec l'absorption. La différence réside dans le fait que, lors de l'absorption, les molécules pénètrent à l'intérieur d'un matériau et s'intègrent à sa structure tridimensionnelle, tandis que dans le cas de l'adsorption, les molécules se fixent uniquement à la surface du matériau. Cela crée une interaction bidimensionnelle, sans pénétration dans la matrice [73]. Le processus est généralement réversible (le processus inverse étant appelé désorption), ce qui signifie que la sorption permet non seulement l'extraction, mais aussi la libération des substances adsorbées [6].

### **I-2-1) Définition et classification de l'adsorption**

L'adsorption est essentiellement un processus de transfert de masse, au cours duquel un soluté ou des espèces à éliminer sont transportés depuis une phase liquide vers la surface d'une phase solide [66, 70]. Ce processus implique l'accumulation de substances à l'interface

de deux phases, telles que gaz-liquide, gaz-solide ou liquide-solide. La substance retenue est appelée adsorbat, tandis que le matériau sur lequel elle se fixe est désigné par le terme adsorbant. Sous l'effet d'interactions physico-chimiques, les espèces adsorbées se lient à la surface du solide, comme l'illustre la figure I-3 ci-dessous :

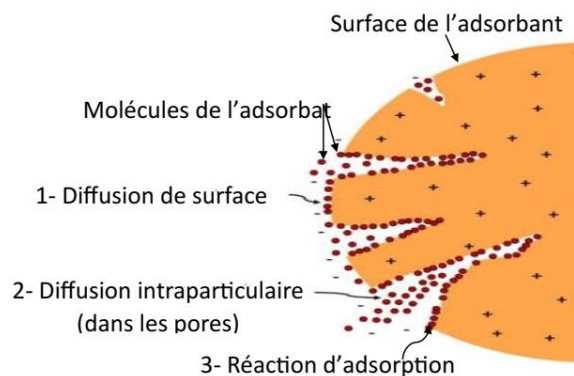


**Figure I-3** : Mécanisme général d'adsorption des contaminants [70].

Dans ce processus, la migration de l'adsorbat se déroule généralement en trois étapes successives [66, 70, 74] :

- (1) Migration de l'adsorbat vers la surface externe de l'adsorbant (diffusion de surface) ;
- (2) Diffusion à travers le liquide contenu dans les pores de l'adsorbant et le long des parois poreuses (diffusion intraparticulaire) ;
- (3) Fixation de l'adsorbat aux sites actifs situés sur la surface interne de l'adsorbant (adsorption et désorption du soluté).

La figure I-4 illustre les différentes étapes du processus d'adsorption.



**Figure I-4** : Adsorption d'une molécule sur la surface interne d'un adsorbant poreux.

L'adsorption peut être classée en deux grandes catégories selon la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat : la physisorption et la chimisorption. Cette classification repose principalement sur l'énergie de liaison en jeu lors du processus d'adsorption. Lorsque les interactions sont dues à des forces physiques relativement faibles, on parle de physisorption. En revanche, si des liaisons chimiques fortes se forment entre les deux phases, le phénomène est qualifié de chimisorption [6, 12, 67, 74, 75].

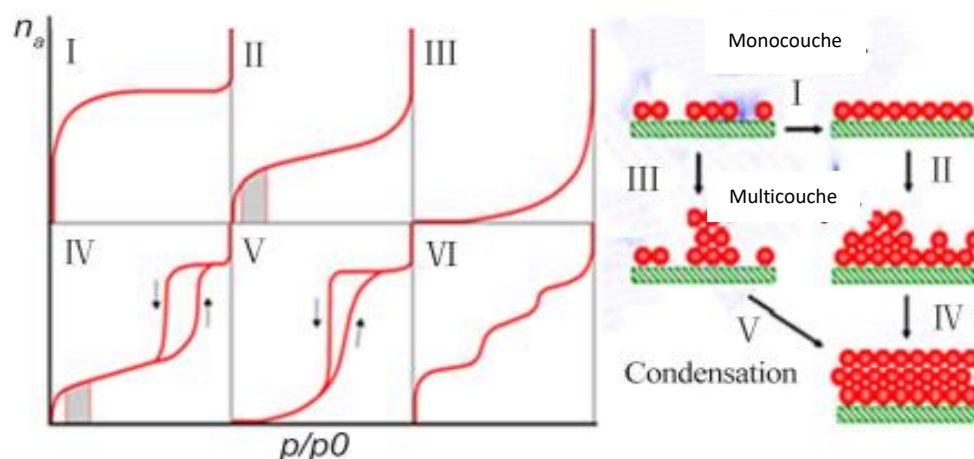
La **physisorption** repose sur des forces intermoléculaires telles que les forces de Van der Waals. Elle est généralement réversible, de faible intensité énergétique, et peut conduire à la formation de plusieurs couches d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant. Ce processus est rapide, faiblement exothermique, et n'exige pas d'énergie d'activation importante. Il est fréquemment utilisé pour caractériser la surface spécifique et la porosité des matériaux, notamment en science des matériaux et en traitement des eaux [6, 12, 67, 75].

La **chimisorption**, quant à elle, implique la formation de liaisons chimiques fortes entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui entraîne une adsorption irréversible ou difficilement réversible. Ce phénomène se limite à la formation d'une monocouche, car chaque site actif de la surface ne peut se lier qu'à une seule molécule d'adsorbat. La chimisorption est souvent plus lente que la physisorption, surtout lorsqu'elle nécessite une énergie d'activation élevée, et est alors appelé adsorption activée [6, 12, 67, 75].

Dans certains cas, les deux mécanismes peuvent se produire simultanément ou de manière alternée, selon les conditions physico-chimiques du milieu.

### **I-2-2) Isothermes d'adsorption**

Les modèles d'isothermes d'adsorption, qui intègrent les données d'équilibre et les propriétés d'adsorption, permettent de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. Selon la classification de l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA), ces isothermes sont regroupées en six types distincts, en fonction de la forme des courbes obtenues pour différentes paires adsorbant–adsorbat. Par ailleurs, la présence de boucles d'hystérésis observées dans certaines isothermes indique généralement une adsorption se produisant dans des matériaux mésoporeux, caractérisée par une condensation capillaire. Ce phénomène est représenté dans la figure I-5 [73, 76].



**Figure I-5 :** Classification de l'IUPAC des isothermes d'adsorption (la plage typique BET est indiquée dans les Types II et IV par les zones ombrées) ; ( $n_a$ ) est la quantité de gaz adsorbé ; ( $p/p^\circ$ ) est la pression relative [76, 77].

L'isotherme d'adsorption de **type I**, qui présente une forme de plateau, est caractéristique des matériaux microporeux. L'adsorption se fait principalement par remplissage des micropores, et le volume adsorbé dépend davantage du volume microporeux disponible que de la surface spécifique totale. Elle est typique des processus d'adsorption en monocouche sans formation de multicouches [76, 77].

Les isothermes d'adsorption de **type II** et de **type IV**, qui présentent une forme de "S", indiquent une adsorption initiale en monocouche suivie par une adsorption en multicouche. Le type II correspond à des matériaux non poreux ou macroporeux, tandis que le type IV est spécifique aux matériaux mésoporeux. Ce dernier montre un phénomène d'hystérésis, attribué à la condensation capillaire dans les pores mésopores. Dans les deux cas, l'adsorption commence généralement sur les sites à haute énergie, puis se poursuit progressivement vers les sites à plus faible énergie, jusqu'à atteindre la saturation [76, 77].

Les isothermes de **type III** et de **type V**, de forme convexe, traduisent une faible adsorption à basse pression, suivie d'une augmentation significative à haute pression. Elles suggèrent que les interactions adsorbat-adsorbat sont plus fortes que celles entre l'adsorbat et l'adsorbant, ne présentent pas de « coude prononcé », ce qui suggère que les interactions entre les molécules d'adsorbat sont plus fortes que celles entre l'adsorbat et l'adsorbant [76]. Ces isothermes ne présentent pas de coude prononcé, ce qui confirme la prédominance des interactions adsorbat-adsorbat. L'isotherme de type V, semblable à celle de type III, se distingue toutefois par une saturation à haute pression, traduisant une condensation

progressive de l'adsorbat. Ces deux types d'isothermes sont généralement associés aux matériaux mésoporeux [76, 77].

L'isotherme de *type VI*, en forme d'escalier, reflète une adsorption par formation de couches successives à la surface de l'adsorbant. Ce type est plus rare et est observé lorsque l'adsorbat est très homogène en termes d'énergie d'adsorption [76, 77].

### **I-2-3) Approches théoriques pour la modélisation des isothermes d'adsorption**

L'équilibre d'adsorption constitue un paramètre fondamental pour comprendre et modéliser efficacement un processus d'adsorption. Une interprétation rigoureuse des isothermes est essentielle pour optimiser les mécanismes d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que pour concevoir des systèmes d'adsorption performants [76]. Au cours de la dernière décennie, trois approches principales ont été développées pour formuler une large gamme de modèles d'isothermes, parmi lesquels on retrouve ceux de *Langmuir*, *Freundlich*, *Dubinin–Radushkevich*, *Temkin*, *Toth*, entre autres. La première approche repose sur la cinétique, en supposant un équilibre dynamique atteint lorsque les taux d'adsorption et de désorption s'équilibrent. La seconde est fondée sur des principes thermodynamiques, permettant de dériver divers modèles d'isothermes en fonction des caractéristiques énergétiques du système. Enfin, la troisième approche, dite « caractéristique », repose sur la génération d'une courbe maîtresse permettant de regrouper les données d'adsorption indépendamment des conditions expérimentales [73, 76].

### **I-2-4) Optimisation des paramètres d'adsorption par l'intelligence artificielle (IA)**

L'adsorption est une méthode performante pour la réduction des polluants présents dans les effluents industriels. Toutefois, l'optimisation de ses paramètres opératoires (pH, température, concentration initiale, dosage de l'adsorbant, etc.) demeure complexe en raison de la nature non linéaire et multifactorielle du processus. Les approches expérimentales classiques, telles que la variation d'un seul facteur à la fois, sont lentes et nécessitent un grand nombre d'essais.

Face à ces limites, l'intelligence artificielle (IA) s'impose comme un outil puissant pour modéliser, prédire et optimiser les performances d'adsorption. Des techniques telles que les réseaux de neurones artificiels (ANN), l'optimisation par essaim de particules (PSO), les modèles de surface de réponse (RSM), ou encore les algorithmes génétiques (GA), permettent

d'explorer rapidement des ensembles de données complexes et de déterminer les conditions optimales d'adsorption.

Plusieurs études ont ainsi démontré l'efficacité de l'IA pour optimiser l'élimination de contaminants tels que le bleu de méthylène (BM), le chrome hexavalent (Cr(VI)), le cadmium (Cd (II)), le plomb (Pb (II)), ou l'arsenic (As (III)) dans le cadre du traitement des eaux usées. [78–80].

### **I-3) Les matériaux adsorbants**

L'adsorbant joue un rôle crucial dans le processus d'adsorption. Les matériaux adsorbants capables de capturer les polluants possèdent généralement une porosité élevée. Lors de la sélection d'un adsorbant, plusieurs critères doivent être pris en compte, tels que son coût et sa caractérisation. Toutefois, le coût et les propriétés de ces adsorbants peuvent influencer leur efficacité à éliminer les polluants des eaux usées. Le facteur clé de l'adsorbant est sa capacité d'adsorption, c'est-à-dire sa capacité à capturer l'adsorbat sur sa surface. Un excellent adsorbant se distingue également par des temps d'adsorption courts pendant le processus. De plus, un adsorbant présentant une porosité élevée offre une surface plus étendue, ce qui lui confère une plus grande capacité d'adsorption [74].

Les adsorbants peuvent être classés en deux catégories principales : les adsorbants conventionnels et les adsorbants non conventionnels. Les adsorbants conventionnels incluent des matériaux tels que le charbon actif, les résines échangeuses d'ions (résines polymères organiques), ainsi que des matériaux inorganiques comme l'alumine activée, le gel de silice, les zéolithes et les tamis moléculaires. En revanche, les adsorbants non conventionnels sont issus de sous-produits industriels et agricoles, tels que la sciure de bois, l'écorce, les déchets solides, la boue rouge, entre autres. On y trouve également des sous-produits biologiques comme les biomasses, la tourbe, le chitosane et d'autres polysaccharides [74].

Dans la littérature, de nombreux auteurs ont étudié et exploité divers types d'adsorbants pour éliminer les polluants environnementaux, tels que le graphène/montmorillonite [63], le chitosane/argile [10], la bentonite [31, 47], les billes d'alginate [81, 82], la smectite [64], la zéolite [58, 83, 84], le charbon actif [61, 85, 86] et HAP [87–89], entre autres.

Parmi ces matériaux, les argiles sont largement utilisées en raison de leur faible coût, de leur grande surface spécifique, de leur excellente stabilité et de la diversité de leurs

propriétés. Leur structure en couches, composée de feuilles tétraédriques et octaédriques, contribue à leur efficacité. La capacité d'adsorption des argiles dépend principalement de leur composition chimique ainsi que de la structure de leurs pores [90–93].

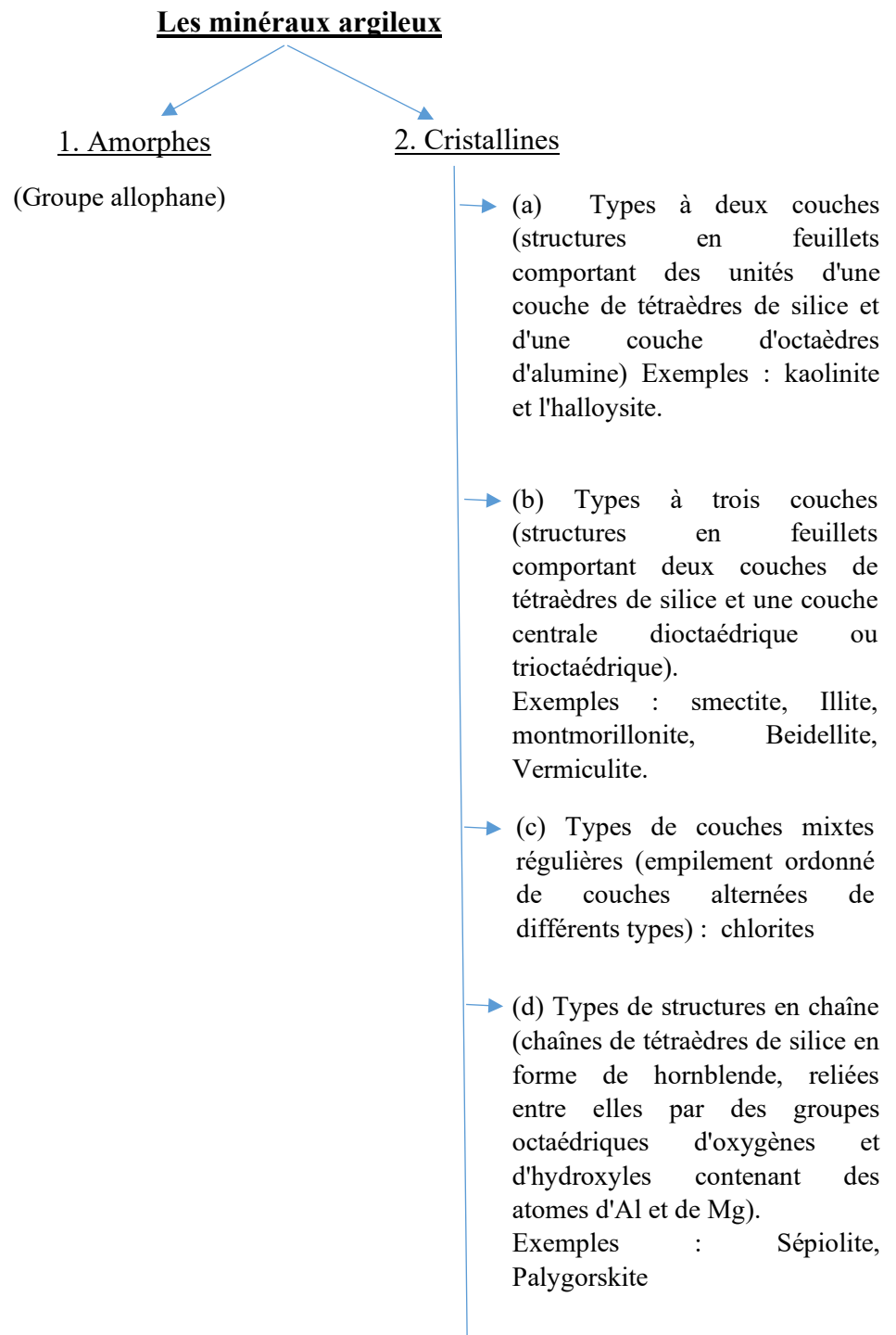
### **I-3-1) Définition et classification des argiles**

Les argiles sont des minéraux à grain fin, généralement constitués de particules de moins de 2  $\mu\text{m}$ , composées principalement de phyllosilicates, mais pouvant aussi contenir des cristaux d'autres minéraux ainsi que des oxydes métalliques. Ces composants supplémentaires influencent des propriétés telles que la plasticité, la dureté après cuisson ou séchage, la finesse du grain, la couleur, la cohésion, et la capacité de la surface à être décorée [94, 95]. Les argiles se distinguent des autres solides fins par leur composition minéralogique spécifique et leur granulométrie. Selon *Adeyemo et al. (2017)* [96], les principales classes d'argiles comprennent la montmorillonite, la kaolinite, l'illite, la bentonite et la chlorite. Le groupe des kaolinites englobe notamment la kaolinite, la dickite, l'halloysite et la nacrite, tandis que le groupe des smectites inclut la pyrophyllite, le talc, la vermiculite, la sauconite, la saponite, la nontronite et la montmorillonite [95].

C'est *Grim*, en 1962, qui a proposé pour la première fois une classification des minéraux argileux, permettant ainsi de définir une nomenclature claire et de distinguer les différents types de minéraux argileux. Selon lui, les principaux groupes sont la kaolinite, la montmorillonite et l'illite. La majorité des argiles contiennent un ou plusieurs de ces trois groupes (voir la figure I-6) [94, 97].

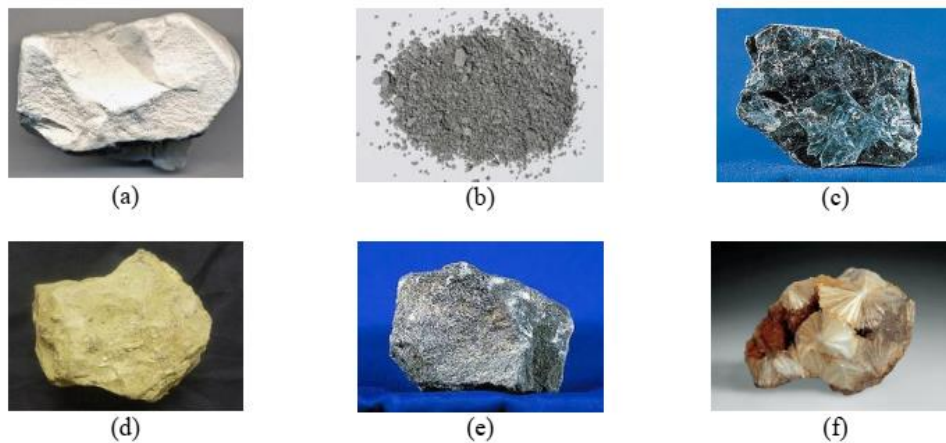
Les argiles et les minéraux argileux sont constitués de particules de très petite taille, possédant une structure poreuse complexe et une surface spécifique élevée. Ces caractéristiques leur confèrent une forte capacité d'interaction physique et chimique avec les espèces dissoutes. Ces interactions sont principalement dues à la répulsion électrostatique, à la cristallinité et à des phénomènes d'adsorption ou d'échange de cations. Leur surface poreuse, dotée d'une forte capacité d'attraction, indique également un pouvoir de liaison élevé [94].

La porcelaine, aussi appelée argile de Chine, est une argile primaire ancienne et très pure, historiquement utilisée en premier par les *Chinois*. Son principal constituant est la kaolinite, mais elle contient également un mélange de plusieurs minéraux, notamment le quartz, le mica, le feldspath, l'illite et la montmorillonite [94, 97].



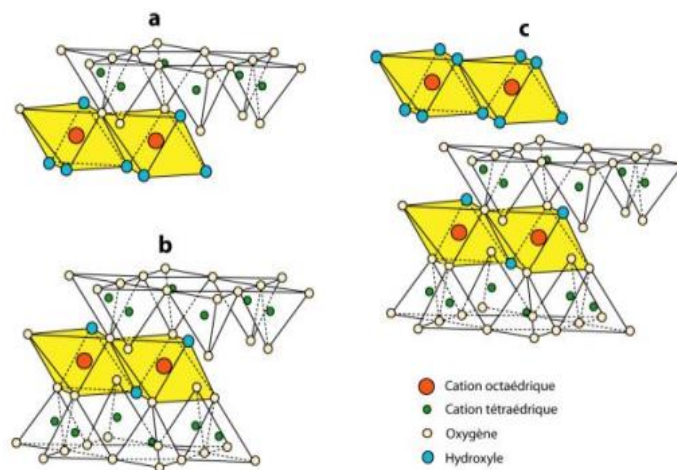
**Figure I-6** : Classification des minéraux argileux selon Grim [94, 97].

Les argiles sont des aluminosilicates hydratés constitués de mélanges de minéraux argileux à grains fins, de cristaux d'autres minéraux et d'oxydes métalliques. En fonction de leur composition et de leurs propriétés structurales, elles sont classées en différents groupes, notamment la kaolinite, les micas (comme l'illite), la vermiculite, les smectites (dont la montmorillonite), la chlorite et la pyrophyllite (ou talc) [97], comme illustré à la figure I-7.



**Figure I-7 :** Minéraux argileux : (a) kaolinite, (b) mica (illite), (c) vermiculite, (d) smectite (montmorillonite), (e) chlorite et (f) pyrophyllite (talc) [97].

Selon leur structure cristalline, les minéraux argileux peuvent être répartis en quatre grands groupes, comme le montre la figure I-8 ci-dessous :



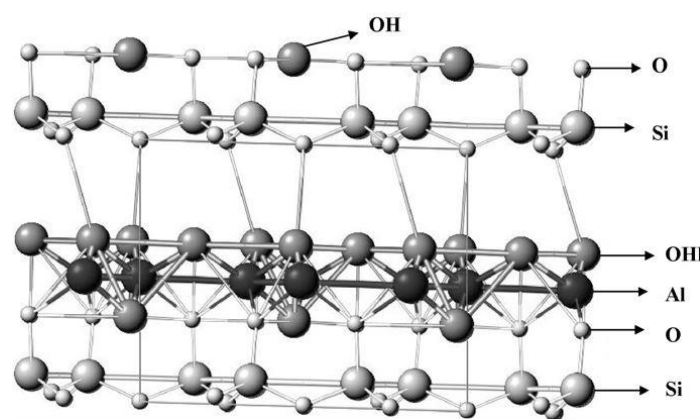
**Figure I-8 :** Différents types d'argiles selon leur structure : (a) Feuille 1:1, (b) Feuille 2:1, (c) Feuille 2:1:1 [98].

### I-3-1-1) Kaolinite

La kaolinite, principal minéral argileux présent en Algérie, occupe une place importante en tant qu'adsorbant privilégié dans les procédés de dépollution environnementale. Le kaolin, forme naturelle de la kaolinite, est apprécié pour sa faible réactivité chimique, sa grande stabilité thermique et mécanique, ainsi que pour ses risques sanitaires limités, à condition que l'exposition à ses fines particules soit maîtrisée. Sa rentabilité et ses propriétés

physicochimiques en font un matériau largement utilisé [99]. Il s'agit d'une argile blanche, molle et plastique, composée principalement de silicate d'aluminium hydraté [95, 100]. La kaolinite, largement présente dans les sols altérés, est un adsorbant efficace pour éliminer les polluants organiques et métalliques en milieu aqueux, malgré sa faible capacité d'échange cationique.

La kaolinite, de formule chimique  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , est un aluminosilicate de type 1:1 (type a, figure I-8), composé d'une alternance de feuillets tétraédriques de silice et de feuillets octaédriques d'alumine. Sa structure cristalline présente une face en silice constituée de tétraèdres Si–O, une face en alumine comportant des groupes Al–OH, et des bords contenant des sites réactifs Si–OH et Al–OH [101–105]. Ces structures présentent une face externe composée de silice (feuille tétraédrique, Si–O) et une face interne d'alumine (feuille octaédrique, Al–O), comme illustré à la figure I-9.



**Figure I-9** : Structure cristalline de la kaolinite [106].

La surface de la kaolinite présente une charge négative structurelle permanente, principalement due à la substitution isomorphe de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  dans la couche tétraédrique de silice. En revanche, la feuille octaédrique ainsi que les bords cristallins possèdent une charge variable, influencée par le pH du milieu, en raison des phénomènes de protonation et de déprotonation des groupes hydroxyles en surface [107, 108]. Ces charges peuvent être partiellement neutralisées par la présence d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ , ce qui rend la kaolinite particulièrement efficace pour l'adsorption de colorants cationiques [109–111]. Ces caractéristiques ont fait l'objet de nombreuses études, notamment celles des chercheurs [71, 92, 102, 112–115].

En Algérie, plusieurs types de kaolin sont recensés, parmi lesquels deux grands gisements se distinguent : le kaolin de Tamazert, situé à El Milia dans la wilaya de Jijel, et

celui de Djebel Debbagh, dans la région de Guelma. Ces deux sites constituent des ressources stratégiques pour le développement des industries tant locales que nationales.

#### **I-3-1-1-1) Le kaolin Tamazert KT**

Le kaolin de Tamazert (KT) appartient à la catégorie des kaolins résiduels, formés par l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques. Ce gisement, situé dans la région d'*El Milia*, dans la wilaya de *Jijel (Algérie)*, a été découvert en **1925** et exploité depuis **1932**. Il se distingue par son étendue considérable. Toutefois, la roche brute y est très pauvre en kaolinite, à tel point qu'elle est parfois surnommée "*sable de Tamazert*" en raison de sa forte teneur en quartz [116].

#### **I-3-1-1-2) Le kaolin Djebel Debbagh DD**

Le kaolin de Djebel Debbagh (DD) est un kaolin sédimentaire riche en minéraux argileux, offrant un fort potentiel d'utilisation dans divers secteurs industriels. Connue et exploitée depuis près d'un siècle, ce gisement est situé à Djebel Debbagh, près de Guelma, dans l'est de l'Algérie. Il s'agit de l'un des sites les plus riches du pays, renfermant plusieurs types d'argiles kaoliniques. On y distingue trois types de kaolin : DD1, DD2 et DD3. La qualité du kaolin varie considérablement selon les filons d'extraction : certains offrent une matière d'une grande pureté, avec une teneur en oxydes métalliques inférieure à 1 % en poids [116, 117].

Le kaolin DD1, de bonne qualité et de couleur blanche, est particulièrement prisé dans l'industrie céramique [118], tandis que les types DD2 (beige) et DD3 (gris), de qualité inférieure, restent disponibles en quantités importantes [119].

Le gisement de Djebel Debbagh est situé à l'extrême nord-est de l'Algérie, à 17 km de la ville de Hammam Debbagh. Il s'étend sur une superficie de 391 hectares. Les villes de Guelma et d'Annaba se trouvent respectivement à 35 km au sud-est et à 90 km au nord-est du site (voir figure I-10) [120].

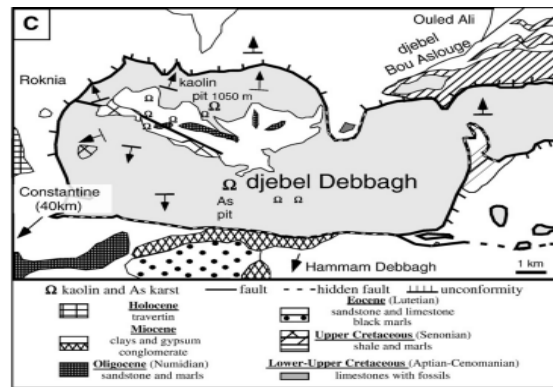


Figure I-10 : Localisation géologique du kaolin de Djebel Debbagh [120, 121].

### I-3-1-2) Bentonite/ Montmorillonite

La bentonite est une argile impure appartenant à la famille des phyllosilicates d'aluminium, dont le principal constituant est la montmorillonite, un minéral largement reconnu pour ses propriétés adsorbantes. La structure de la montmorillonite se compose d'une couche octaédrique de gibbsite (hydroxyde d'aluminium) encadrée par deux feuillets tétraédriques de silice, formant ainsi une unité cristalline typique des argiles de type 2:1 (type b, voir figure I-8).

Des substitutions ioniques ont lieu principalement dans la couche octaédrique, où des ions  $Al^{3+}$  sont partiellement remplacés par des ions  $Mg^{2+}$  ou  $Fe^{2+}$ , et, dans une moindre mesure, dans les feuillets tétraédriques, où des ions  $Si^{4+}$  peuvent être substitués par des ions  $Al^{3+}$ . Ces substitutions génèrent une charge négative nette, compensée par l'adsorption d'ions échangeables ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) situés dans les espaces interfoliaires. La composition chimique de la montmorillonite repose donc sur un réseau hydroxyle-aluminosilicaté, caractérisé par une grande surface spécifique et une capacité d'échange cationique élevée [95, 100, 105, 122].

### I-3-1-3) Sépiolite/palygorskite

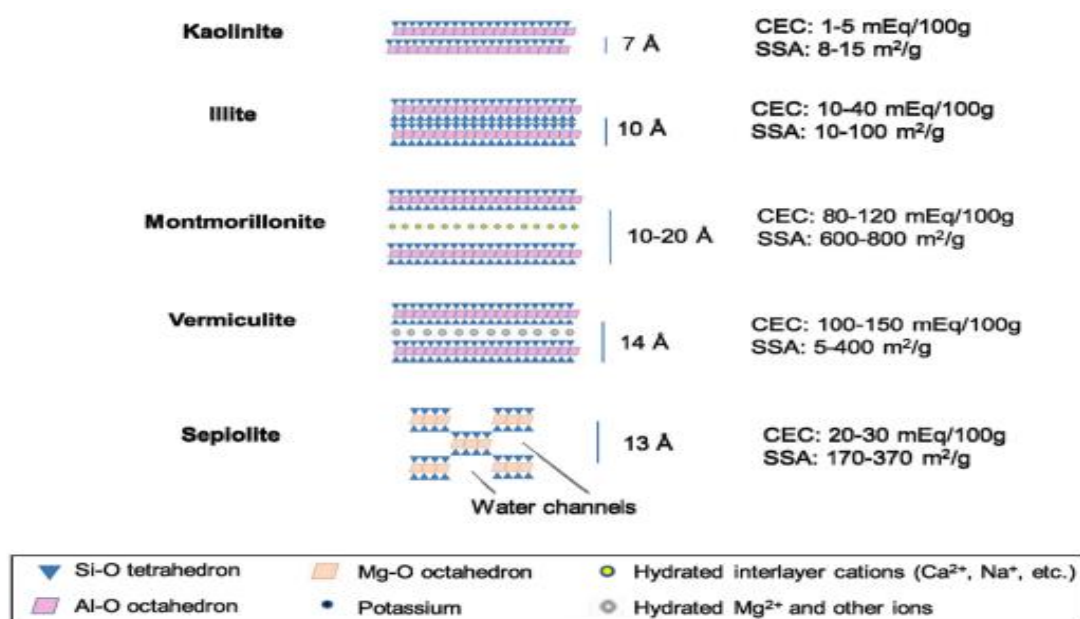
La sépiolite et la palygorskite sont des minéraux argileux naturels appartenant au groupe des hydrosilicates de magnésium, classés parmi les silicates en ruban. Bien qu'ils soient tous deux des silicates de magnésium, la palygorskite présente une structure cristalline plus complexe et contient généralement une proportion plus élevée d'aluminium (Al) et une teneur moindre en magnésium (Mg) que la sépiolite. Ce sont des argiles non gonflantes et chimiquement inertes. Lorsqu'elles sont dispersées dans l'eau, elles forment un réseau

tridimensionnel irrégulier, capable d'absorber et de retenir les liquides, conférant ainsi d'excellentes propriétés de suspension, de gélification et d'épaississement [95, 105].

**I-3-1-4) Montmorillonite/smectite**

Il s'agit d'un minéral phyllosilicate très mou appartenant à la famille des smectites. La montmorillonite possède un réseau cristallin en expansion 2:1 (type b voir figure I-8). Le groupe de la smectite fait référence à une famille d'argiles non métalliques principalement composées de silicate hydraté de sodium, de calcium et d'aluminium, un groupe de minéraux monocliniques de type argileux dont la formule générale est  $(Ca, Na, H)(Al, Mg, Fe, Zn)_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ . Chimiquement, il s'agit d'un silicate hydraté de sodium, de calcium, d'aluminium et de magnésium  $(Na,Ca)_x(Al,Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$  [95, 100, 105].

Parmi les argiles utilisées comme adsorbants pour l'élimination des polluants organiques figurent l'illite, la réctorite, la bentonite, la montmorillonite, l'halloysite, la kaolinite, la sépiolite, la smectite, la stévensite et la vermiculite, qu'elles soient utilisées à l'état naturel ou après modification de surface. S'y ajoutent également les matériaux composites dérivés de ces minéraux [123]. La figure I-11 illustre les principaux minéraux argileux employés dans les études d'adsorption ainsi que leurs caractéristiques clés influençant leur performance adsorbante [100, 105].



**Figure 1-11.** Principales caractéristiques des minéraux argileux couramment utilisés dans les études d'adsorption [105, 123].

### **I-3-2) Adsorption des molécules organiques sur la kaolinite**

De nombreuses recherches récentes se sont concentrées sur la production d'adsorbants performants, où les propriétés chimiques (groupes fonctionnels, propriétés ionisantes) et physiques (forme, surface spécifique, taille des pores) jouent un rôle clé dans l'efficacité du processus d'adsorption [124]. Il existe de nombreux adsorbants naturels et minéraux dans la littérature, notamment, le kaolin, un type d'argile connu pour sa faible réactivité et ses risques minimes pour la santé lorsque ses fines particules de poussière sont correctement contrôlées [95]. Ce matériau présente des avantages notables en matière de sécurité environnementale, principalement grâce à sa rentabilité, sa vaste surface spécifique, sa stabilité remarquable et ses diverses propriétés physicochimiques, notamment une grande stabilité mécanique et thermique. Ces attributs ont été largement documentés dans de nombreuses études sur l'utilisation de la kaolinite pour l'adsorption des polluants organiques. Elle a notamment été utilisée dans plusieurs domaines de la recherche [71, 92, 102, 112, 113, 115, 125, 126].

### **I-4) Modification de surface de la kaolinite**

La modification de la surface des minéraux argileux a fait l'objet d'une grande attention car elle permet de créer de nouveaux matériaux et de nouvelles applications telles que l'élimination de polluants organiques, comme agents de contrôle rhéologique, l'industrie des peintures et cosmétiques, des vernis réfractaires, etc. Il est essentiel de développer des matériaux fonctionnels dans la science des matériaux et dans d'autres domaines. Les stratégies pertinentes comprennent la modification des tensioactifs par adsorption ou échange d'ions, la modification de l'agent de couplage silane, le greffage en surface de substances organiques, etc.[127].

#### **I-4-1) Traitement acide**

L'activation acide est une stratégie courante pour améliorer les propriétés de surface des minéraux argileux. Les traitements acides ont été largement utilisés pour augmenter la surface de ces minéraux et obtenir des matériaux fonctionnels présentant une porosité élevée et un grand nombre de sites acides. Ces propriétés influencent ensuite leur performance dans des applications telles que l'adsorption des colorants, la sorption des métaux lourds, ainsi que la catalyse avec des catalyseurs à base d'argile. Pour les argiles, l'activation acide à l'aide d'acides inorganiques courants (par exemple, acide chlorhydrique, acide sulfurique) peut

augmenter le nombre de sites d'adsorption en désagrégeant les faisceaux de cristaux d'argile, en éliminant les impuretés minérales de carbonate et en augmentant sa surface [127].

La kaolinite a été largement étudiée pour son efficacité dans le traitement des eaux usées et l'élimination des colorants cationiques des solutions aqueuses après activation acide. De nombreuses études confirment son potentiel considérable dans diverses applications [91, 128, 129].

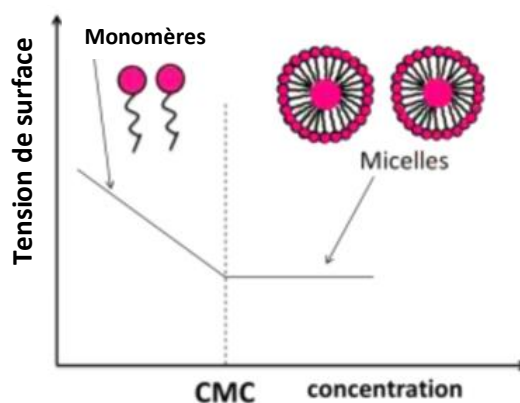
#### **I-4-2) Modification organophile par greffage de tensioactif anionique**

Les argiles comptent parmi les adsorbants bon marché les plus utilisés, en raison de leur grande flexibilité. Les recherches actuelles ont démontré que leur capacité d'adsorption peut être renforcée par des modifications physiques, thermiques ou chimiques. Ces matériaux peuvent être modifiés avec divers composés, tels que l'oxyde de manganèse, les surfactants cationiques, anioniques ou géminés, afin d'améliorer leurs performances en adsorption [95].

##### **I-4-2-1) Définition et types de tensioactifs**

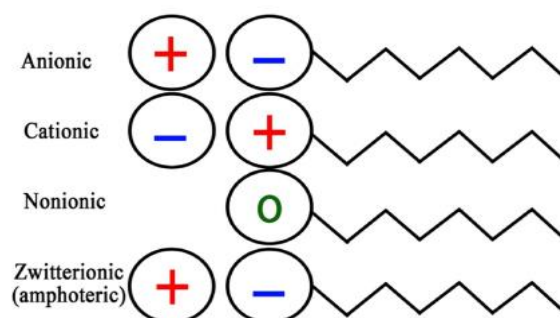
Les surfactants (ou agents de surface) sont des substances capables de modifier de manière significative l'énergie de surface entre deux phases. Cette propriété résulte de leur structure amphiphile, caractérisée par une extrémité hydrophile (*affine à l'eau*) et une extrémité hydrophobe (*répulsive à l'eau*) [130].

Ces molécules, constituant une classe spécifique d'amphiphiles, présentent une affinité à la fois pour les milieux polaires et non polaires. Elles réduisent la tension superficielle des solvants en s'accumulant à l'interface entre les phases, jouant ainsi le rôle d'un pont entre l'air et le liquide. Au-delà d'une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), les surfactants s'assemblent en structures appelées micelles, dont la taille et la forme peuvent varier. En revanche, en dessous de cette concentration, aucune formation micellaire n'est observée [130] (voir figure I-12).



**Figure I-12 :** CMC et formation de micelles de tensioactifs monomères [130].

Les agents de surface sont classés en deux grandes catégories : ioniques et non ioniques, selon leur polarité et leur composition chimique. Les tensioactifs ioniques se subdivisent en trois groupes, selon la charge qu'ils portent après dissociation dans l'eau à pH neutre. Lorsqu'ils présentent une charge négative, ils sont qualifiés d'*anioniques* ; s'ils portent une charge positive, ils sont dits *cationiques*. Enfin, lorsqu'une même molécule possède à la fois des charges positives et négatives, il s'agit d'un tensioactif *amphotère*. Les tensioactifs non ioniques, quant à eux, ne portent aucune charge électrique dans leur structure. Leur solubilité dans l'eau repose principalement sur la présence de groupes hydrophiles, tels que les chaînes polyéthylène glycol, qui interagissent avec le solvant sans former d'ions [124]. La figure I-13 illustre la structure des différents types de tensioactifs.



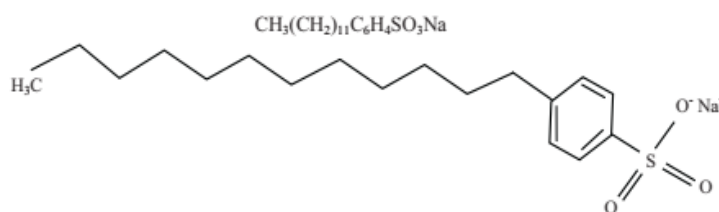
**Figure I-13 :** Structure des agents de surface ioniques et non ioniques [124].

#### I-4-2-1-1) Agents de surface anioniques

Les tensioactifs anioniques, qui représentent environ 70 à 75 % des produits de surface utilisés dans le monde, sont particulièrement efficaces pour l'élimination des contaminants ioniques. Chargés négativement en solution, ils se lient aux espèces chargées positivement

(comme certains composants de l'argile) pour faciliter l'élimination des cations. De plus, ils génèrent plus de mousse que les autres types de tensioactifs. Parmi ces composés, on trouve le sulfate  $\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$ , le sulfonate  $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$ , le carboxylate  $\text{RCOO}^- \text{M}^+$  ou le phosphate  $\text{ROPOSO}_3^- \text{M}^+$ . Ils sont largement utilisés dans les formulations pharmaceutiques, les produits détergents, ainsi que dans les procédés de remédiation des sols et la rectification des sols [124].

Le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), un tensioactif anionique largement utilisé, est reconnu pour sa capacité à attirer les ions chargés positivement, ce qui en fait un excellent agent de détergence. Grâce à sa structure, avec un groupe hydrophobe (la chaîne alkyle) et un groupe hydrophile (le sulfonate), il favorise la solubilisation des substances lipophiles, caractérisées par leur forte affinité pour les corps gras et leur solubilité dans les lipides, les huiles et les solvants organiques. Cette dualité de propriétés lui permet d'interagir efficacement avec une large gamme de contaminants, notamment les graisses et les huiles, tout en réduisant la tension superficielle de l'eau. Son utilisation généralisée dans les détergents est due à la présence de sulfonate d'alkylbenzène (voir figure I-14), un ingrédient principal des détergents synthétiques. De plus, le SDBS est également employé dans diverses applications industrielles, telles que le traitement des eaux, la fabrication de peintures, et les formulations de cosmétiques, en raison de ses propriétés de dispersion et de mouillage [131].



**Figure I-14 :** Structure chimique de SDBS [132].

#### I-4-2-1-2) Agents de surface cationiques

Les tensioactifs cationiques constituent une classe importante d'agents de surface, largement utilisés dans diverses industries. Leur découverte remonte à 1938, lorsque leurs propriétés antibactériennes et antistatiques ont été mises en évidence. Ces agents jouent un rôle essentiel en tant que désinfectants, fongicides, antimicrobiens et revitalisants capillaires. Une grande majorité des tensioactifs cationiques sont des composés azotés, tels que les oxydes d'amines, les sels d'amines grasses et les composés d'ammonium quaternaire, qui possèdent des chaînes alkyles liées à l'azote [124].

**I-4-2-1-3) Agents de surface amphotères**

Les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques, qui possèdent à la fois des groupes cationiques (tels que l'amine ou l'ammonium quaternaire) et des groupes anioniques (comme les acides carboxylique, sulfurique ou phosphorique), peuvent interagir avec des charges positives et négatives. Leur comportement varie en fonction du pH : ils agissent comme des tensioactifs cationiques en milieu acide et comme des tensioactifs anioniques en milieu basique. À leur point isoélectrique, ils adoptent un comportement non ionique [124].

**I-4-2-1-4) Agents de surface non ioniques**

Les tensioactifs non ioniques, tels que les alcools, phénols et amides, ne se dissocient pas en solution aqueuse et n'ont pas d'impact sur le pH, ce qui les rend compatibles avec d'autres types de tensioactifs. Leur partie hydrophile est généralement constitué de groupes éthoxylés, tandis que la partie hydrophobe comprend des chaînes d'alcools ou d'acides gras. Grâce à leur faible concentration micellaire critique (CMC) et à leur bonne stabilité en présence de sels, ils sont particulièrement efficaces pour la dépollution des sols. Toutefois, leur adsorption peut être influencée par la présence d'argile ou de matière organique [124].

**I-4-3) Procédés de modification de la surface des adsorbants par des tensioactifs**

Les minéraux argileux modifiés suscitent un vif intérêt dans les domaines académique et industriel en raison de leurs nombreuses applications. Ils sont notamment utilisés pour contrôler la rhéologie des peintures et des graisses, éliminer les contaminants organiques, et servir de précurseurs dans la synthèse de nanocomposites polymères intercalés. Par ailleurs, ils constituent des modèles utiles pour étudier la distribution des composés organiques dans la matière organique du sol, ce qui peut être appliqué, entre autres, au dépistage de fossiles.

La modification des silicates lamellaires repose principalement sur deux procédés [127] :

- *L'échange cationique*, consistant à remplacer les ions présents dans l'espace interfoliaire (sodium ou calcium) par des cations organiques, le plus souvent des sels d'alkylammonium ou de phosphore.
- *Le greffage de composés organiques*, notamment d'organosilanes ou de molécules polaires ou faiblement polaires, au sein des galeries interfoliaires des feuillets.

#### **I-4-4) Élimination des polluants organiques à l'aide d'argiles organophiles**

Les argiles modifiées par des composés organiques appelées **argiles organophiles** ont suscité un intérêt croissant au cours de la dernière décennie, en particulier dans les domaines de l'environnement, de l'agriculture, de la médecine, de l'ingénierie, de la chimie et de la biologie. Ces matériaux possèdent une capacité de rétention supérieure à celle des argiles non modifiées [133]. La kaolinite DD3 utilisée dans cette étude se distingue par son abondance, issue de vastes gisements d'argiles kaolinitiques, dont les réserves sont estimées à plusieurs millions de tonnes [134]. Cette richesse en fait une ressource stratégique nécessitant une exploration approfondie. Plusieurs techniques sont couramment employées pour modifier la kaolinite à des fins spécifiques, parmi lesquelles : le traitement acide [135], le traitement alcalin [136], le traitement thermique [137], l'imprégnation par des oxydes métalliques [138], la fabrication de composites à base de kaolinite [9], le revêtement polymère [139], et la fonctionnalisation chimique [140].

L'utilisation de surfactants s'est révélée efficace pour l'élimination de divers contaminants tels que les produits pharmaceutiques, les métaux toxiques, les colorants, les pesticides et les hydrocarbures pétroliers [130]. De nombreuses études rapportent l'emploi de tensioactifs, notamment dans la modification de la kaolinite par des amines quaternaires, afin d'en améliorer les propriétés de surface et optimiser l'élimination des polluants. Parmi les tensioactifs cationiques les plus couramment utilisés figurent l'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), le cetyltriméthylammonium bromure (CTAB), le cetylpyridinium chlorure (CPC), le stéaryldiméthylbenzylammonium chlorure (SDBAC), la dithizone (DTZ) et l'octadécyltriméthylammonium (ODTMA), dont l'efficacité a été démontrée dans plusieurs travaux de recherche [141–147].

La littérature traitant de l'utilisation de tensioactifs anioniques pour la modification des surfaces de kaolinite en vue d'améliorer l'adsorption des substances cationiques demeure relativement limitée. Toutefois, des composés tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) ont démontré leur efficacité pour accroître la capacité d'adsorption de l'argile, en particulier dans l'élimination de colorants organiques [148–153]. Une fois dissous dans l'eau, ces tensioactifs s'ionisent en portant des charges négatives, ce qui favorise leur interaction avec des substances chargées positivement, comme les colorants cationiques. Néanmoins, leur capacité à pénétrer dans les espaces interfoliaires des minéraux argileux reste inférieure à celle des tensioactifs cationiques [154].

## Références bibliographiques

- [1] Mousazadeh, M. et al.: A critical review of state-of-the-art electrocoagulation technique applied to COD-rich industrial wastewaters. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28 (32), **2021**, p. 43143–43172.
- [2] Solayman, H. et al.: Performance evaluation of dye wastewater treatment technologies: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 11 (3), **2023**, p. 109610.
- [3] Kant, R.: Textile dyeing industry an environmental hazard. **2011**.
- [4] Hassani, A. et al.: Nanofiltration process on dye removal from simulated textile wastewater. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 5, **2008**, p. 401–408.
- [5] Katheresan, V. et al.: Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 6 (4), **2018**, p. 4676–4697.
- [6] Rápó, E., Tonk, S.: Factors affecting synthetic dye adsorption; desorption studies: a review of results from the last five years (2017–2021). *Molecules*, 26 (17), **2021**, p. 5419.
- [7] Shikuku, V.O., Mishra, T.: Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Appl. Water Sci.*, 11 (6), **2021**, p. 1–9.
- [8] Bouras, D. et al.: Economic and Ultrafast Photocatalytic Degradation of Orange II Using Ceramic Powders. *Catalysts*, 11, **2021**, p. 733.
- [9] Lertcumfu, N. et al.: Influence of graphene oxide additive on physical, microstructure, adsorption, and photocatalytic properties of calcined kaolinite-based geopolymer ceramic composites. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 602, **2020**, p. 125080.
- [10] Kausar, A. et al.: Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods. *J. Mater. Res. Technol.*, 8 (1), **2019**, p. 1161–1174.
- [11] Hajjaji, W. et al.: Effective removal of anionic and cationic dyes by kaolinite and TiO<sub>2</sub>/kaolinite composites. *Clay Miner.*, 51 (1), 2016, p. 19–27.
- [12] De Gisi, S. et al.: Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustain. Mater. Technol.*, 9, **2016**, p. 10–40.
- [13] Robinson, T. et al.: Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77 (3), **2001**, p. 247–255.
- [14] Benkhaya, S. et al.: A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorg. Chem. Commun.*, 115, **2020**, p. 107891.
- [15] Dutta, P. et al.: Effects of textile dyeing effluent on the environment and its treatment: A review. *Eng. Appl. Sci. Lett.*, 5 (1), **2022**, p. 1–1.

- [16] Zhang, Y.: Reduction of the water footprint in the textile dyeing process. **2022**.
- [17] Mansour, H.: Textile dyeing: Environmental friendly Osage orange extract on protein fabrics. *Eco-Friendly Text. Dye. Finish.*, **2013**, p. 207–231.
- [18] World Health Organization, United Nations Children’s Fund: *Progress on household drinking water, sanitation and hygiene 2000-2020: five years into the SDGs*. World Health Organization, **2021**.
- [19] de Oliveira, M. et al.: Pharmaceuticals residues and xenobiotics contaminants: occurrence, analytical techniques and sustainable alternatives for wastewater treatment. *Sci. Total Environ.*, 705, **2020**, p. 135568.
- [20] Dutta, S. et al.: Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review. *Mater. Adv.*, 2 (14), **2021**, p. 4497–4531.
- [21] Samsami, S. et al.: Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.*, 143, **2020**, p. 138–163.
- [22] Alegbe, E.O., Uthman, T.O.: A review of history, properties, classification, applications and challenges of natural and synthetic dyes. *Heliyon*, **2024**.
- [23] Ghaly, A. et al.: Production, characterization and treatment of textile effluents: a critical review. *J Chem Eng Process Technol*, 5 (1), **2014**, p. 1–19.
- [24] El Harfi, S., El Harfi, A.: Classifications, properties and applications of textile dyes: A review. *Appl. J. Environ. Eng. Sci.*, 3 (3), **2017**, p. 00000J-Envir.
- [25] Yagub, M.T. et al.: Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 209, **2014**, p. 172–184.
- [26] Gürses, A. et al.: Classification of dye and pigments. *Dyes Pigments*, **2016**, p. 31–45.
- [27] Liu, T. et al.: Recent developments in the utilization of modified graphene oxide to adsorb dyes from water: A review. *J. Ind. Eng. Chem.*, 117, **2023**, p. 21–37.
- [28] Nachiyar, C.V. et al.: Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: A review. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 7, **2023**, p. 100339.
- [29] Cwalinski, T. et al.: Methylene blue—current knowledge, fluorescent properties, and its future use. *J. Clin. Med.*, 9 (11), **2020**, p. 3538.
- [30] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.
- [31] Oussalah, A., Boukerroui, A.: Alginate-bentonite beads for efficient adsorption of methylene blue dye. *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.*, 5, **2020**.

- [32] Jawad, A.H., Abdulhameed, A.: Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. **2020**.
- [33] González-Crisostomo, J. et al.: Chabazite Synthesis and Its Exchange with Ti, Zn, Cu, Ag and Au for Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, **2022**.
- [34] He, K. et al.: Enhanced removal performance for methylene blue by kaolin with graphene oxide modification. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 89, **2018**, p. 77–85.
- [35] Hsu, Y.-C. et al.: Modification of covalent organic framework by hydrolysis for efficient and selective removal of organic dye. *Appl. Surf. Sci.*, 612, **2023**, p. 155890.
- [36] Nagpal, M., Kakkar, R.: Selective adsorption and separation of toxic cationic dyes using hierarchically porous SDBS modified vaterite microspheres (Hr-SMV). *J. Phys. Chem. Solids*, 146, **2020**, p. 109598.
- [37] Khan, I. et al.: Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation. *Water*, 14, **2022**, p. 242.
- [38] Khairy, M. et al.: Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment via adsorption and generation of inorganic pesticides. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 124–133.
- [39] Iwuzor, K.O. et al.: An empirical literature analysis of adsorbent performance for methylene blue uptake from aqueous media. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (4), **2021**, p. 105658.
- [40] Wang, Y. et al.: A novel adsorbent driven from salted egg white for efficient removal of cationic organic dyes from wastewater. *J. Mol. Liq.*, 372, **2023**, p. 121210.
- [41] Wang, K. et al.: Effect of geological depths on CH<sub>4</sub> adsorption, diffusion, and swelling in kaolinite by molecular simulations. *Energy Fuels*, 34 (2), **2020**, p. 1620–1626.
- [42] Jawad, A.H. et al.: Carbonization of corn (*Zea mays*) cob agricultural residue by one-step activation with sulfuric acid for methylene blue adsorption. *Desalin Water Treat.*, 118 (3), **2018**, p. 342–351.
- [43] Jawad, A.H. et al.: High surface area and mesoporous activated carbon from KOH-activated dragon fruit peels for methylene blue dye adsorption: Optimization and mechanism study. *Chin. J. Chem. Eng.*, 32, **2021**, p. 281–290.
- [44] Ighalo, J.O. et al.: Verification of pore size effect on aqueous-phase adsorption kinetics: a case study of methylene blue. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 626, **2021**, p. 127119.
- [45] Abdel-Aziz, M.H. et al.: Removal of dyes from waste solutions by anodic oxidation on an array of horizontal graphite rods anodes. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58 (2), **2018**, p. 1004–1018.

- [46] Ma, J. et al.: Robust stable MoS<sub>2</sub>/GO filtration membrane for effective removal of dyes and salts from water with enhanced permeability. *Desalination*, 480, **2020**, p. 114328.
- [47] Ihaddaden, S. et al.: Removal of methylene blue (basic dye) by coagulation-flocculation with biomaterials (bentonite and *Opuntia ficus indica*). *J. Water Process Eng.*, 49, **2022**, p. 102952.
- [48] Hadadi, A. et al.: Aleppo pine seeds (*Pinus halepensis* Mill.) as a promising novel green coagulant for the removal of Congo red dye: Optimization via machine learning algorithm. *J. Environ. Manage.*, 331, **2023**, p. 117286.
- [49] Dias, N.C. et al.: Ozonation of the dye Reactive Red 239 and biodegradation of ozonation products in a moving-bed biofilm reactor: revealing reaction products and degradation pathways. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 144, **2019**, p. 104742.
- [50] Alardhi, S.M. et al.: A hybrid adsorption membrane process for removal of dye from synthetic and actual wastewater. *Chem. Eng. Process.-Process Intensif.*, 157, **2020**, p. 108113.
- [51] Cheng, X. et al.: Preparation of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ carbon nanotubes modified ceramic membrane for simultaneous catalytic oxidation and filtration of secondary effluent. *Chem. Eng. J.*, 454, **2023**, p. 140450.
- [52] Mishra, S. et al.: The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (1), **2021**, p. 104901.
- [53] Saravanan, A. et al.: Effective water/wastewater treatment methodologies for toxic pollutants removal: Processes and applications towards sustainable development. *Chemosphere*, 280, **2021**, p. 130595.
- [54] Joseph, J. et al.: Ion-exchange mediated removal of cationic dye-stuffs from water using ammonium phosphomolybdate. *Mater. Chem. Phys.*, 242, **2020**, p. 122488.
- [55] Mahmoud, S.El.M. et al.: Functional surface homogenization of nanobiochar with cation exchanger for improved removal performance of methylene blue and lead pollutants. *Biomass Convers. Biorefinery*, **2023**, p. 1–21.
- [56] Rafiq, A. et al.: Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. *J. Ind. Eng. Chem.*, 97, **2021**, p. 111–128.
- [57] Chen, M.-L. et al.: Exploration of double Z-type ternary composite long-afterglow/graphitic carbon nitride@ metal–organic framework for photocatalytic degradation of methylene blue. *J. Colloid Interface Sci.*, 629, **2023**, p. 409–421.
- [58] Imessaoudene, A. et al.: Synthesis of a TiO<sub>2</sub>/zeolite composite: Evaluation of adsorption-photodegradation synergy for the removal of Malachite Green. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 38, **2024**, p. 101191.
- [59] Garg, P. et al.: Sunlight-assisted electrochemical performance of vertical self-standing cerium-oxide nanoflakes decorated lead-oxide electrode for methylene blue removal. *Electrochimica Acta*, 464, **2023**, p. 142890.

- [60] Quynh, H.G. et al.: Rapid removal of methylene blue by a heterogeneous photo-Fenton process using economical and simple-synthesized magnetite–zeolite composite. *Environ. Technol. Innov.*, 31, **2023**, p. 103155.
- [61] Chedri, A. et al.: Modeling and optimization of process parameters in elucidating the adsorption mechanism of Gallic acid on activated carbon prepared from date stones. *Sep. Sci. Technol.*, 55, **2019**, p. 1–13.
- [62] Zhang, Q. et al.: Hierarchical Structure Kaolinite Nanospheres with Remarkably Enhanced Adsorption Properties for Methylene Blue. *Nanoscale Res. Lett.*, 14, **2019**.
- [63] Zhang, L. et al.: New insights into the interaction between monomers from acrylamide-based polymeric flocculants and montmorillonite: a DFT study. *J. Mol. Liq.*, 365, **2022**, p. 120171.
- [64] Pajak, M.: Adsorption Capacity of Smectite Clay and Its Thermal and Chemical Modification for Two Anionic Dyes: Comparative Study. *Water. Air. Soil Pollut.*, 232, **2021**.
- [65] Choudhary, A.: *Removal of oil from seawater using charcoal and rice hull*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, **2017**, p. 032007.
- [66] Tan, K.L., Hameed, B.H.: Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, **2017**, p. 25–48.
- [67] Varsha, M. et al.: A review on recent trends in the removal of emerging contaminants from aquatic environment using low-cost adsorbents. *Chemosphere*, 287, **2022**, p. 132270.
- [68] Flilissa, A. et al.: Surface modification of aluminum phosphate by sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS): a new nano-structured adsorbent for an improved removal of Ponceau S". *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (3), **2020**, p. 103625.
- [69] Mao, S., Gao, M.: Functional organoclays for removal of heavy metal ions from water: A review. *J. Mol. Liq.*, 334, **2021**, p. 116143.
- [70] Rashid, R. et al.: A state-of-the-art review on wastewater treatment techniques: the effectiveness of adsorption method. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 28, **2021**, p. 9050–9066.
- [71] Amrhar, O. et al.: Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 103 (10), **2023**, p. 2419–2444.
- [72] Hong, Y.-L. et al.:  $\beta$ -Cyclodextrin network crosslinked by novel phosphonium-based tetrakis(carboxylic acid) derived from PH<sub>3</sub> tail gas: Synthesis and application for rapid removal of organic dyes from wastewater. *Carbohydr. Polym.*, 316, **2023**, p. 121059.
- [73] Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A.: Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.*, 393, **2020**, p. 122383.

- [74] Sukmana, H. et al.: Adsorption and coagulation in wastewater treatment–Review. *Prog. Agric. Eng. Sci.*, 17 (1), **2021**, p. 49–68.
- [75] Alaqarbeh, M.: Adsorption phenomena: definition, mechanisms, and adsorption types: short review. *RHAZES Green Appl. Chem.*, 13, **2021**, p. 43–51.
- [76] Abebe, B. et al.: Summary on adsorption and photocatalysis for pollutant remediation: mini review. *J. Encapsulation Adsorpt. Sci.*, 8 (4), **2018**, p. 225–255.
- [77] Brunauer, S. et al.: Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (2), **1938**, p. 309–319.
- [78] Ding, Y. et al.: Artificial intelligence based simulation of Cd (II) adsorption separation from aqueous media using a nanocomposite structure. *J. Mol. Liq.*, 344, **2021**, p. 117772.
- [79] Khan, H. et al.: Multivariate modeling and optimization of Cr (VI) adsorption onto carbonaceous material via response surface models assisted with multiple regression analysis and particle swarm embedded neural network. *Environ. Technol. Innov.*, 24, **2021**, p. 101952.
- [80] Khiam, G.K. et al.: Modelling and optimization for methylene blue adsorption using graphene oxide/chitosan composites via artificial neural network-particle swarm optimization. *Mater. Today Chem.*, 24, **2022**, p. 100946.
- [81] Oussalah, A. et al.: Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 124, **2018**.
- [82] Oussalah, A., Boukerroui, A.: Alginate-bentonite beads for efficient adsorption of methylene blue dye. *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.*, 5, **2020**.
- [83] Imessaoudene, A. et al.: Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Appl. Sci.*, 12 (15), **2022**, p. 7587.
- [84] Imessaoudene, A. et al.: Adsorption performance of zeolite for the removal of congo red dye: Factorial design experiments, kinetic, and equilibrium studies. *Separations*, 10 (1), **2023**, p. 57.
- [85] Bouchelkia, N. et al.: Removal of lead (II) from water using activated carbon developed from jujube stones, a low-cost sorbent. *Sep. Sci. Technol.*, 51 (10), **2016**, p. 1645–1653.
- [86] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.

- [87] Kamarudin, S.N. et al.: *Fabrication and characterization of composite hollow fibre membrane derived from hydroxyapatite cow bone and kaolin*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, **2021**, p. 012011.
- [88] Cheikh, S. et al.: Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the combination of Adsorption–Photocatalysis Process using Natural Hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 13 (2), **2023**, p. 336.
- [89] Cheikh, S. et al.: Adsorption behavior and mechanisms of the emerging antibiotic pollutant norfloxacin on eco-friendly and low-cost hydroxyapatite: Integrated experimental and response surface methodology optimized adsorption process. *J. Mol. Liq.*, **2023**, p. 123424.
- [90] Zen, S., Berrichi, F.: Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Desalination Water Treat.*, 57, **2014**, p. 1–9.
- [91] Zen, S. et al.: Activated kaolin’s potential adsorbents for the removal of Derma Blue R67 acid dye: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat.*, 112, **2018**, p. 196–206.
- [92] Sandollah, N. et al.: Adsorption-Desorption Profile of Methylene Blue Dye on Raw and Acid Activated Kaolinite. *Indones. J. Chem.*, 20, **2020**, p. 755.
- [93] Sternik, D. et al.: Novel porous carbon/clay nanocomposites derived from kaolinite/resorcinol-formaldehyde polymer blends: synthesis, structure and sorption properties. *Appl. Surf. Sci.*, 525, **2020**, p. 146361.
- [94] Uddin, M.K.: A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem. Eng. J.*, 308, **2017**, p. 438–462.
- [95] Kausar, A. et al.: Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *J. Mol. Liq.*, 256, **2018**, p. 395–407.
- [96] Adeyemo, A.A. et al.: Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Appl. Water Sci.*, 7, **2017**, p. 543–568.
- [97] Yusof, M.Y.M. et al.: *Adsorption of radioactive element by clay: A review*. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, **2020**, p. 012020.
- [98] Gautier, M.: Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. **2008**.
- [99] Kausar, A. et al.: Preparation and characterization of chitosan/clay composite for direct Rose FRN dye removal from aqueous media: comparison of linear and non-linear regression methods. *J. Mater. Res. Technol.*, 8, **2018**.
- [100] Abd-Elsalam, K.A. et al.: Liquid Nanoclay: Synthesis and Applications to Transform an Arid Desert into Fertile Land. *Soil Syst.*, 8 (3), **2024**, p. 73.
- [101] Nandi, B. et al.: Removal of Cationic Dyes from Aqueous Solutions by Kaolin: Kinetic and Equilibrium Studies. *Appl. Clay Sci.*, 42, **2009**, p. 583–590.

- [102] Mouni, L. et al.: Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 38–45.
- [103] Fei, F. et al.: Facile solid-state synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption. *J. Solid State Chem.*, 291, **2020**, p. 121655.
- [104] Harrou, A. et al.: Thermodynamics and kinetics of the removal of methylene blue from aqueous solution by raw kaolin. *SN Appl. Sci.*, 2 (2), **2020**, p. 277.
- [105] Kumari, N., Mohan, C.: Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Min.*, 24 (1), **2021**.
- [106] Alaba, P.A., Sani, Y.M.: Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. **2015**.
- [107] Azha, S.F. et al.: Prospect of clay-based flexible adsorbent coatings as cleaner production technique in wastewater treatment, challenges, and issues: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 120, **2021**, p. 178–206.
- [108] Hamdi, M. et al.: Removal of cationic dyes by kaolinite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 122, **2009**, p. 20–27.
- [109] Doi, A. et al.: Specificity and affinity of multivalent ions adsorption to kaolinite surface. *Appl. Clay Sci.*, 190, **2020**, p. 105557.
- [110] Olusegun, S.J. et al.: Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 334, **2018**, p. 1719–1728.
- [111] Khairy, M. et al.: Chemical modification of commercial kaolin for mitigation of organic pollutants in environment via adsorption and generation of inorganic pesticides. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 124–133.
- [112] Izman, I.S. et al.: Insight into structural features of magnetic kaolinite nanocomposite and its potential for methylene blue dye removal from aqueous solution. *Bull. Chem. React. Eng. Catal.*, 17 (1), **2022**, p. 205–215.
- [113] Alkizwini, R.S.: The use of an organo-kaolinite sorbent in a permeable reactive barrier for remediating groundwater contaminated with methylene blue dye: Experimental and theoretical investigation. *Environ. Process.*, 8, **2021**, p. 889–910.
- [114] Chen, W. et al.: Synthesis and adsorption properties of amphoteric adsorbent HAX/CMC-yAl. *Sep. Purif. Technol.*, 221, **2019**, p. 338–348.
- [115] EL-Mekkawi, D.M. et al.: Removal of methylene blue from water using zeolites prepared from Egyptian kaolins collected from different sources. *J. Environ. Chem. Eng.*, 4 (2), **2016**, p. 1417–1422.
- [116] ZEN, S.: Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. **2015**.

- [117] Rabehi, B.: Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh. **2013**.
- [118] Cheraitia, A. et al.: Novel mullite-cordierite ceramic refractory fabricated from halloysite and talc. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 18 (1), **2021**, p. 70–80.
- [119] Slatni, I.: Elaboration d'un matériau mésoporeux MS à partir du kaolin DD3. Application à l'adsorption du Rouge Acide (AR 337) et au traitement d'un effluent industriel réel de type textile. **2022**.
- [120] Assassi, F. et al.: Temperatures of Formation of a Metahalloysite Deposit at Djebel, Debbagh, North Eastern-Algeria. *Open Geol. J.*, 2 (1), **2008**.
- [121] Renac, C., Assassi, F.: Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene–Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study. *Sediment. Geol.*, 217 (1–4), **2009**, p. 140–153.
- [122] Alexander, J.A. et al.: Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—a review. *Part. Sci. Technol.*, 37 (5), **2019**, p. 538–549.
- [123] Haciosmanoğlu, G.G. et al.: Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review. *J. Environ. Manage.*, 317, **2022**, p. 115397.
- [124] Tamjidi, S. et al.: Improving the surface properties of adsorbents by surfactants and their role in the removal of toxic metals from wastewater: A review study. *Process Saf. Environ. Prot.*, 148, **2021**, p. 775–795.
- [125] Chen, H. et al.: Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chem. Eng. J.*, 174 (1), **2011**, p. 143–150.
- [126] Chen, G. et al.: Mechanism insights into Hg (II) adsorption on kaolinite (001) surface: a density functional study. *Appl. Surf. Sci.*, 488, **2019**, p. 494–502.
- [127] Mu Bin, M.B., Wang AiQin, W.A.: Adsorption of dyes onto palygorskite and its composites: a review. **2016**.
- [128] Gürses, A. et al.: The adsorption kinetics of the cationic dye, methylene blue, onto clay. *J. Hazard. Mater.*, 131 (1–3), **2006**, p. 217–228.
- [129] Kooli, F. et al.: Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution. *Appl. Clay Sci.*, 116, **2015**, p. 23–30.
- [130] Rasheed, T. et al.: Surfactants-based remediation as an effective approach for removal of environmental pollutants—A review. *J. Mol. Liq.*, 318, **2020**, p. 113960.
- [131] Ab Kadir, N.N. et al.: Formulation study for softening of hard water using surfactant modified bentonite adsorbent coating. *Appl. Clay Sci.*, 137, **2017**, p. 168–175.

- [132] Özdemir, U. et al.: Modeling adsorption of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) onto polyaniline (PANI) by using multi linear regression and artificial neural networks. *Chem. Eng. J.*, 178, **2011**, p. 183–190.
- [133] Otunola, B.O., Ololade, O.O.: A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environ. Technol. Innov.*, 18, **2020**, p. 100692.
- [134] Dhiffalah, A. et al.: *Synthesis and Application of Algerian Natural Kaolin Modified 13X Zeolite for the Treatment of Real Textile Effluent*. Recent Advances in Environmental Science from the Euro-Mediterranean and Surrounding Regions (2nd Edition) Proceedings of 2nd Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration (EMCEI-2), Tunisia 2019. Springer, **2021**, p. 1463–1471.
- [135] Gao, Z. et al.: Magnetic modification of acid-activated kaolin: Synthesis, characterization, and adsorptive properties. *Microporous Mesoporous Mater.*, 202, **2015**, p. 1–7.
- [136] Boukhemkhem, A., Rida, K.: Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin. *Adsorpt. Sci. Technol.*, 35 (9–10), **2017**, p. 753–773.
- [137] Karuppaiyan, J. et al.: A study on the role of surface functional groups of metakaolin in the removal of methylene blue: Characterization, kinetics, modeling and RSM optimization. *Environ. Res.*, 226, **2023**, p. 115604.
- [138] Fadillah, G. et al.: Magnetic iron oxide/clay nanocomposites for adsorption and catalytic oxidation in water treatment applications. *Open Chem.*, 18 (1), **2020**, p. 1148–1166.
- [139] He, K. et al.: Graphene hybridized polydopamine-kaolin composite as effective adsorbent for methylene blue removal. *Compos. Part B Eng.*, 161, **2019**, p. 141–149.
- [140] Huang, Q. et al.: Enhanced removal capability of kaolin toward methylene blue by mussel-inspired functionalization. *J. Mater. Sci.*, 51, **2016**, p. 8116–8130.
- [141] Anari-Anaraki, M., Nezamzadeh-Ejehieh, A.: Modification of an Iranian clinoptilolite nano-particles by hexadecyltrimethyl ammonium cationic surfactant and dithizone for removal of Pb (II) from aqueous solution. *J. Colloid Interface Sci.*, 440, **2015**, p. 272–281.
- [142] Milićević, S. et al.: Differences in coating mechanism of structurally different aluminosilicates observed through the thermal analysis. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 134, **2018**, p. 1011–1019.
- [143] Shaban, M. et al.: Adsorption behavior of inorganic-and organic-modified kaolinite for Congo red dye from water, kinetic modeling, and equilibrium studies. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 87, **2018**, p. 427–441.
- [144] Timmer, N. et al.: Application of seven different clay types in sorbent-modified biodegradability studies with cationic biocides. *Chemosphere*, 245, **2020**, p. 125643.

- [145] Kurdziel, K. et al.: Removal of Phenol and Monochlorophenols Pollution from Aqueous Solutions with HDTMA-Modified Halloysite. *Solvent Extr. Ion Exch.*, 39 (4), **2021**, p. 399–423.
- [146] Satouh, S. et al.: Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural, synthetic and modified clays. *Environments*, 8 (11), **2021**, p. 124.
- [147] Spasojević, M. et al.: Influence of surface coverage of kaolin with surfactant ions on adsorption of ochratoxin A and zearalenone. *Appl. Clay Sci.*, 205, **2021**, p. 106040.
- [148] Lee, W. et al.: Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution. *Sci. Total Environ.*, 639, **2018**, p. 1432–1439.
- [149] Pukcothanung, Y. et al.: The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium ion. *Microporous Mesoporous Mater.*, 258, **2018**, p. 131–140.
- [150] Bayram, T. et al.: BR13 dye removal using sodium dodecyl sulfate modified montmorillonite: Equilibrium, thermodynamic, kinetic and reusability studies. *Chem. Eng. Process.-Process Intensif.*, 158, **2020**, p. 108186.
- [151] Ngo, T.M.V. et al.: Surface modified laterite soil with an anionic surfactant for the removal of a cationic dye (crystal violet) from an aqueous solution. *Water. Air. Soil Pollut.*, 231, **2020**, p. 1–15.
- [152] Pham, T.D. et al.: Adsorption characteristics of anionic surfactant onto laterite soil with differently charged surfaces and application for cationic dye removal. *J. Mol. Liq.*, 301, **2020**, p. 112456.
- [153] Shih, Y.-J. et al.: Nonionic and anionic surfactant-washing of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments around an industrial harbor in southern Taiwan. *Chemosphere*, 256, **2020**, p. 127044.
- [154] Rahmani, S. et al.: Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic- cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Clay Sci.*, 184, **2019**, p. 105391.

# ***Chapitre II***

***Techniques Expérimentales***

## **II) Techniques expérimentales**

Ce chapitre décrit les techniques et méthodes expérimentales utilisées dans cette étude. Nous commençons par présenter les techniques de caractérisation, qui ont permis de comprendre les propriétés des matériaux étudiés. Ensuite, nous abordons la méthode d'adsorption en mode batch, utilisée pour évaluer les capacités d'adsorption des matériaux kaoliniques traités, en les comparant à la kaolinite brute. Nous avons également étudié les différents paramètres physicochimiques influençant le phénomène d'adsorption, tels que la concentration initiale, le pH, la masse d'adsorbant, la température et le temps de contact.

Une étude cinétique a été menée afin de déterminer la vitesse qui contrôle le processus d'adsorption, suivie de l'analyse des isothermes, dans le but de modéliser la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre. Ce travail a été complété par une étude thermodynamique visant à analyser les changements énergétiques associés au processus d'adsorption, ce qui a permis de mieux comprendre sa faisabilité à différentes températures.

Enfin, des algorithmes d'apprentissage automatique (Machine Learning) ont été exploités pour optimiser la quantité de bleu de méthylène (BM) adsorbée. Pour cela, deux approches ont été utilisées : la régression par processus gaussien (GPR en anglais) et l'optimisation par essaim de particules (PSO), dans le but de prédire l'efficacité des matériaux synthétisés à partir de DD3 et de DD3-Traité dans l'adsorption du BM.

### **II-1) Les matériaux utilisés**

Un vif intérêt s'est récemment manifesté dans la littérature scientifique pour le développement d'adsorbants économiques, en particulier pour l'élimination des colorants présents dans les eaux usées. L'utilisation de matériaux peu coûteux et efficaces pour ce type de traitement suscite une attention considérable.

#### **II-1-1) Le kaolin DD3 brut**

L'originalité de notre étude réside dans le choix du matériau adsorbant : une argile brute locale de type *kaolinite DD3*. Ce choix est pertinent, car, à notre connaissance, le potentiel de la DD3 pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) dans l'eau et les eaux usées n'a pas encore fait l'objet d'une étude approfondie, ni en lien avec ce colorant, ni avec

ce matériau. Ses caractéristiques chimiques (en % massique), ainsi que ses propriétés physiques et de cuisson, sont présentées dans le tableau II-1.

**Tableau II-1** : Caractéristiques du Kaolin de Djebel Debagh variété 3 (DD3, fiche technique).

<b>Kaolin de Djebel Debagh variété 3 (DD3)</b>			
Analyse chimique	% en poids	SiO <sub>2</sub>	41,97
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38,00
		Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12
		MgO	0,07
		MnO	1,34
		CaO	0,20
		SO <sub>3</sub>	0,75
		P.A.F	16,80
Propriétés physiques	%	Blancheur	-
	% en poids	Humidité	15 ± 02
	g/ cm <sup>3</sup>	Densité tassée	1,70
	mm	Granulométrie	0 - 400
Propriétés de cuisson	% en poids	Retrait	23- 24
	KgF/ cm <sup>2</sup>	Résistance mécanique	15-20

### II-1-2) Activation acide du kaolin DD3

Le traitement des minéraux argileux avec des acides inorganiques concentrés et forts, généralement à haute température, entraîne le remplacement des cations échangeables par des ions H<sup>+</sup> et d'autres cations aux sites tétraédriques et octaédriques [1, 2]. Cela provoque la protonation des groupes aluminol (AlOH), tout en laissant les groupes SiO<sub>4</sub> largement intacts. La réaction chimique induit la dissolution de la charpente alumineuse de la structure argileuse, ce qui génère une augmentation de la surface spécifique du matériau et l'apparition de nouveaux sites acides à la surface de la kaolinite. Ces sites sont principalement des groupes Si-OH (silanol) et des groupes protonés (Al-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) [3]. Ce processus conduit à la désagrégation des particules de kaolinite, produisant une phase riche en Si amorphe partiellement dissoute, avec moins d'impuretés. Cette modification affecte à la fois la structure et la composition chimique des matériaux kaolinitiques [4, 5].

L'activation acide facilite également la déshydratation du matériau en favorisant l'élimination des molécules d'eau associées aux cations échangeables, responsables de l'équilibre des charges dans la structure du matériau. Cela contribue à l'amélioration des propriétés d'adsorption en raison de l'augmentation du volume des pores et de l'acidité de la

surface [6, 7]. *Sarma et al. (2011)* [8] ont montré que la kaolinite traitée à l'acide possède une excellente capacité d'adsorption pour des colorants tels que le bleu de méthylène (BM).

Dans cette étude, l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), fourni par Sigma-Aldrich, a été utilisé pour l'activation chimique du kaolin DD3. Ses caractéristiques spécifiques sont présentées dans le tableau II-2.

### II-1-3) Modification organophile du kaolin DD3 par greffage de tensioactif SDBS

Les argiles modifiées par des tensioactifs présentent une bonne sélectivité, tout en étant issues de matériaux de base peu coûteux et facilement régénérables sur le plan chimique. Ainsi, le traitement d'un minéral argileux spécifique, tel que le kaolin DD3, par un agent anionique permet d'obtenir un adsorbant performant, capable de retenir des substances organiques ou inorganiques présentes dans les solutions aqueuses [2]. Ce procédé, souvent désigné sous le terme de « *greffage de tensioactif* », consiste à incorporer un tensioactif anionique dans la structure du kaolin, modifiant ainsi ses propriétés de surface et son aptitude à l'adsorption. Cette modification améliore sa capacité à capter les polluants.

Les réactions de greffage impliquent la formation de liaisons covalentes entre les groupes réactifs présents à la surface de l'argile (notamment les groupes silanol et aluminol) et des espèces organiques portant les fonctions recherchées. Ce procédé permet une fixation durable du tensioactif à la surface de l'argile, réduisant ainsi leur lessivage [9]. Comparées aux matériaux intercalés, les applications de la kaolinite greffée restent limitées, principalement en raison des difficultés techniques associées au processus de greffage [10].

Dans cette recherche, le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) a été choisi pour être greffé sur le DD3. Il a été fourni par Sigma-Aldrich et ses propriétés spécifiques sont présentées dans le tableau II-2 [11].

**Tableau II-2** : Propriétés spécifiques de l'acide sulfurique et le SDBS [11].

Caractéristique	Acide sulfurique	SDBS
Formule chimique	$H_2SO_4$	$C_{18}H_{29}NaO_3S$
Masse molaire (g/mol)	98,08	348,48
Pureté (%)	95-97	99
Densité	1,84	-

## **II-2) Synthèse du matériau DD3–Traité**

Tous les réactifs nécessaires à la synthèse du matériau DD3-Traité ont été fournis par Sigma-Aldrich. De l'eau distillée a été utilisée pour l'ensemble des préparations des adsorbants.

Le kaolin **DD3 brut** a été utilisé pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM) après un simple tamisage à 100 µm. En revanche, la préparation du matériau **DD3–Traité** s'effectue en deux étapes principales comme illustré dans la figure II-1 ci-dessous :

- La purification, comprenant le lavage, le séchage, le broyage et le tamisage ;
- L'activation chimique à l'acide sulfurique, suivie d'un lavage, d'un test au bromure, puis d'un nouveau séchage, broyage et tamisage.

### **I-2-1) Purification de la kaolinite DD3 brute**

La matière première DD3 contient, en plus des phases minérales, des impuretés susceptibles d'être réduites ou éliminées entièrement grâce à un protocole de purification à l'eau distillée, appliqué selon la méthode suivante [1, 12, 13] :

Une suspension contenant 10 g/L de kaolin DD3 a été agitée mécaniquement pendant 24 heures. Le surnageant a ensuite été filtré à l'aide d'un papier filtre Whatman n°1. Le solide récupéré a été séché dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures, puis tamisé à l'aide d'un tamis de 100 µm.

### **II-2-2) Activation acide de la kaolinite DD3 brute**

L'objectif de l'activation acide du kaolin DD3 est d'obtenir un matériau doté d'une surface spécifique élevée, une forte réactivité, une porosité développée et une acidité de surface accrue, autant de paramètres qui contribuent à améliorer sa capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM) [6, 7, 14, 15].

Dans le cadre de cette étude, environ 5 g de kaolin DD3 purifié ont été soumis à une activation acide à l'aide de 10 mL de solution d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), préparée à différentes concentrations (0,2 ; 0,6 et 1,0 mol/L). Le mélange a été chauffé sous reflux à 90 °C pendant 3 heures, à l'aide d'un bain-marie pour maintenir la température constante. Après refroidissement à l'air libre, la suspension a été filtrée puis lavée à plusieurs reprises avec de

l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre et d'un test au BaCl<sub>2</sub> négatif, confirmant l'élimination des ions sulfates selon la réaction II-1 suivante :



Le kaolin activé a ensuite été séché dans une étuve à 110 °C pendant 24 heures, broyé et tamisé à 100 µm, avant d'être utilisé dans les expériences d'adsorption [12].

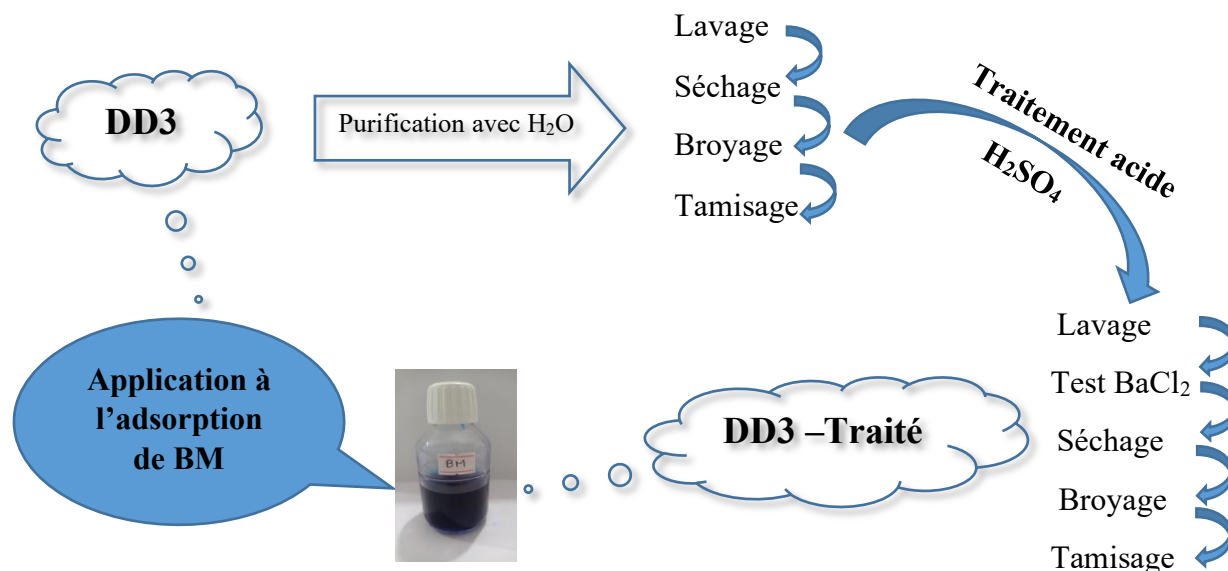


Figure II-1 : Etapes de préparation du matériau DD3-Traité.

### II-3) Synthèse du matériau DD3-SDBS

Tous les réactifs nécessaires à la synthèse du matériau DD3-Traité ont été fournis par Sigma-Aldrich. De l'eau ultra-pure a été utilisée pour toutes les préparations de l'adsorbant.

Dans cette section, nous préparons l'organokaolinite DD3-SDBS. Comme le montre la figure II-2, la préparation de ce matériau comprend plusieurs étapes, décrites ci-dessous.

#### II-3-1) Purification de DD3 et traitement avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le processus de purification de la kaolinite DD3 brute s'est déroulé comme suit : 1 g de DD3 a été ajouté à 1 L d'eau ultra-pure dans un erlenmeyer. Le mélange a été vigoureusement agité à température ambiante (25 ± 3°C) pendant 24 heures. L'agitation a ensuite été arrêtée, et la suspension a été laissée au repos pendant 12 heures afin de permettre la décantation.

Afin d'éliminer la matière organique de la suspension, un traitement à l'eau oxygénée a été réalisé [16, 17]. La suspension purifiée de DD3 obtenue a été dispersée dans 1 L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10 volumes) sous agitation magnétique pendant 24 heures à température ambiante (25 ± 3°C). Ensuite, la suspension a été chauffée à 70°C pendant 30 minutes afin de décomposer le peroxyde d'hydrogène résiduel. Le DD3 a ensuite été rincé à l'eau ultra-pure chaude [18], puis laissé sécher à l'air, broyé délicatement dans un mortier, tamisé (< 90 µm), et enfin stocké dans un dessiccateur sous vide.

### II-3-2) Préparation de la kaolinite homoionique (DD3 –Na<sup>+</sup>)

La kaolinite DD3 purifiée, après traitement au H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, a ensuite été transformée en kaolinite homoionique échangée au sodium (DD3–Na<sup>+</sup>) par une série de trois sodifications successives utilisant une solution de NaCl 0,1 M [19]. Pour chaque étape, 10 g de l'échantillon ont été dispersés dans 200 mL de solution de NaCl 0,1 M, puis le mélange a été vigoureusement agité pendant 24 heures. Le résidu solide a ensuite été soigneusement rincé à l'eau ultra-pure jusqu'à ce que le pH du filtrat corresponde à celui de l'eau ultra-pure, et qu'un test au nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) soit négatif, confirmant l'élimination complète des ions chlorure (Cl<sup>-</sup>) selon la réaction II-2 ci-dessous.



Cette étape était essentielle pour garantir la pureté de l'échantillon et éviter toute interférence dans les expériences ultérieures. Le résidu a ensuite été séché dans une étuve à 105°C pendant 24 heures, puis tamisé (< 90 µm) [20].

### II-3-3) Greffage de DD3 –Na<sup>+</sup> avec le SDBS

La préparation du kaolin modifié par le SDBS consistait à greffer le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) sur la surface de la kaolinite DD3–Na<sup>+</sup>, selon une méthode initialement décrite par [21], avec quelques modifications. Dans un bécher de 1 L, 500 mL d'eau ultra-pure ont été chauffés au bain-marie jusqu'à la température d'échange cationique souhaitée (80°C), sous agitation douce afin d'éviter la formation de mousse. Une fois la température stabilisée, une solution de SDBS à 0,014 M a été ajoutée. Après agitation à 80°C, l'agent tensioactif est complètement ionisé. Une quantité de DD3–Na<sup>+</sup> a ensuite été introduite dans la solution et le mélange a été maintenu sous agitation pendant 4 heures. L'échantillon modifié a ensuite été séché à 80°C, broyé, puis tamisé (< 90 µm). Le matériau obtenu est désigné sous le nom de « **DD3–SDBS** ».

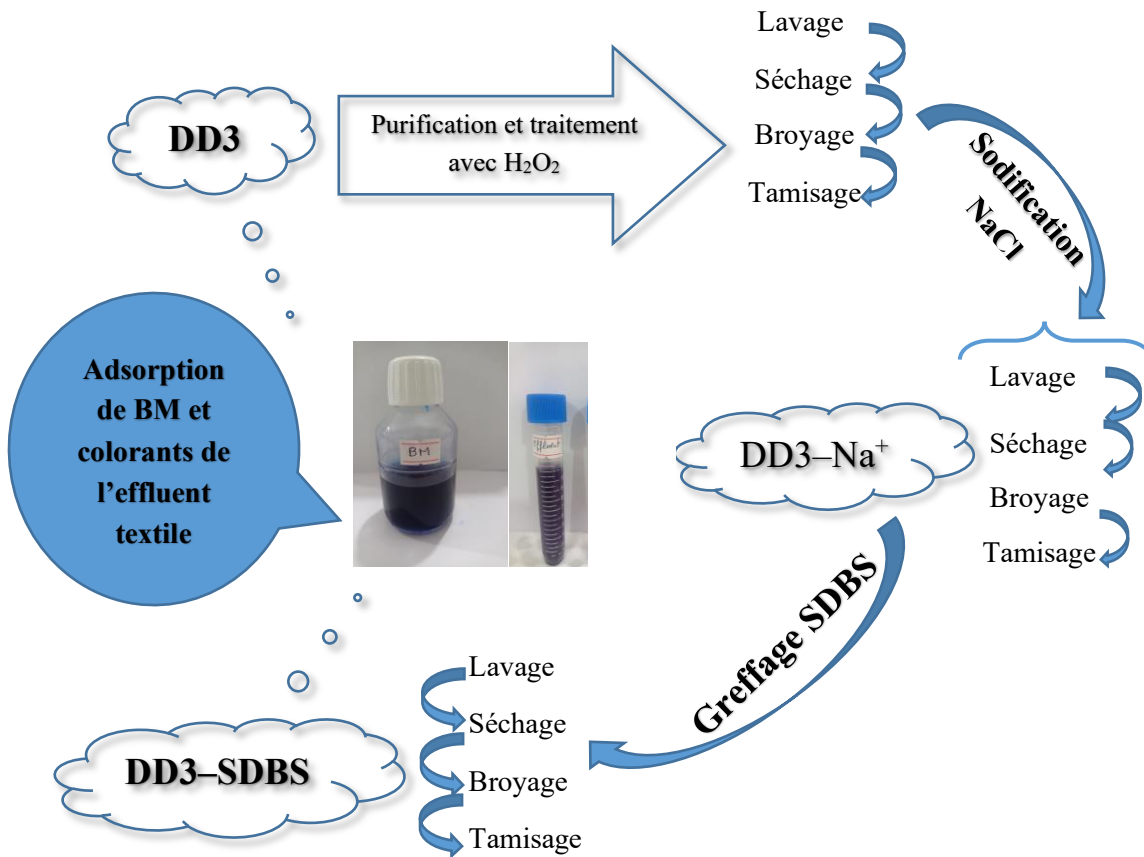


Figure II-2 : Etapes de préparation du matériau DD3-SDBS.

#### II-4) Techniques et méthodes de caractérisations des kaolinites synthétisés (DD3-Traité et SDBS-DD3)

La caractérisation des matériaux constitue une étape essentielle pour comprendre leurs propriétés et leurs performances. Dans cette section, des analyses spécifiques ont été réalisées pour évaluer les propriétés de surface, telles que l'indice de basicité moyenne (IBM), la capacité d'échange cationique (CEC) et le pH au point de charge nulle. D'autres propriétés physiques et chimiques ont également été analysées, notamment la composition élémentaire (par spectroscopie FRX), la morphologie (par microscopie électronique à balayage, MEB/EDX), la structure cristalline (par diffraction des rayons X, DRX), les propriétés texturales des kaolinites (par la méthode BET), ainsi que les groupes fonctionnels présents à leur surface (par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR).

##### II-4-1) Indice de bleu de méthylène (IBM) et de la surface spécifique (S<sub>BM</sub>)

Pour cette analyse, 0,1 g de DD3 et/ou de DD3 traité avec trois concentrations différentes d'acide sulfurique (0,2 ; 0,6 et 1 mol/L) ont été ajoutés à 100 mL d'une solution de

bleu de méthylène (BM) à différentes concentrations (mg/L), à pH non ajusté, sous agitation continue (200 tr/min) pendant environ 24 heures. Cette durée a été jugée suffisante pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La concentration résiduelle en bleu de méthylène dans les solutions a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible, réglé à une longueur d'onde de 665 nm. L'indice de bleu de méthylène (IBM) a ensuite été calculé selon la relation décrite dans la littérature [22, 23].

$$IBM = q_e \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (II - 1)$$

Avec :

$C_0$  : Concentration initiale du colorant (mg/L) à  $t = 0$  ;

$C_e$  : Concentration du colorant (mg/L) à l'équilibre du processus d'adsorption ;

$V$  : Volume de la solution colorée (L) ;

$m$  : Masse de l'adsorbant (DD3 ou DD3 traité) utilisée (g).

Les surfaces spécifiques des argiles sont déterminées à partir des quantités de bleu de méthylène adsorbées à saturation (IBM), en supposant une surface de  $130 \text{ \AA}^2$  par molécule adsorbée. Cette valeur correspond à une molécule de bleu de méthylène fixée à plat sur la surface des minéraux argileux (c'est-à-dire la surface couverte par une molécule de bleu de méthylène) [24]. Le calcul est effectué selon l'équation proposée par [25, 26]:

$$S_{BM} = \frac{b}{M} \times N \times S \quad (II - 2)$$

Où  $S_{BM}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) est la surface spécifique ;  $b$  est l'IBM, représentant la capacité d'adsorption maximale (mg/g) déterminée selon le modèle de Langmuir ;  $N$  est le nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) ;  $S$  est la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène ( $130 \text{ \AA}^2$ ) [27, 28] ; et  $M$  est la masse molaire du bleu de méthylène (319,85 g/mol).

#### II-4-2) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond à la quantité de charges négatives présentes à la surface de l'adsorbant et capables d'échanger des cations [29]. Elle permet d'équilibrer la charge électrique de 100 g d'argile et d'évaluer le potentiel des adsorbants étudiés à fixer les cations de manière réversible. La CEC de la kaolinite est faible, avec des valeurs comprises entre 3 et 15 meq/100 g [19, 30, 31]. Néanmoins, malgré cette faible capacité, les propriétés d'adsorption de la kaolinite peuvent jouer un rôle efficace dans l'élimination des polluants inorganiques et organiques de l'eau [16].

Nous avons opté pour la méthode de déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt ( $CoCl_2$ ), en raison de sa simplicité, et de sa rapidité, et du fort pouvoir de déplacement du cobalt(II) vis-à-vis de tous les cations échangeables [32, 33].

Afin d'évaluer l'adsorption du cobalt (II) par les adsorbants étudiés, 1 g de ces derniers a été mis en contact avec 15 mL d'une solution de chlorure de cobalt hexahydraté ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) à une concentration de 0,05 N. Le mélange a ensuite été agité pendant 4 heures, puis centrifugé pendant 20 minutes. La teneur en cobalt (II) dans le surnageant a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (spectrophotomètre de marque Agilent Cary 60; Santa Clara, CA, USA). La concentration finale de cobalt (II) a été mesurée à l'aide d'une courbe d'étalonnage, avec une longueur d'onde maximale de 510 nm. Les variations de la quantité de  $Co^{2+}$  ont permis d'évaluer les valeurs CEC des matériaux. La CEC a été calculée à partir de la relation suivante [34].

$$CEC = (C_i - C_f) \times \left(\frac{m}{V}\right) \times 100 \quad (\text{II} - 3)$$

Où CEC (meq /100g) est la capacité d'échange cationique de l'adsorbant ;  $C_i$  (éq/L) est la concentration initiale de cobalt ;  $C_f$  (éq/L) est la concentration finale de cobalt ; V est le volume de solution (mL) ; et m est la masse d'adsorbant en (g).

#### II-4-3) pH au point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ )

Le  $pH_{pzc}$  joue un rôle crucial dans la sélection de la valeur optimale du pH pour les études d'adsorption et la compréhension des mécanismes impliqués. Il correspond à la valeur de pH à laquelle la charge nette de la surface du matériau est nulle, marquant la limite entre un excès ou un déficit de protons à la surface [35].

Les valeurs de  $pH_{pzc}$  des adsorbants utilisés ont été déterminées selon la méthode décrite par plusieurs auteurs [36–38]. Environ 0,15 g d'adsorbant ont été ajoutés à 50 mL d'une solution aqueuse de chlorure de sodium NaCl (0,01 mol/L). Le pH de la dispersion a été ajusté à des valeurs initiales comprises entre 2 et 11, à l'aide de petites quantités de solutions de HCl (0,1 mol/L) ou de NaOH (0,1 mol/L), à l'aide d'un pH-mètre (Inolab PH7310, Weilheim, Allemagne). Les suspensions ont été agitées pendant 48 heures avant de mesurer et de comparer le pH final au pH initial. Le  $pH_{pzc}$  a été déterminé comme le point où le pH final est égal au pH initial.

#### **II-4-4) Composition chimiques des adsorbants**

L'échantillon naturel, broyé et pressé, est utilisé pour l'analyse des éléments majeurs et des éléments traces. La pastille obtenue est soumise à une source de rayonnement X primaire, provoquant l'excitation des atomes qui émettent alors un rayonnement X secondaire par fluorescence, caractéristique de la composition chimique de l'échantillon.

Dans cette étude, les échantillons DD3 et DD3–Traité ont été analysés à l'aide d'un spectromètre séquentiel à dispersion de longueur d'onde (WDXRF) de marque Bruker-Axs, modèle S8 TIGER, équipé d'une anode en rhodium. La concentration d'un échantillon inconnu est déterminée à l'aide de courbes d'étalonnage spécifiques à chaque élément, établies après avoir fixé tous les paramètres de mesure : tension et courant (kV-mA), cristal analyseur, collimateur, longueur d'onde d'émission, temps de mesure et type de détecteur.

#### **II-4-5) Structure cristalline des adsorbants**

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est utilisée pour évaluer les phases amorphes et cristallines des matériaux, en identifiant les modifications de leurs structures et propriétés cristallines [39], ainsi que pour déterminer la composition minéralogique d'échantillons représentatifs des kaolinites DD3, DD3–Traitée et SDBS–DD3.

Dans cette étude, les diagrammes DRX de ces adsorbants ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre PANALYTICAL EMPYREAN® équipé d'un tube émetteur de rayons X en céramique, d'une anticathode en cuivre et d'un générateur fonctionnant à 40 mA et 45 kV.

#### **II-4-6) Morphologie de surface et la composition élémentaire des adsorbants**

La morphologie et la composition des adsorbants étudiés ont été analysées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (FESEM : JSM-6710FPlus, JEOL, Tokyo, Japon), couplé à un système de spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX), associé à un détecteur à dérive de silicium Bruker XFlash® 6|10 (SDD).

Cette analyse permet d'observer directement l'état de surface des matériaux, fournissant des informations précieuses sur leur aspect morphologique et textural, telles que la forme des particules, la rugosité de la surface et la netteté des bords, qui influencent les propriétés de diffusion [40].

### II-4-7) Propriétés texturales des adsorbants

Plusieurs paramètres texturaux peuvent être déterminés à partir de l'analyse des isothermes d'adsorption de l'azote. Le principal est la surface spécifique, généralement calculée à l'aide de différentes méthodes, notamment les modèles de BET et de Langmuir, la méthode BET étant la plus couramment utilisée. En plus de la surface spécifique, d'autres caractéristiques texturales telles que la surface des micropores, la surface externe, le volume des micropores, le volume total des pores, ainsi que le diamètre moyen des pores peuvent également être obtenues à partir des isothermes d'adsorption du N<sub>2</sub> [41].

L'isotherme d'adsorption de l'azote a été mesurée à une température de bain de 77,3 K à l'aide de l'appareil Nova Station BET, équipé d'une presse à azote. L'analyse a été automatisée et réalisée selon des techniques volumétriques statiques (0,123 cm<sup>3</sup>). Avant chaque mesure, les échantillons ont été dégazés à 200°C. La méthode BET a permis de déterminer la surface spécifique, tandis que le volume total des pores (*V<sub>tot</sub>*) a été calculé à partir de l'adsorption de l'azote à une pression relative de 0,98. La taille moyenne des pores (*D<sub>p</sub>*) des adsorbants a été estimée en supposant une géométrie cylindrique des pores, conformément à l'équation (II-4) décrite dans la littérature [37].

$$D_p = 4 \times V_{tot} \times 1000 \times S_{BET} \quad (II - 4)$$

### II-4-8) Groupes fonctionnels à la surface des adsorbants

L'identification des groupes fonctionnels des particules collectées a été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), qui est l'une des meilleures techniques pour déterminer les groupes fonctionnels des minéraux argileux [42].

La bande spectrale infrarouge (IR) est subdivisée en trois régions [34] : le proche IR, allant de 12500 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup>, l'IR moyen, de 4000 cm<sup>-1</sup> à 400 cm<sup>-1</sup>, et l'IR lointain, qui correspond aux fréquences inférieures à 400 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres FTIR des adsorbants, dispersés dans des disques de KBr, ont été obtenus dans la région de 500 à 4 000 cm<sup>-1</sup> à l'aide du spectromètre FTIR (Jasco FT/IR-4200) à température ambiante.

## II-5) Description des polluants étudiés

Les polluants colorés représentent une menace majeure pour l'environnement en raison de leur forte production et de leur large utilisation dans diverses industries [43]. Le rejet d'effluents colorés non traités par ces industries dans l'environnement entraîne une toxicité élevée et des impacts environnementaux significatifs et variés [44–47].

### II-5-1) Colorant bleu de méthylène (BM)

Dans cette étude, le bleu de méthylène (BM) a été choisi comme adsorbat et utilisé sous forme sèche. Ce colorant, également connu sous le nom de colorant basique 9, se distingue par sa grande pureté [48] et présente les propriétés résumées dans le tableau II-3.

**Tableau II-3** : Propriétés du colorant BM [49–53].

Caractéristiques	Unité	BM
Formule moléculaire	–	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire	g/mol	319,85
Index de couleur ; C.I	–	–
Pureté	%	99
$\lambda_{max}$	nm	665
Solubilité	g/L	60

Le choix du colorant bleu de méthylène (BM) découle de l'abondance des travaux publiés dans la littérature sur le sujet, bien qu'aucune synthèse complète des connaissances disponibles n'ait encore été réalisée. Cela n'est pas surprenant, compte tenu de l'utilisation généralisée du BM comme colorant [54].

### II-5-2) Effluent industriel textile

L'échantillon d'effluent textile industriel réel a été prélevé auprès d'une société algérienne. Cette entreprise utilise différents colorants et autres produits chimiques, notamment des détergents, des sels et des tensioactifs. Les effluents examinés dans cette étude proviennent du département de finissage, où le lavage et la teinture du tissu écru sont réalisés après les étapes de filature et de tissage afin d'obtenir le produit fini.

Les caractéristiques des effluents peuvent varier en fonction des colorants utilisés au cours du processus de fabrication. Dans le cadre de cette recherche, des échantillons ont été

collectés tout au long du mois de *février 2023*, période durant laquelle les eaux usées étaient teintées en bleu indigo. Ces eaux ont été désignées par la suite comme « *eau usée violette-bleuté (E-U-V-B)* ».

Les échantillons ont été homogénéisés puis analysés afin de déterminer les valeurs de pH et de température (à l'aide d'un multimètre Hanna HI9829), ainsi que la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), mesurée à 20°C après 5 jours à l'aide d'un système WTW OxiTop-12 Respirometric. La demande chimique en oxygène (DCO) a également été déterminée conformément à la norme ISO 6060:1989. Enfin, les échantillons ont été conservés à 4°C dans un réfrigérateur en vue des essais d'adsorption sur les matériaux synthétisés DD3-Traité et DD3-SDBS.

## **II-6) Application à l'adsorption du colorant BM**

Au fil des années, les chercheurs ont réussi à concevoir un large éventail de méthodes pour éliminer le bleu de méthylène, l'adsorption s'est toujours révélée être l'une des technologies les plus efficaces et les plus fiables pour le traitement des eaux usées [55–59].

### **II-6-1) Protocole expérimental d'adsorption du bleu de méthylène en batch**

La solution mère de bleu de méthylène (BM) à 1 g/L a été préparée en dissolvant 1,0 g de colorant dans 1 L d'eau distillée. Les expériences ont été menées sous agitation constante à 200 tr/min, à une température de 25 ± 3°C. Par dilution de la solution mère, les concentrations souhaitées ont été obtenues pour chaque expérience. Le pH des solutions, mesuré à l'aide d'un pH-mètre (Inolab PH7310, Weilheim, Allemagne), a été ajusté par ajout de HCl ou de NaOH à 0,1 mol/L. La concentration d'équilibre du colorant a été déterminée par mesure de l'absorbance à 665 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis. Des échantillons ont été prélevés à différents intervalles dans les suspensions réactionnelles, puis séparés à l'aide d'une centrifugeuse (LW Scientific, EZ Swing 3K, Allemagne). La quantité de colorant adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre ( $q_e$ , mg/g) et à un instant donné  $t$  ( $q_t$ , mg/g) a été calculée selon les équations (II-5) et (II-6).

$$q_e = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (\text{II} - 5)$$

$$q_t = \frac{c_0 - c_e}{m} \times V \quad (\text{II} - 6)$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale du colorant BM (mg/L) à  $t = 0$  ;  $C_t$  est la concentration du colorant (mg/L) à un instant  $t$  du processus d'adsorption ;  $V$  est le volume de la solution colorante BM (L) ; et  $m$  est la masse de l'adsorbant utilisée (g).

Pour déterminer le pourcentage d'adsorption (% d'élimination) du BM à partir d'une solution aqueuse, l'équation (II-7) suivante a été utilisée :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{II} - 7)$$

Toutes les expériences ont été réalisées dans un environnement protégé de la lumière afin d'éviter une éventuelle photolyse du colorant BM causée par l'exposition à la lumière ambiante. Chaque essai d'adsorption a été répété trois fois dans les mêmes conditions opératoires, et les résultats ont été enregistrés sous forme de valeurs moyennes.

## II-6-2) Analyse des solutions colorées de BM

### II-6-2-1) Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ ) de BM

Sous l'effet des radiations ultraviolettes (200–400 nm) ou visibles (400–800 nm), le spectrophotomètre utilisé permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre piloté par ordinateur. Les longueurs d'onde maximales ont été obtenues par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées. L'analyse spectrophotométrique UV-Visible repose sur l'étude des variations d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration du colorant. Le spectrophotomètre Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA) a été employé dans ce travail.

Le principe de l'analyse repose sur la loi de *Beer-Lambert*. Cette loi permet de définir deux grandeurs : la transmittance  $T$ , exprimée en pourcentage (équation II-8), et l'absorbance  $A$  (équation II-9).

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\epsilon l C} \quad (\text{II} - 8)$$

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{II} - 9)$$

Où :

$I_0$  : intensité du faisceau incident ;

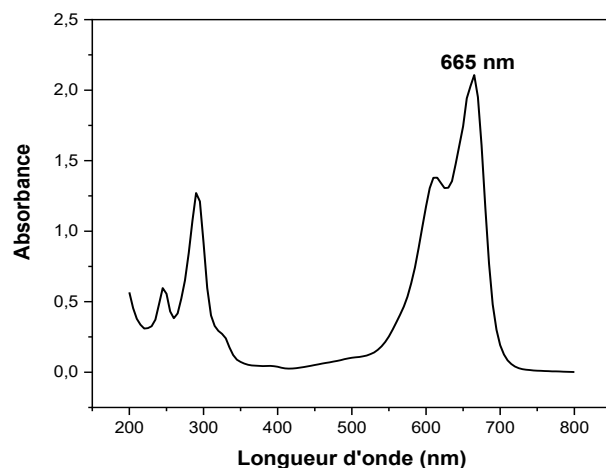
$I$  : intensité du faisceau émergent de la solution ;

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire (L/mole.cm) ;

$l$  : longueur du trajet optique (épaisseur de la cuve) (cm) ;

$C$  : concentration de la solution à analyser.

La longueur d'onde maximale d'absorbance du colorant étudié a été déterminée en mesurant la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde d'une solution à une concentration de 10 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II-3.



**Figure II-3** : Spectre d'absorbance du bleu de méthylène en fonction de la longueur d'onde.

#### II-6-2-2) Courbe d'étalonnage du colorant BM

La courbe d'étalonnage permet de déterminer la concentration résiduelle des solutions à partir des mesures d'absorbance de solutions standard. En adsorption, étant donné qu'il n'y a qu'un seul composé à doser, la spectrophotométrie UV-visible constitue la méthode analytique la plus simple. Elle repose sur la mesure de l'absorbance, ou densité optique, d'une substance chimique dissoute dans une solution.

La courbe d'étalonnage a été déterminée dans la gamme de concentrations du colorant BM allant de 0 à 10 mg/L. Les mesures d'absorbance des solutions colorées ont été réalisées à une longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) de 665 nm. Une courbe d'étalonnage linéaire pour le colorant BM ( $R^2 = 0,999$ ) a été établie afin de faciliter la quantification UV/Vis. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II-4.

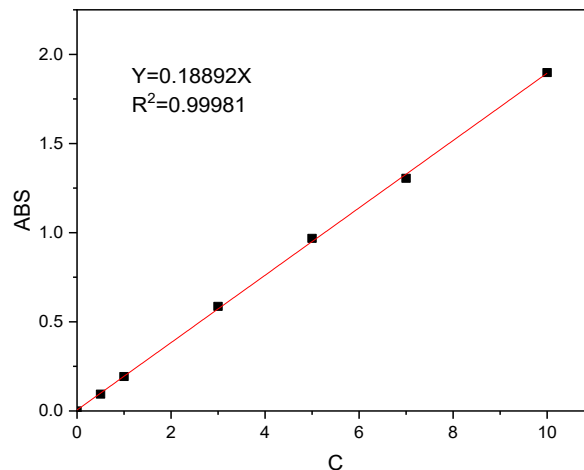


Figure II-4 : Courbe d'étalonnage de la solution de bleu de méthylène (BM).

### II-6-3) Effet de divers paramètres sur l'adsorption du colorant BM par les adsorbants préparés

#### II-6-3-1) Effet du temps de contact et de la concentration du colorant BM

Le temps de contact dans le processus d'adsorption est l'un des paramètres les plus cruciaux du point de vue économique pour les systèmes de traitement, car il détermine la quantité de colorant adsorbé à différents intervalles de temps. Une masse de 0,1 g d'adsorbant a été mise en contact avec 100 mL de solution colorante de BM à différentes concentrations ( $C_0 = 50, 75, 100, 150$  et  $200$  mg/L), à pH non ajusté. Pour s'assurer de l'atteinte de l'équilibre, un temps de contact de 180 minutes a été fixé pour toutes les expériences, réalisées sous agitation constante à 200 tr/min, à température ambiante ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ), à l'aide d'une plaque d'agitation magnétique à 15 positions (2mag, Mouvement Magnétique, Munich, Allemagne). Des échantillons ont été prélevés à différents temps (de 2 à 180 minutes) afin de déterminer la concentration résiduelle et le point d'équilibre. Après chaque prélèvement, le mélange a été centrifugé pendant 10 minutes. Enfin, la concentration résiduelle du colorant dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible à  $\lambda_{\text{max}} = 665$  nm. Chaque expérience a été réalisée trois fois dans des conditions identiques.

**II-6-3-2) Effet de la masse d'adsorbant**

Pour évaluer l'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption, une série de fioles coniques contenant des quantités variables d'adsorbant (de 0,01 à 1,0 g) ont été préparées, chacune contenant 100 mL de solution de colorant BM (soit une concentration massique m/V de 0,1 à 10 g/L), avec une concentration initiale en colorant de 75 mg/L. Les solutions ont été agitées pendant 60 minutes à 200 tr/min. En mesurant la concentration résiduelle à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible, la dose optimale d'adsorbant a été déterminée.

**II-6-3-3) Effet du pH**

Les expériences ont été menées à  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  et à 200 tr/min, avec des valeurs de pH variant de 2 à 11, afin d'évaluer l'effet du pH sur l'adsorption et l'élimination du colorant BM. Des flacons coniques contenant 100 mL de solution de BM à une concentration initiale de 75 mg/L ont été préparés. Le pH de chaque solution a été ajusté à l'aide de petites quantités de solutions de NaOH 0,1 M ou de HCl 0,1 M. Avant chaque mesure, le pH-mètre a été calibré à l'aide de tampons NBS pour garantir des résultats précis. Chaque flacon contenait 0,1 g d'adsorbant et a été agité pendant 60 minutes à température ambiante. Les valeurs obtenues représentent la moyenne de trois expériences réalisées dans les mêmes conditions. La concentration résiduelle du colorant a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible.

**II-6-3-4) Effet de la force ionique**

L'effet de la force ionique, induite par l'ajout de NaCl (0,1 à 1 mol/L), sur le taux d'élimination du bleu de méthylène (BM) par les adsorbants a été étudié à une température de  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , à pH non ajusté, avec une concentration initiale constante de 75 mg/L de BM. Les solutions ont été agitées à 200 tr/min pendant 60 minutes, puis les échantillons ont été prélevés et analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

**II-6-3-5) Effet de la température**

L'impact de la température sur la capacité d'adsorption du colorant a été étudié dans une plage de  $25^\circ\text{C}$  à  $55^\circ\text{C}$ . Les essais ont été réalisés avec 0,1 g d'adsorbant mis en contact avec 100 mL d'une solution de bleu de méthylène (BM) à concentration initiale constante de 75 mg/L. Les expériences ont été menées dans des fioles coniques de 250 mL hermétiquement fermées, pendant 60 minutes, à pH non ajusté. La température a été maintenue constante à l'aide d'un bain thermostatique. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption, les fioles ont été agitées à 200 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique. L'expérience a débuté par l'ajout de

l'adsorbant. Après agitation, les mélanges ont été centrifugés et la concentration résiduelle du colorant a été déterminée par spectrophotométrie UV-Visible. Les mêmes tests ont également été répétés à pH 11.

#### II-6-4) Cinétique d'adsorption

La cinétique est l'étude des vitesses des processus chimiques, visant à comprendre les facteurs qui influencent ces vitesses. L'étude de la cinétique nécessite un contrôle rigoureux des conditions expérimentales, lesquelles influencent la vitesse d'une réaction chimique et permettent d'atteindre l'équilibre dans un délai raisonnable. Ces études fournissent des informations sur le mécanisme possible de l'adsorption ainsi que sur les différents états de transition menant à la formation du complexe final adsorbat-adsorbant. Elles contribuent également au développement de modèles mathématiques appropriés pour décrire les interactions [60]. L'étude cinétique de l'adsorption permet d'évaluer le taux d'adsorption, les performances de l'adsorbant utilisé, ainsi que les mécanismes de transfert de masse. La compréhension de la cinétique d'adsorption est essentielle pour la conception des systèmes d'adsorption [61].

Deux modèles cinétiques d'adsorption, le pseudo-premier ordre (M-P-F-O, équation (10)) et le pseudo-second ordre (M-P-S-O, équation (11)), ont été utilisés pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant BM sur les adsorbants [62–65].

$$\text{M-P-F-O : } q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \cdot t}) \quad (\text{II} - 10)$$

$$\text{M-P-S-O : } q_t = \frac{k_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + k_2 \cdot q_e \cdot t} \quad (\text{II} - 11)$$

Où  $q_t$  (mg/g) et  $q_e$  (mg/g) représentent la quantité de BM adsorbée par gramme d'adsorbant à un temps  $t$  (min) et à l'équilibre, respectivement.  $k_1$  (L/min) et  $k_2$  [(g/mg × min)], sont les constantes de vitesse associées aux modèles pseudo-premier ordre (M-P-F-O) et pseudo-second ordre (M-P-S-O) respectivement.

#### II-6-5) Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption décrit les performances à l'équilibre des adsorbants à température constante. Elle dépend de l'espèce adsorbée, de l'adsorbat, de l'adsorbant, ainsi que de diverses propriétés physiques de la solution, telles que le pH, la force ionique et la

température [66]. Les modèles d'isothermes d'adsorption sont largement utilisés pour fournir des informations sur la quantité d'ions adsorbés par un certain adsorbant, ainsi que sur les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat [67].

L'objectif de l'étude des isothermes d'adsorption dans notre travail était d'approfondir la compréhension des interactions entre l'adsorbat BM et les adsorbants DD3, DD3–Traité et DD3-SDBS. Cette évaluation vise à caractériser ces échantillons à l'aide de constantes dont les valeurs offrent un aperçu des caractéristiques de surface et de l'affinité des adsorbants pour atteindre l'équilibre d'adsorption [65, 68]. Pour ce faire, deux modèles d'isothermes ont été utilisés : le modèle isotherme de Freundlich (M-I-F) (équation 12), un modèle empirique supposant un processus d'adsorption sur des surfaces hétérogènes sans limitation à la formation de monocouches, et le modèle isotherme de Langmuir (M-I-L) (équation 13), qui suppose qu'une seule espèce de soluté occupe un site actif sur une surface homogène. Ces modèles ont été appliqués conformément aux travaux de certains auteurs [62, 64, 69–71]. Les équations non linéaires associées à ces modèles d'isothermes d'adsorption du colorant BM sur les adsorbants sont présentées ci-après :

$$\text{M-I-F : } q_e = K_F \cdot (C_e)^{1/n_F} \quad (\text{II} - 12)$$

$$\text{M-I-L : } q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II} - 13)$$

Où  $q_{\max}$  (mg/g) est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant ;  $C_e$  (mg/L) est la concentration à l'équilibre ;  $K_L$  (L/mg) est la constante de Langmuir ;  $K_F [(mg/g)/(mg/L)^{1/n}]$  est la constante de Freundlich ; et  $n$  est le coefficient empirique lié à l'intensité de l'adsorption.

L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe qui montre la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  (mg/L).

La description de l'isotherme de Langmuir nécessite l'utilisation du facteur de séparation sans dimension,  $R_L$  (équation 14), défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II} - 14)$$

La constante de Langmuir ( $K_L$ ) est exprimée en unités de L/mg, et  $C_0$  représente la concentration initiale de BM (mg/L). Cette constante sans dimension a une signification pratique. Le facteur  $R_L$  est un indicateur clé qui caractérise la nature de l'isotherme,

permettant de la classer comme défavorable ( $R_L > 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ) ou irréversible ( $R_L = 0$ ) [38, 65].

### II-6-6) Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques fournissent des informations supplémentaires sur les changements énergétiques associés au processus d'adsorption. Les équations les plus courantes utilisées pour décrire ces paramètres incluent le changement d'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) [67].

Au cours du processus d'adsorption, un échange de chaleur se produit, pouvant donner lieu à des réactions exothermiques ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermiques ( $\Delta H^\circ > 0$ ), en fonction des caractéristiques de l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé. La chaleur d'adsorption est un facteur déterminant permettant de distinguer la *chimisorption* de la *physisorption* [72]. En supposant que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  soient indépendants de la température, la relation entre  $\Delta G^\circ$  et ces deux paramètres ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) s'exprime par l'équation (15) suivante :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II} - 15)$$

L'influence de la température sur le comportement d'adsorption du colorant BM sur les adsorbants a été étudiée par la détermination des paramètres thermodynamiques [35, 73], à savoir le changement d'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ). Le paramètre  $\Delta G^\circ$  a été directement calculé à l'aide de l'équation de Van't Hoff (équation II-15), tandis que  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de  $\ln(K_c)$  en fonction de  $1/T$ , selon l'équation (16) [70].

$$\ln K_e = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{II} - 16)$$

En utilisant l'équation (II-13) correspondant au modèle isotherme de Langmuir (M-I-L), la constante isotherme ( $K_L$ ) a été exploitée pour déterminer la constante d'équilibre thermodynamique ( $K_e^\circ$ ) des adsorbants sur une plage de températures comprise entre 25 et 55 °C. Ce choix a été motivé par le fait que le modèle de Langmuir offrait le meilleur ajustement aux données expérimentales d'équilibre, comme le décrit l'équation (II-17) [65, 70]. La dérivation de ce modèle isotherme a été rapportée dans la littérature, notamment par *Lima et al., (2019)* [74], où elle est formulée sous forme d'équation (II-18).

$$K_e^\circ = \frac{K_L \left( \frac{L}{\text{mol}} \right) \times C^\circ \left( \frac{\text{mol}}{L} \right)}{Y_{BM}} \quad (\text{II} - 17)$$

$$K_e^\circ = \frac{1000 K_L M_{\text{adsorbat}} [\text{Adsorbat}]^\circ}{Y_{BM}} \quad (\text{II} - 18)$$

Où R est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol×K) ; T représente la température (K) ;  $K_C$  (sans dimension, équation (II-14)) correspond à la constante d'équilibre standard du processus d'adsorption, dérivée de la constante de Langmuir  $K_C$  (L/mol) ;  $C^\circ$  est la concentration standard du soluté (1 mol/L par définition) ;  $m_{\text{adsorbat}}$  (319,85 g/mol) est la masse molaire du colorant BM ; et  $\gamma_{BM}$  est le coefficient d'activité du colorant BM en solution, supposé égal à l'unité en conditions de dilution.

## II-7) Optimisation des paramètres d'adsorption à l'aide des méthodes d'apprentissage automatique (Machine Learning)

L'objectif du processus d'optimisation est de maximiser la capacité d'adsorption et l'efficacité de l'adsorbant utilisé pour l'élimination du colorant textile, des métaux lourds, des antibiotiques et d'autres polluants présents dans les effluents industriels, en vue de la remédiation de l'eau et de l'environnement [75, 76]. La régression par processus gaussien, couplée à l'optimisation par essaim de particules (GPR-PSO), a été utilisée pour prédire la capacité d'adsorption du BM sur DD3–Traité. En outre, une application a été développée à l'aide de GUIDE MATLAB afin de fournir un outil simple pour la prédiction de la capacité d'adsorption du BM.

À notre connaissance, l'optimisation des paramètres d'adsorption pour l'élimination du BM à l'aide des adsorbants DD3 et DD3–Traité par des méthodes d'apprentissage automatique n'a jamais été réalisée. De même, le modèle GPR-PSO n'a encore jamais été appliqué à la prédiction de la capacité d'adsorption du BM.

L'optimisation repose sur des méthodologies de conception d'expériences visant à identifier les paramètres du processus d'adsorption, lesquels sont tous influencés par des facteurs interdépendants. Les études d'optimisation publiées dans la littérature sont souvent classées en fonction de la production ou de l'utilisation. Pour un examen approfondi de l'importance des paramètres impliqués dans le processus, il est essentiel de considérer les différents facteurs, notamment les effets de la matière première et les effets du processus lui-même [75]. *Onu et al. (2023)* [77] ont observé que de nombreux paramètres du procédé

d'adsorption, tels que le pH de la solution, la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, la température et le temps de contact, influencent le pourcentage de colorant éliminé des eaux usées. De plus, les effets interactifs de ces paramètres, qui affectent de manière significative l'efficacité de l'élimination du colorant, ne peuvent pas être déterminés de manière simple. Cela souligne la nécessité d'appliquer des techniques de modélisation avancées, telles que l'optimisation par essais de particules (GPR-PSO), pour modéliser efficacement le processus et déterminer les conditions optimales permettant une élimination maximale du colorant BM.

### **II-7-1) Régression du processus gaussien (PG) couplée à l'optimisation des essais de particules (GPR-PSO)**

Le processus gaussien (PG) est un processus statistique défini comme un ensemble de variables aléatoires tel que tout sous-ensemble fini suit une distribution gaussienne conjointe. Cette représentation probabiliste d'une fonction cible peut être utilisée pour des tâches de régression ou de classification [78]. Le PG est considéré comme un processus stochastique où toute collection finie de variables aléatoires suit une loi normale multivariée [79]. Il permet de modéliser entièrement la distribution d'une fonction inconnue  $f(x)$  à l'aide de sa fonction moyenne  $m(x) = E [f(x)]$  et d'une fonction noyau  $k(x, x')$ , qui représente la covariance :  $k(x, x') = E [(f(x) - m(x))(f(x') - m(x'))]$ .

La fonction noyau (ou fonction de covariance) mesure la similarité entre les entrées (distance géométrique), ce qui implique que deux points proches dans l'espace des entrées sont supposés produire des valeurs de fonction fortement corrélées [80]. Ainsi, le choix du type de fonction noyau  $k(x, x')$  utilisé pour construire le modèle GPR, ainsi que le réglage de ses paramètres, joue un rôle déterminant dans la représentation globale du modèle GPR et peut avoir un impact significatif sur la précision des prédictions. De nombreux types de fonctions noyaux sont disponibles selon les cas d'usage, c'est-à-dire le choix de la fonction noyau dépend du problème spécifique à modéliser [81].

Dans cette étude, les résultats de l'optimisation des paramètres d'adsorption du BM à l'aide des adsorbants DD3 et DD3-Traité ont été regroupés dans une base de données unique afin de construire un modèle global et valide pour les deux matériaux, en utilisant la méthode GPR-PSO. Les variables d'entrée sélectionnées étaient : X1 (temps de contact : 0 à 180 min), X2 (concentration initiale de BM : 50 à 200 mg/L), X3 (masse d'adsorbant : 0,01 à 1 g), X4

(pH : 2 à 11) et X5 (température : 25 à 55 °C). La variable de sortie était la capacité d’adsorption du BM (Y). Pour distinguer les données relatives à DD3 et à DD3–Traité, une variable supplémentaire, X6, a été ajoutée aux entrées : la valeur « 1 » représentait DD3 et la valeur « 2 » DD3–Traité. Pour dériver le modèle GPR-PSO optimal, une stratégie a été mise en œuvre, centrée sur la conception et l’optimisation du noyau ainsi que sur les paramètres du GPR et de l’algorithme PSO. Le modèle a été construit en suivant les étapes décrites dans les références [81, 82] :

(1) Les données ont été préparées et examinées ;

(2) La base de données a été divisée en trois ensembles : 222 points pour l’apprentissage, 47 points pour l’évaluation des performances du modèle (test) et 47 points pour la validation des résultats du modèle (validation) ;

(3) Dix fonctions noyau ont été testées : Exponential, Squared Exponential, Matern32, Matern52, Rational Quadratic, ARD Exponential, ARD Squared Exponential, ARD Matern32, ARD Matern52 et ARD Rational Quadratic. Chacune a été combinée avec quatre fonctions de base : constante, linéaire, nulle et quadratique pure ;

(4) Le nombre d’itérations ainsi que le nombre de particules de l’algorithme PSO ont été optimisés afin de déterminer les meilleurs paramètres (Kernel Scale [ $\sigma_M$ ,  $\sigma_F$ ] et  $\sigma$ ) pour chaque fonction noyau.

**II-7-2) Critères d'évaluation statistique**

Les performances de chaque modèle ont été évaluées à l’aide de plusieurs indicateurs statistiques : le coefficient de corrélation (R), le coefficient de détermination ( $R^2$ ), le coefficient de détermination ajusté ( $R^2_{adj}$ ), l’erreur quadratique moyenne (RMSE) et l’erreur absolue moyenne (MAE). Ces valeurs ont été calculées à partir des équations mathématiques appropriées [83–88] :

$$R = \frac{\sum_{i=1}^N (y_{exp} - \bar{y}_{exp})(y_{pred} - \bar{y}_{pred})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (y_{exp} - \bar{y}_{exp})^2 \sum_{i=1}^N (y_{pred} - \bar{y}_{pred})^2}} \tag{II-19}$$

$$R^2_{adj} = 1 - \frac{(1 - R^2)(N - 1)}{N - K - 1} \tag{II-20}$$

$$RMSE = \sqrt{\left(\frac{1}{N}\right)\left(\sum_{i=1}^N [(y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}})]^2\right)} \quad (\text{II-21})$$

$$MAE = \left(\frac{1}{N}\right)\sum_{i=1}^N |y_{\text{exp}} - y_{\text{pred}}| \quad (\text{II-22})$$

Où N représente le nombre d'échantillons de données, K le nombre de variables (entrées),  $y_{\text{exp}}$  et  $y_{\text{pred}}$  les valeurs expérimentales et prédites respectivement, et  $\bar{y}_{\text{exp}}$  et  $\bar{y}_{\text{pred}}$  leurs valeurs moyennes correspondantes.

## II-8) Application de DD3–Traité à l'adsorption de colorants d'un effluent industriel textile

### II-8-1) Propriétés physico-chimiques de l'effluent industriel textile

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent étudié, de couleur violacée-bleutée, sont présentées dans le tableau II-4. Nous les avons comparées aux normes algériennes, aux valeurs limites fixées par l'OMS, ainsi qu'aux exigences internes de l'usine textile, où l'effluent a été recyclé. Il ressort que ces caractéristiques dépassent à la fois les seuils réglementaires de l'usine et ceux de l'OMS. La réglementation algérienne, quant à elle, se montre moins stricte en ce qui concerne la DBO, la DCO et le pH, en raison notamment de l'ancienneté des installations locales.

Avant traitement, l'effluent présente des teneurs élevées en DBO et DCO, et un pH basique. Il convient de souligner que le rapport DCO/DBO dépasse la valeur de 3, ce qui indique une faible biodégradabilité [89]. Ainsi, un traitement physique et/ou chimique s'avère nécessaire avant tout rejet dans l'environnement [90].

Dans ce contexte, nous avons choisi d'utiliser le matériau DD3–Traité comme adsorbant efficace pour le traitement des eaux usées colorées issues de l'industrie textile.

**Tableau II-4** : Propriétés physicochimiques de l'effluent industriel textile, Norme Algérienne \* N° 06-141,2006 [91, 92] et norme (OMS) [89, 90].

Caractéristique	Unité	Effluent violet-bleuté	Lois internes de l'usine textile	Norme Algérienne * N° 06-141,2006	Norme de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS)
Température	(°C)	16,9	<30	35	–
pH	–	8,40	6,5 – 8,5	6,0 – 9,0	6,5 – 8,5
DCO	mg O <sub>2</sub> /L	304,056	120	300	< 90
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	80,00	40	200	< 30
DCO/DBO <sub>5</sub>	–	3,80	–	–	–

### II-8-2) Temps de contact entre l'adsorbant DD3–Traité et l'effluent

L'objectif principal de cette section est d'évaluer l'efficacité du DD3–Traité pour l'adsorption des colorants présents dans un effluent textile. À cet effet, les conditions expérimentales appliquées à l'adsorption des colorants dans l'effluent réel ont été maintenues. Environ 0,1 g de DD3–Traité a été introduit dans 100 mL d'effluent textile, à pH non ajusté (8,40) et à température ambiante (16,9 °C). Le mélange a été agité, et des échantillons ont été prélevés toutes les deux minutes. L'évolution du processus d'adsorption a été suivie par spectrophotométrie UV-Vis, à partir de la mesure des concentrations résiduelles de colorant dans les échantillons issus de l'effluent réel violacé-bleuté.

Pour évaluer l'efficacité des adsorbants synthétisés dans la décoloration des eaux usées étudiées, le pourcentage de décoloration (% de décoloration) a été calculé à l'aide de l'équation (II-23) suivante [90] :

$$\text{Décoloration (\%)} = \frac{Abs_0 - Abs_f}{Abs_0} \times 100 \quad (\text{II} - 23)$$

Où  $Abs_0$  représente l'absorbance à  $\lambda_{max}$  avant l'adsorption (absorbance initiale), et  $Abs_f$  désigne l'absorbance à  $\lambda_{max}$  après l'adsorption (absorbance finale).

## Références bibliographiques

- [1] Amari, A. et al.: Effect of structure and chemical activation on the adsorption properties of green clay minerals for the removal of cationic dye. *Appl. Sci.*, 8 (11), **2018**, p. 2302.
- [2] Kayode, A.D. et al.: Clay soil modification techniques for the adsorption of heavy metals in aqueous medium: A review. *Int J Adv Res Chem Sci*, 6, **2019**, p. 14–31.
- [3] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S.: Influence of acid activation on adsorption of Ni (II) and Cu (II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. *Chem. Eng. J.*, 136 (1), **2008**, p. 1–13.
- [4] Valášková, M. et al.: Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. *Appl. Clay Sci.*, 54 (1), **2011**, p. 70–76.
- [5] Sarma, G. et al.: Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. *SN Appl. Sci.*, 1, **2019**.
- [6] Alaba, P.A., Sani, Y.M.: Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. **2015**.
- [7] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S.: Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 277 (1–3), **2006**, p. 191–200.
- [8] Sarma, G.K. et al.: Methylene blue adsorption on natural and modified clays. *Sep. Sci. Technol.*, 46 (10), **2011**, p. 1602–1614.
- [9] Merlin, T.M.F.: Novel composite electrodes: Preparation and application to the electroanalytical study of two pharmaceutically active molecules, viz. mangiferin and quercetin. *Univ. Dschang*, **2016**.
- [10] Dedzo, G.K., Detellier, C.: Functional nanohybrid materials derived from kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 130, **2016**, p. 33–39.
- [11] Awan, F.U.R. et al.: Influence of mineralogy and surfactant concentration on zeta potential in intact sandstone at high pressure. *J. Colloid Interface Sci.*, 607, **2022**, p. 401–411.
- [12] Doğan, M. et al.: Adsorption of Methylene Blue onto Hazelnut Shell: Kinetics, Mechanism and Activation Parameters. *J. Hazard. Mater.*, 164, **2008**, p. 172–81.
- [13] Hamdi, M. et al.: Removal of cationic dyes by kaolinite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 122, **2009**, p. 20–27.
- [14] Sandollah, N. et al.: Adsorption-Desorption Profile of Methylene Blue Dye on Raw and Acid Activated Kaolinite. *Indones. J. Chem.*, 20, **2020**, p. 755.
- [15] Komadel, P.: Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Appl. Clay Sci.*, 131, **2016**, p. 84–99.

- [16] Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G.: Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Appl. Clay Sci.*, 20 (6), **2002**, p. 295–300.
- [17] Aboussabek, A. et al.: Experimental investigation, kinetics and statistical modeling of methylene blue removal onto Clay@ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Batch, fixed bed column adsorption and photo-Fenton degradation studies. *Case Stud. Chem. Environ. Eng.*, 9, **2024**, p. 100580.
- [18] Ouis, N. et al.: Synthèses de polytétrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert. *Comptes Rendus Chim.*, 7 (8–9), **2004**, p. 955–962.
- [19] Rahmani, S. et al.: Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Clay Sci.*, 184, **2019**, p. 105391.
- [20] Pukcothanung, Y. et al.: The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium ion. *Microporous Mesoporous Mater.*, 258, **2018**, p. 131–140.
- [21] Kuang, Y. et al.: Adsorption of methylene blue in water onto activated carbon by surfactant modification. *Water*, 12 (2), **2020**, p. 587.
- [22] Kouadio, D.L. et al.: Etude expérimentale de l'adsorption du bleu 16 et du méthyle rouge sur du charbon issu de la coque de la cabosse de cacao. **2022**.
- [23] Mamane, O.S. et al.: Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana. **2016**.
- [24] Hang, P.T.: Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII). *Clays Clay Miner.*, 18 (4), **1970**, p. 203–212.
- [25] Bahnes, Z. et al.: Preparation of a novel activated carbon from jujube stones (*Zizyphus jujuba*) for the removal of basic and acid dyes. *DESALINATION WATER Treat.*, **102**, **2018**, p. 312–325.
- [26] Azoulay, K. et al.: Adsorption mechanisms of azo dyes binary mixture onto different raw palm wastes. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 103 (7), **2023**, p. 1633–1652.
- [27] Yukselen, Y., Kaya, A.: Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils. *Eng. Geol.*, 102 (1–2), **2008**, p. 38–45.
- [28] Santamarina, J.C. et al.: Specific surface: determination and relevance. *Can. Geotech. J.*, 39 (1), **2002**, p. 233–241.
- [29] Momčilović, M. et al.: Removal of lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption onto pine cone activated carbon. *Desalination*, 276 (1–3), **2011**, p. 53–59.
- [30] Zen, S., Berrichi, F.: Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Desalination Water Treat.*, 57, **2014**, p. 1–9.

- [31] Ma, C., Eggleton, R.A.: Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays Clay Miner.*, 47 (2), **1999**, p. 174–180.
- [32] bouchelkia, N.: synthèse et caractérisation d'un substrat à base du charbon actif et de sous-produit du Kaolin; application à l'élimination de la pollution des eaux industrielles. **2024**.
- [33] ZEN, S.: Etude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien. Application à l'adsorption des colorants de tannerie. **2015**.
- [34] Choumane, F.Z.: Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. **2015**.
- [35] Tran, H.N. et al.: Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. *Waste Manag. Res. J. Sustain. Circ. Econ.*, 34 (2), **2016**, p. 129–138.
- [36] Yavuz, Ö., Saka, C.: Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl. Clay Sci.*, 85, **2013**, p. 96–102.
- [37] Rida, K. et al.: Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl. Clay Sci.*, 83–84, **2013**, p. 99–105.
- [38] Cheikh, S. et al.: Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the combination of Adsorption–Photocatalysis Process using Natural Hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 13 (2), **2023**, p. 336.
- [39] Aragaw, T.A., Temesgen, F.: Synthesis and characterization of Ethiopian kaolin for the removal of basic yellow (BY 28) dye from aqueous solution as a potential adsorbent. *Heliyon*, 6, **2020**, p. e04975.
- [40] Bora, J. et al.: Morphology and mineralogy of ambient particulate matter over mid-Brahmaputra Valley: application of SEM–EDX, XRD, and FTIR techniques. *SN Appl. Sci.*, 3 (1), **2021**, p. 137.
- [41] Suárez, M. et al.: Review and new data on the surface properties of palygorskite: A comparative study. *Appl. Clay Sci.*, 216, **2022**, p. 106311.
- [42] Usman, F. et al.: In-Depth Analysis of Physicochemical Properties of Particulate Matter (PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>1</sub>) and Its Characterization through FTIR, XRD and SEM–EDX Techniques in the Foothills of the Hindu Kush Region of Northern Pakistan. *Atmosphere*, 13 (1), **2022**, p. 124.
- [43] Hadadi, A. et al.: Parametrical Study for the Effective Removal of Mordant Black 11 from Synthetic Solutions: Moringa oleifera Seeds' Extracts Versus Alum. *Water*, 14 (24), **2022**, p. 4109.
- [44] Oussalah, A. et al.: Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 124, **2018**.

- [45] Hadadi, A. et al.: Dual valorization of potato peel (*Solanum tuberosum*) as a versatile and sustainable agricultural waste in both bioflocculation of Eriochrome Black T and biosorption of methylene blue. *J. Polym. Environ.*, 31 (7), **2023**, p. 2983–2998.
- [46] González-Crisostomo, J. et al.: Chabazite Synthesis and Its Exchange with Ti, Zn, Cu, Ag and Au for Efficient Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye. *Int. J. Mol. Sci.*, 23, **2022**.
- [47] Adeyemo-Oloidi, A. et al.: Adsorption of dyes using different types of clay: A review. *Appl. Water Sci.*, 20, **2015**.
- [48] Cristóbal, A.G. et al.: Zeolites prepared from calcined and mechanically modified kaolins: A comparative study. *Appl. Clay Sci.*, 49, **2010**, p. 239–246.
- [49] Ouaddari, H. et al.: Removal of Methylene Blue by adsorption onto natural and purified clays: Kinetic and thermodynamic study. *Chem. Phys. Impact*, 8, **2024**, p. 100405.
- [50] Hassani, A. et al.: Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using Turkish lignite: kinetic, isotherm, thermodynamic studies and neural network modeling. *J. Ind. Eng. Chem.*, 20 (4), **2014**, p. 2615–2624.
- [51] Al-Ghouti, M. et al.: Adsorption Behaviour of Methylene Blue onto Jordanian Diatomite: A Kinetic Study. *J. Hazard. Mater.*, 165, **2008**, p. 589–98.
- [52] Mouni, L. et al.: Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 38–45.
- [53] Fei, F. et al.: Facile solid-state synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption. *J. Solid State Chem.*, 291, **2020**, p. 121655.
- [54] Iwuozor, K.O. et al.: An empirical literature analysis of adsorbent performance for methylene blue uptake from aqueous media. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (4), **2021**, p. 105658.
- [55] Hong, Y.-L. et al.:  $\beta$ -Cyclodextrin network crosslinked by novel phosphonium-based tetrakis(carboxylic acid) derived from PH<sub>3</sub> tail gas: Synthesis and application for rapid removal of organic dyes from wastewater. *Carbohydr. Polym.*, 316, **2023**, p. 121059.
- [56] Amrhar, O. et al.: Removal of methylene blue dye by adsorption onto Natural Muscovite Clay: experimental, theoretical and computational investigation. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 103 (10), **2023**, p. 2419–2444.
- [57] Mao, S., Gao, M.: Functional organoclays for removal of heavy metal ions from water: A review. *J. Mol. Liq.*, 334, **2021**, p. 116143.
- [58] Flilissa, A. et al.: Surface modification of aluminum phosphate by sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS): a new nano-structured adsorbent for an improved removal of Ponceau S". *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (3), **2020**, p. 103625.
- [59] Tan, K.L., Hameed, B.H.: Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 74, **2017**, p. 25–48.

- [60] Sen Gupta, S., Bhattacharyya, K.G.: Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162 (1–2), **2011**, p. 39–58.
- [61] Wang, J., Guo, X.: Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J. Hazard. Mater.*, 390, **2020**, p. 122156.
- [62] Fernandes, J. et al.: Adsorption of Anionic Dye on the Acid-Functionalized Bentonite. *Materials*, 13, **2020**, p. 3600.
- [63] Lima, É.C. et al.: *Kinetic and equilibrium models of adsorption*. In: Carbon nanomaterials as adsorbents for environmental and biological applications. Springer, **2015**, p. 33–69.
- [64] Mustapha, L.S. et al.: Anthill clay activated Ocimum gratissimum extract for effective adsorption of methylene blue and chromium (VI) ion from wastewater: Insights into the adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics, and mechanisms. *J. Water Process Eng.*, 67, **2024**, p. 106286.
- [65] Cheikh, S. et al.: Adsorption behavior and mechanisms of the emerging antibiotic pollutant norfloxacin on eco-friendly and low-cost hydroxyapatite: Integrated experimental and response surface methodology optimized adsorption process. *J. Mol. Liq.*, **2023**, p. 123424.
- [66] Al-Ghouti, M.A., Da'ana, D.A.: Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.*, 393, **2020**, p. 122383.
- [67] Anastopoulos, I. et al.: Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *J. Mol. Liq.*, 221, **2016**, p. 954–962.
- [68] Fatimaha, I. et al.: Geopolymer from tin mining tailings waste using Salacca leaves ash as activator for dyes and peat water adsorption. *South Afr. J. Chem. Eng.*, 43 (1), **2023**, p. 257–265.
- [69] Imessaoudene, A. et al.: Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Appl. Sci.*, 12 (15), **2022**, p. 7587.
- [70] Tran, H.N. et al.: Thermodynamic parameters of liquid–phase adsorption process calculated from different equilibrium constants related to adsorption isotherms: A comparison study. *J. Environ. Chem. Eng.*, 9 (6), **2021**, p. 106674.
- [71] Tran, H.N. et al.: Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *J. Environ. Manage.*, 188, **2017**, p. 322–336.
- [72] Flilissab, A. et al.: Bentonite SDBS-loaded composite for methylene blue removal from wastewater: An experimental and theoretical investigation. *Environ. Res.*, **2023**, p. 117544.
- [73] Tran, H. et al.: Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.*, 120, **2017**, p. 88–116.

- [74] Lima, E.C. et al.: A critical review of the estimation of the thermodynamic parameters on adsorption equilibria. Wrong use of equilibrium constant in the Van't Hoof equation for calculation of thermodynamic parameters of adsorption. *J. Mol. Liq.*, 273, **2019**, p. 425–434.
- [75] Lakshmi, D. et al.: Artificial intelligence (AI) applications in adsorption of heavy metals using modified biochar. *Sci. Total Environ.*, 801, **2021**, p. 149623.
- [76] Hong, S.-H. et al.: Synthesis of Fe-impregnated biochar from food waste for Selenium (VI) removal from aqueous solution through adsorption: Process optimization and assessment. *Chemosphere*, 252, **2020**, p. 126475.
- [77] Onu, C.E. et al.: Decolourization of bromocresol green dye solution by acid functionalized rice husk: artificial intelligence modeling, GA optimization, and adsorption studies. *J. Hazard. Mater. Adv.*, 9, **2023**, p. 100224.
- [78] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.
- [79] Tahraoui, H. et al.: Mixed coagulant-flocculant optimization for pharmaceutical effluent pretreatment using response surface methodology and Gaussian process regression. *Process Saf. Environ. Prot.*, 169, **2023**, p. 909–927.
- [80] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.
- [81] Tahraoui, H. et al.: Predicting the concentration of sulfate using machine learning methods. *Earth Sci. Inform.*, 15 (2), **2022**, p. 1023–1044.
- [82] Tahraoui, H. et al.: Optimisation and prediction of the coagulant dose for the elimination of organic micropollutants based on turbidity. *Kem. U Ind.*, 70 (11–12), **2021**, p. 675–691.
- [83] Farch, S. et al.: Application of walnut shell biowaste as an inexpensive adsorbent for methylene blue dye: isotherms, kinetics, thermodynamics, and modeling. *Separations*, 10 (1), **2023**, p. 60.
- [84] Tahraoui, H. et al.: Predicting the concentration of sulfate (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) in drinking water using artificial neural networks: a case study: Médéa-Algeria. **2021**.
- [85] Tahraoui, H. et al.: Prediction of the bicarbonate amount in drinking water in the region of Médéa using artificial neural network modelling. *Kem. U Ind. Časopis Kemičara Kem. Inženjera Hrvat.*, 69 (11–12), **2020**, p. 595–602.
- [86] Zamouche, M. et al.: Predictive Model Based on K-Nearest Neighbor Coupled with the Gray Wolf Optimizer Algorithm (KNN\_GWO) for Estimating the Amount of Phenol Adsorption on Powdered Activated Carbon. *Water*, 15 (3), **2023**, p. 493.

- [87] Bousselma, A. et al.: Umjetna inteligencija i matematičko modeliranje kinetike sušenja prethodno obrađenih cjelovitih plodova marelice. *Kem. U Ind. Časopis Kemičara Kem. Inženjera Hrvat.*, 70 (11–12), **2021**, p. 651–667.
- [88] Zamouche, M. et al.: Optimization and prediction of stability of emulsified liquid membrane (ELM): Artificial neural network. *Processes*, 11 (2), **2023**, p. 364.
- [89] Msaada, A. et al.: Industrial wastewater decolorization by activated carbon from *Ziziphus lotus*. *Desalin Water Treat*, 126, **2018**, p. 296–305.
- [90] Bouchelkia, N. et al.: Study and Characterization of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Activated Carbons Prepared from Jujube Stones for the Treatment of Industrial Textile Effluents. *Processes*, 11 (9), **2023**, p. 2694.
- [91] *Décret exécutif n°06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427, correspondant au 19 avril 2006. Normes Algériennes pour les rejets industriels [Executive order n°06-141 of 20 Rabie El Aouel 1427, corresponding to April 19, 2006. Algerian standards for industrial discharges. Journal Officiel de la République Algérienne Démocratique et Populaire. No. 26, 4–9 - Recherche Google. no date.*
- [92] Baziz, D.A. et al.: Physical-chemical characterisation of the urban wastewater–case study of the Boumerdes region, North–Algeria. *J. Water Land Dev.*, **2022**, p. 243–250.

## ***Résultats et Discussion***

# **Chapitre III**

## **Kaolins DD3 et DD3–Traité**

### **Caractérisation et Application à l'Adsorption du Colorant BM et à la Dépollution des Eaux Usées Textiles**

### **III) Caractérisation des kaolins DD3 et DD3–Traité, et adsorption du bleu de méthylène ainsi que de colorants industriels textiles**

#### **III-1) Introduction**

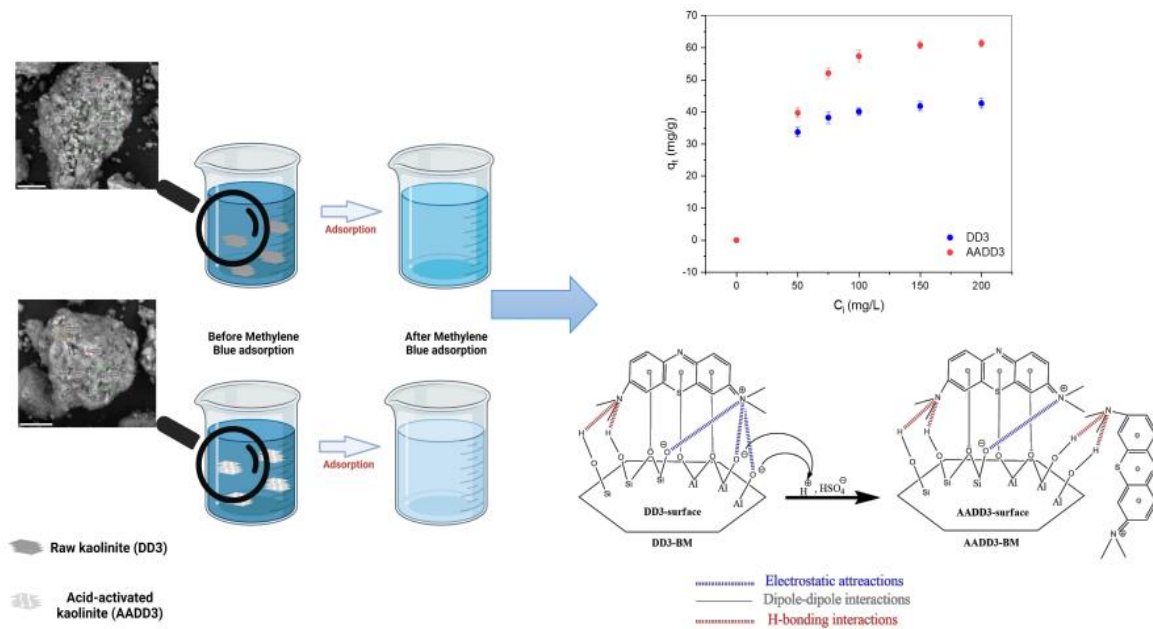
Ce chapitre a pour objectif de présenter une méthode de synthèse permettant d'obtenir un matériau adsorbant, le DD3–Traité, plus performant que le kaolin brut DD3. Il décrit la caractérisation de ces matériaux et évalue leurs capacités d'adsorption pour l'élimination du colorant bleu de méthylène (BM) dans une solution aqueuse synthétique à l'aide d'un procédé d'adsorption en système batch. En outre, cette section vise à évaluer l'efficacité du DD3-Traité comme adsorbant pour le traitement d'un effluent industriel textile.

Nous présentons ici les résultats des analyses physico-chimiques des adsorbants, notamment le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) et la capacité d'échange cationique (CEC). Nous discutons également des résultats issus de différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux, avant et après traitement acide. Ces techniques incluent la fluorescence des rayons X (FRX), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB), ainsi que la mesure de la surface spécifique selon la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET).

Cette étude se distingue par le fait qu'elle est la première à associer la régression par processus gaussien (GPR) à l'optimisation par essaim de particules (PSO) pour prédire l'efficacité de matériaux synthétisés dans l'adsorption du bleu de méthylène (BM).

Bien que la kaolinite ait déjà été largement utilisée dans des travaux de recherche portant sur le traitements des eaux usées et l'élimination des colorants cationiques en solution aqueuse, comme le rapportent plusieurs auteurs [1, 2], l'activation acide consistant à faire réagir les minéraux argileux avec une solution d'acide minéral, généralement de l'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , en raison de son faible coût et de sa disponibilité sur le marché [3], reste l'un des traitements chimiques les plus efficaces. Elle est appréciée pour sa simplicité, son faible coût et son efficacité. Ce type de traitement permet de modifier la kaolinite afin d'améliorer ses propriétés d'adsorption, notamment par l'augmentation de l'acidité de surface, de la porosité et de la surface spécifique [4, 5].

Cette partie de notre travail est illustrée par le résumé graphique présenté ci-dessous (voir figure III-1), qui synthétise les principales étapes de notre démarche expérimentale. Il met en évidence l'effet du traitement acide sur le kaolin brut DD3, permettant d'obtenir le DD3-Traité, à travers des images MEB. La figure montre également l'évolution de la couleur de la solution avant et après adsorption, illustrant visuellement l'efficacité du processus. Elle met en lumière les interactions possibles entre le colorant et la surface des deux matériaux, ainsi que la performance comparative du DD3 brut et du DD3 traité en fonction de la concentration initiale en colorant.



**Figure III-1 :** Résumé graphique de la partie activation acide du kaolin DD3 et adsorption du bleu de méthylène (BM).

### III-2) Caractérisation des matériaux kaoliniques DD3 et DD3-Traité

La compréhension des mécanismes de rétention et de transfert des polluants dans les argiles nécessite une connaissance approfondie de la structure cristalline de la kaolinite étudiée. Une telle connaissance permet d'établir un lien entre les caractéristiques structurales du kaolin et sa réactivité vis-à-vis des polluants. Dans cette étude, différentes techniques physico-chimiques ont été utilisées afin de fournir une caractérisation aussi précise et complète que possible du matériau kaolinique. Il est important de noter que l'ensemble des analyses a été réalisé sur un kaolin réduit en poudre, avec une granulométrie inférieure ou égale à 100  $\mu\text{m}$ .

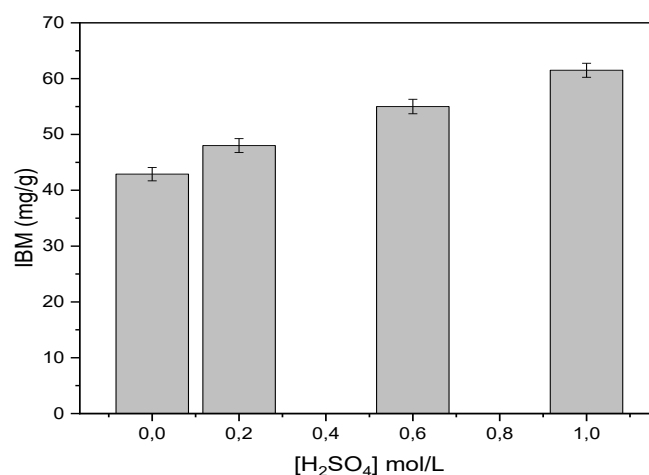
### **III-2-1) Effet de la concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sur les propriétés mésoporeuses des matériaux kaoliniques DD3 et DD3 activé**

Afin d'étudier l'effet de la concentration en acide sulfurique sur l'augmentation de la surface spécifique des matériaux, trois kaolins ont été préparés par activation chimique à différentes concentrations : 0,2 M, 0,6 M et 1 M. Le bleu de méthylène a été utilisé comme molécule test dans des essais d'adsorption, afin d'évaluer à la fois la capacité d'adsorption des adsorbants et leur mésoporosité, en fonction de la concentration d'acide utilisée lors de l'activation. Les matériaux obtenus ont été désignés respectivement : Traité 0,2 M, Traité 0,6 M et Traité 1 M.

L'indice de bleu de méthylène (en mg/g) est un indicateur de la capacité des adsorbants à fixer des molécules organiques de taille allant de moyenne à relativement grande. Il permet de caractériser la mésoporosité des matériaux et constitue un critère essentiel pour évaluer leur efficacité et leur activité d'adsorption. Il est défini comme la quantité de bleu de méthylène (BM) adsorbée, exprimée en milligrammes, par gramme de matériau [6, 7].

Depuis plusieurs décennies, le colorant bleu de méthylène (BM) couramment utilisé pour estimer la surface spécifique des minéraux argileux. Ce colorant cationique, C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>S<sup>+</sup>, interagit avec les surfaces d'argile chargées négativement, ce qui permet d'évaluer la surface accessible à l'adsorption en fonction de la quantité de colorant retenue [8].

Dans cette étude, la méthode utilisée pour déterminer cet indice est celle recommandée par le Conseil Européen des Fédérations de l'Industrie Chimique (CEFIC, 1989) [9]. La figure III-2 présente les résultats des tests d'adsorption réalisés sur le DD3, avant et après son traitement à l'acide sulfurique à différentes concentrations.



**Figure III-2 :** Indice de bleu de méthylène (IBM) du DD3 avant et après traitement à l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) à différentes concentrations (S/L = 1 g/L, temps de contact 24 h, T = 25 ± 3°C et pH non ajusté).

Les quantités de bleu de méthylène adsorbées (IBM), ainsi que les surfaces spécifiques correspondantes, sont présentées dans le tableau III-1.

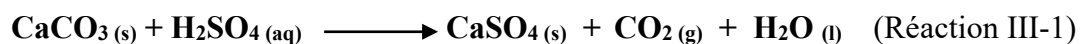
**Tableau III-1 :** Propriétés mésoporeuses du kaolin DD3 avant et après traitement à l'acide sulfurique à différentes concentrations.

	Unité	DD3	Traité 0.2M	Traité 0.6M	Traité 1M
IBM	mg/g	42,89	48	55	61,5
S <sub>BM</sub>	m <sup>2</sup> /g	104,94	117,41	134,53	150,43

Après avoir examiné attentivement les valeurs obtenues de l'indice de bleu de méthylène (IBM) et de la surface spécifique mesurée au bleu de méthylène (S<sub>BM</sub>), les résultats montrent que les matériaux préparés présentent des IBM et S<sub>BM</sub> supérieurs à ceux du kaolin brut DD3. On observe également que les performances des matériaux traités augmentent avec la concentration de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) utilisée lors de l'activation. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le kaolin traité à une concentration de 1 M, avec un IBM de 61,5 mg/g et une surface spécifique S<sub>BM</sub> de 150,43 m<sup>2</sup>/g, traduisant un développement significatif de la porosité du matériau activé. Cela est également confirmé par les résultats de l'analyse de la surface spécifique BET, qui montrent une augmentation de 67,6 m<sup>2</sup>/g pour le DD3 brut à 155,1 m<sup>2</sup>/g pour le DD3 traité à l'acide sulfurique à 1 M. Selon *Guiza, S. et al. (2019)* [10], les traitements à l'acide sulfurique sont largement utilisés pour augmenter la

surface spécifique des minéraux argileux et améliorer leur porosité. *Komadel et Madejová (2013)* [11] ont également montré que la surface spécifique des échantillons activés à l'acide était plusieurs fois supérieure à celle des matériaux non traités.

Cette augmentation de la surface spécifique est attribuée à l'action de la solution acide, qui purifie le matériau argileux en éliminant les substances indésirables, notamment les matières organiques. Ce nettoyage favorise l'apparition de nouvelles surfaces actives et donc une meilleure capacité d'adsorption [10]. Par ailleurs, *Sarkar, B. et al.(2019)* [12] ont montré que les améliorations observées au niveau des propriétés de surface, telles que l'augmentation de la porosité et de la surface spécifique, résultent de la capacité de l'acide à éliminer des impuretés telles que la calcite  $\text{CaCO}_3$ . Lors du processus d'activation, l'acide échange également ses protons contre les cations interfoliaires  $\text{Ca}^{2+}$  et dissout partiellement la structure cristalline de l'argile, en éliminant des cations comme  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ . Cela entraîne une augmentation de l'acidité de surface, de la porosité et de la surface spécifique, aboutissant à la formation d'un matériau argileux activé [13], comme le montre la réaction III-1 ci-dessous :



Sur la base des résultats de l'indice de bleu de méthylène et de la surface spécifique, le DD3 traité à l'acide sulfurique 1 M, désigné **DD3-Traité**, a été sélectionné pour l'étude du processus d'adsorption, après avoir été soigneusement caractérisé à l'aide de différentes techniques d'analyse.

Dans la suite de ce chapitre, plusieurs techniques de caractérisation ont été mises en œuvre pour évaluer l'effet du traitement acide appliqué à la kaolinite DD3 sur sa capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM). Une étude comparative a ensuite été menée afin de comparer les performances adsorptives des matériaux DD3 brut et DD3-Traité. Par ailleurs, des essais d'adsorption ont également été réalisés sur un effluent textile industriel en utilisant le DD3-Traité.

## III-2-2) Propriétés physico-chimiques des adsorbants DD3 et DD3-Traité

### III-2-2-1) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) des kaolinites a été évaluée afin d'estimer le mécanisme d'échange de cations entre les adsorbants (kaolinite DD3 et DD3-Traité) et le colorant bleu de méthylène (BM). Parmi les différentes méthodes disponibles, celle reposant sur le déplacement des cations échangeables par le chlorure de cobalt a été utilisée [14].

Les valeurs de CEC des adsorbants, calculées à l'aide de l'équation (II-3), sont présentées dans le tableau III-2.

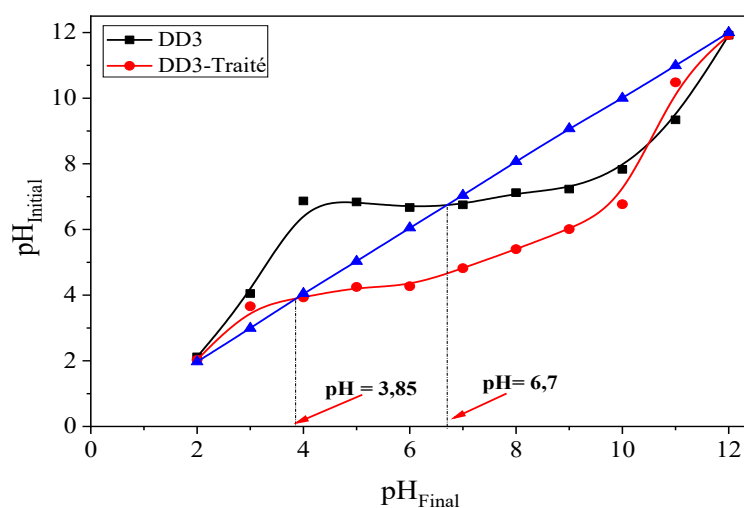
**Tableau III-2** : Caractéristiques des adsorbants DD3 et DD3-Traité.

	Unité	DD3	DD3-Traité
CEC	meq/100 g	14,36	9,83
pH <sub>PZC</sub>	—	6,70	3,85

Les résultats présentés dans le tableau III-2 indiquent que la valeur de la CEC diminue après le traitement acide, passant de 14,36 à 9,83 méq/100 g de kaolin. Cette diminution est attribuée au remplacement partiel des cations échangeables par des ions  $H_3O^+$  [15]. Les valeurs de CEC obtenues, comprises entre 3 et 15 méq/100 g selon la littérature, confirment que l'argile étudiée est bien une kaolinite. Des résultats similaires ont été rapportés pour le kaolin DD3 par d'autres chercheurs [16–18]. Par comparaison, *Komadel et Madejová (2013)* [11] ont montré que les CEC des smectites, telles que la bentonite, sont nettement plus élevées que celles de la kaolinite. De même, *Sarkar et al. (2019)* [12] ont souligné que les argiles smectitiques, contrairement à la kaolinite, sont capables d'intercaler des molécules organiques entre leurs feuillets, tandis que la kaolinite adsorbe principalement ces molécules à la surface externe.

### III-2-2-2) Détermination du pH au point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>)

Les courbes représentant l'évolution du pH initial (pH<sub>i</sub>) en fonction du pH final (pH<sub>f</sub>) pour les adsorbants DD3 et DD3-Traité sont présentées dans la figure III-3.



**Figure III-3** : pH au point de charge nulle des adsorbants DD3 et DD3-Traité.

Les valeurs du pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) des matériaux DD3 et DD3-Traité sont respectivement de 6,70 et 3,85. Comme indiqué dans le Tableau III-2, le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du DD3-Traité est nettement plus bas que celui du DD3, ce qui suggère que sa surface présente une charge négative plus importante. La surface du DD3 est globalement neutre à pH neutre, tandis que celle du DD3-Traité l'est à un pH acide.

Le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  est un paramètre essentiel pour comprendre les interactions entre l'adsorbant et les espèces dissoutes. Les molécules cationiques, telles que le bleu de méthylène, sont généralement mieux adsorbées à des pH supérieurs au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , car la surface des adsorbants devient alors négativement chargée en raison de la présence de groupes fonctionnels tels que  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SiO}^-$  et  $\text{AlO}^-$  (groupes silanol et aluminol) [19]. En revanche, à un pH inférieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , ces groupes peuvent être protonés, formant ainsi  $\text{AlOH}_2^+/\text{SiOH}_2^+$ , ce qui induit une charge positive en surface, favorisant plutôt l'adsorption d'anions [20].

### III-2-3) Composition chimiques des adsorbants DD3 et DD3-Traité

L'analyse quantitative des éléments, exprimée en pourcentage massique (en % massique), a été réalisée par fluorescence X sur des poudres finement broyées de kaolinites DD3 et DD3-Traité. Les résultats de cette analyse sont présentés dans le tableau III-3.

**Tableau III-3.** Composition chimique en oxydes (en %) des kaolinites DD3 et DD3-Traité déterminée par fluorescence X (FRX).

Composition	DD3	DD3-Traité
$\text{SiO}_2$	41,13	37,73
$\text{Al}_2\text{O}_3$	35,92	35,49
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,92	0,98
MgO	0,03	0,08
CaO	0,20	0,39
$\text{Na}_2\text{O}$	0,32	0,37
$\text{K}_2\text{O}$	0,27	0,26
NiO	0,04	0,05
BaO	0,05	0,07
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,05	0,05
$\text{SO}_3$	0,74	0,71
MnO	0,71	0,92
<b>PAF*</b>	<b>19,56</b>	<b>22,58</b>

\*Perte au feu

Le tableau III-3 montre que les kaolins DD3 et DD3-Traité sont riches en alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), avec des teneurs respectives de 35,92 % et 35,49 %, ainsi qu'en silice ( $\text{SiO}_2$ ) de 41,13 % et 37,73 %. Ces résultats sont comparables à ceux du kaolin DD3 fourni par la société de céramique de Guelma, ETER. Des éléments mineurs tels que ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{SO}_3$ ) sont également présents dans les deux matériaux ; leur présence peut contribuer à modifier l'indice de réfraction du DD3 et du DD3-Traité. Le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  est de 1,14 pour le DD3 brut, contre 1,06 pour le matériau traité. Par ailleurs, la teneur en  $\text{MnO}$  atteint 0,71 % pour le DD3 et 0,91 % pour le DD3-Traité, reflétant l'impureté naturelle de la kaolinite DD3, ce qui lui confère une coloration grise. Un niveau élevé de pureté dans les matériaux argileux améliore leurs propriétés rhéologiques et physico-chimiques, ce qui influe directement sur la qualité des matières premières utilisées dans l'industrie céramique [18].

La perte au feu (PAF) a été déterminée par calcination de l'échantillon à  $1050^\circ\text{C}$  pendant deux heures. Elle représente la fraction volatile du matériau, correspondant principalement à l'humidité résiduelle, au dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), à la matière organique, ainsi qu'à d'autres composés volatils. Les valeurs obtenues atteignent 19,56 % pour le DD3 et 22,58 % pour le DD3-Traité. Ces valeurs, non négligeables, s'expliquent par la présence d'eau et d'autres composés volatils ou thermodégradables présents dans les phases minérales telles que la kaolinite, la gibbsite et la halloysite [21–24].

#### **III-2-4) Structure cristalline des adsorbants DD3 et DD3-Traité**

Le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de kaolin DD3 (spectre a) et DD3-Traité (spectre b) est présenté dans la figure III-4.

La figure III-4-a montre que le kaolin DD3 est principalement constitué de kaolinite, d'halloysite et de dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ). Elle met en évidence la présence de kaolinite (minéral prédominant) identifiée à partir du fichier JCPDS 96-900-9231, ainsi que d'autres phases cristallines, dont une faible quantité d'halloysite (fichier JCPDS 96-500-0091), avec un pic caractéristique à  $2\theta = 17,8^\circ$ , attribué au plan (002). Le pic de diffraction observé à  $2\theta = 29,9^\circ$  est attribué au plan (011) de la phase d'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) (fichier JCPDS 01-081-0069). La comparaison des diagrammes DRX des deux matériaux révèle qu'ils présentent globalement les mêmes phases cristallines, mais en proportions différentes. On observe également que l'intensité de certains pics varie d'un matériau à l'autre. En particulier, les pics

de diffraction du DD3–Traité (voir la figure III-4-b) montrent une augmentation significative d'intensité, traduisant une cristallinité accrue des minéraux argileux [22, 23, 25]. Cette amélioration pourrait s'expliquer par l'élimination de la couche amorphe sous l'effet du traitement acide, facilitant ainsi la pénétration du faisceau de rayons X jusqu'aux sites octaédriques et tétraédriques, ainsi que par la dissolution des impuretés et le réarrangement des phases désordonnées [26].

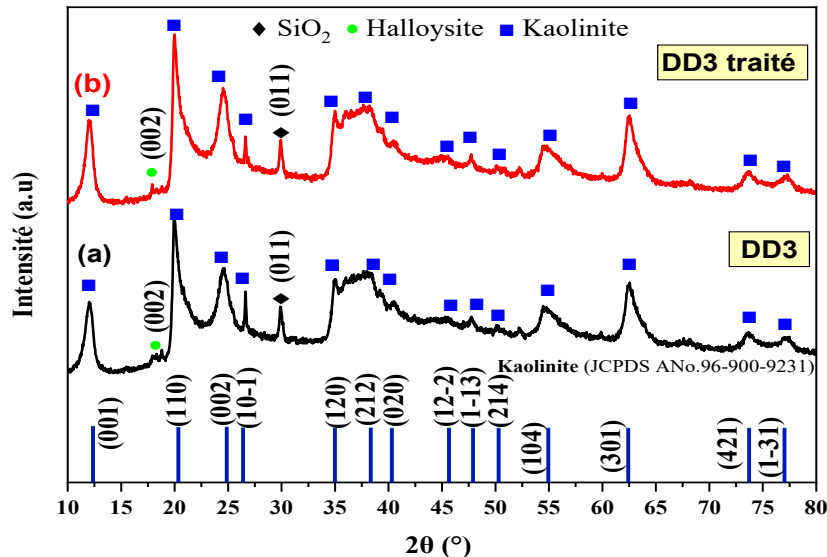


Figure III-4 : DRX des adsorbants (a) DD3 et (b) DD3–Traité.

Les résultats de la caractérisation montrent que le traitement à l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) a significativement amélioré l'organisation structurale du kaolin DD3. En conséquence, le DD3–Traité a été retenu pour l'étude de la décoloration des effluents textiles industriels.

### III-2-5) Morphologie de surface et la composition élémentaire des adsorbants DD3 et DD3–Traité

Le microscope électronique à balayage (MEB) et la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été utilisés pour examiner la morphologie et la composition élémentaire de la surface des échantillons DD3 et DD3–Traité. La morphologie de surface a été étudiée à l'aide de la technique MEB. La Figure III.5 présente les images MEB des poudres de kaolin DD3 et DD3–Traité.

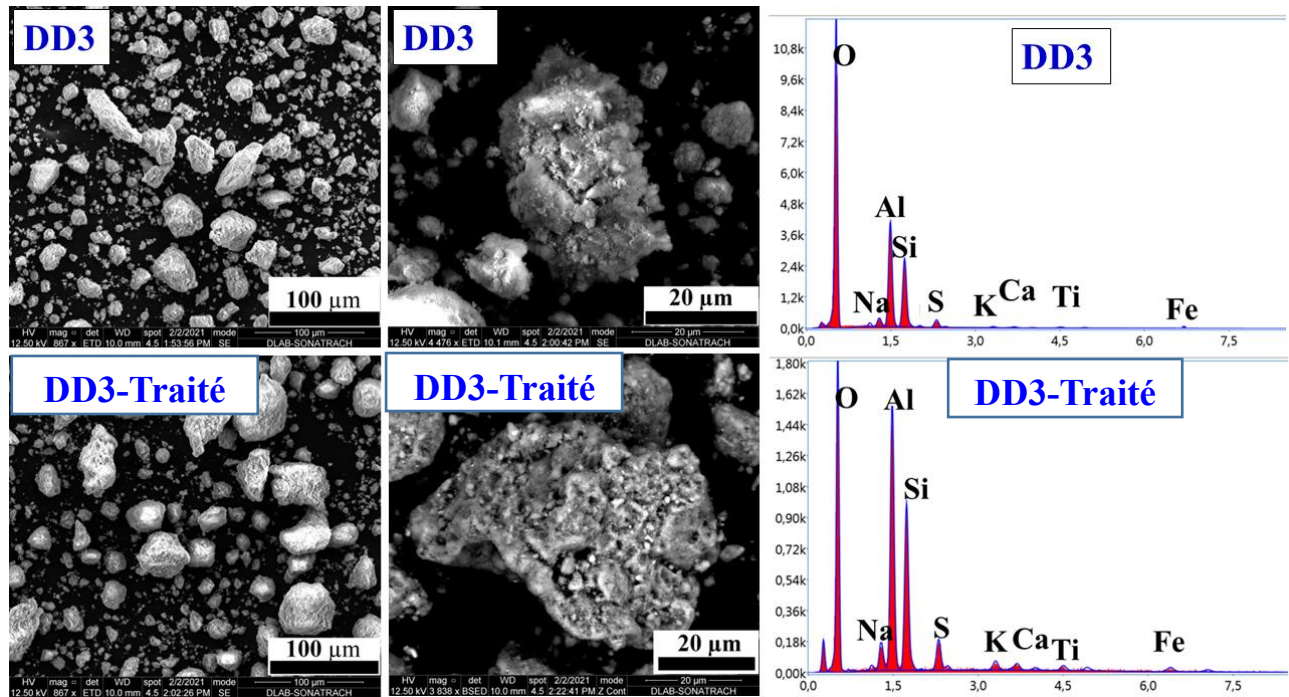


Figure III-5 : Analyse par MEB/EDX des adsorbants DD3 et kaolin DD3-Traité.

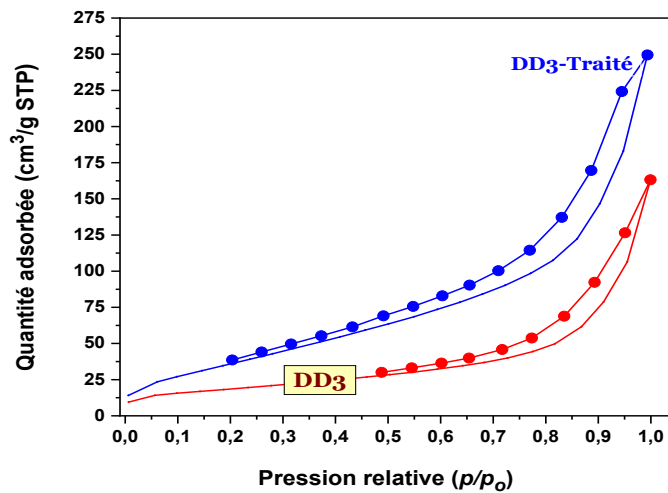
L'analyse au microscope électronique à balayage (figure III-5) a révélé que le DD3 est constitué de particules de grande taille, empilées de manière désordonnée, formant des agglomérats compacts avec une surface spécifique relativement faible et la présence d'impuretés. La faible cristallinité du kaolin DD3 pourrait être attribuée à ces impuretés. Plusieurs auteurs ont rapporté que la présence de quartz et d'autres minéraux accessoires réduit la blancheur des kaolinites [27, 28]. En revanche, le DD3-Traité présente des particules aux bords plus nets et une surface plus lisse, caractéristiques liées à une recristallisation partielle induite par le traitement acide [28, 29]. Ce traitement au  $H_2SO_4$  modifie significativement la surface de l'argile en favorisant le développement de la porosité, comme en atteste l'augmentation de la surface spécifique SBET. Cette porosité améliorée facilite l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur la kaolinite activée. L'apparition de structures en plaques ou en feuillets cristallins peut être liée à la modification de la charge de surface des particules après activation acide. Le point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) du DD3-Traité, inférieur (3,85) à celui du DD3 brut (6,70 ; tableau III-2), suggère en effet une surface plus fortement chargée négativement, ce qui renforce son affinité pour les espèces cationiques comme le BM.

La composition élémentaire des kaolinites DD3 et DD3-Traitées a été déterminée par spectroscopie EDX (dispersion d'énergie des rayons X). Les résultats indiquent que ces deux kaolinites sont principalement composées des éléments Si, O et Al, ce qui est caractéristique

de leur structure aluminosilicatée. En plus de ces éléments majeurs, de faibles quantités d'autres éléments chimiques, tels que Na, S, K, Ca, Ti et Fe, ont également été détectées.

### III-2-6) Propriétés texturales des adsorbants DD3 et DD3-Traité

La compréhension de la surface spécifique joue un rôle crucial dans la caractérisation des solides poreux, peu importe leur domaine d'application. La figure III-6 présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de DD3 et de DD3-Traité.



**Figure III-6 :** Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des adsorbants DD3 et DD3-Traité.

La figure III-6 montre que les isothermes d'adsorption des échantillons DD3 et DD3-Traité sont classées comme de type IV selon la classification de l'IUPAC [30]. La présence d'une boucle d'hystérésis de type H3 sur ces courbes confirme la nature mésoporeuse des deux adsorbants. L'absence d'un plateau horizontal bien défini suggère un élargissement progressif des pores [6]. La formation de boucles d'hystérésis est également un indicateur typique de la présence de mésopores [31]. La largeur moyenne des pores, présentée dans le tableau III-4, est de 14,94 nm pour DD3 et de 9,95 nm pour DD3-Traité, ce qui les situe dans la plage caractéristique des matériaux mésoporeux (2–50 nm). Ce type de matériaux est généralement capable d'adsorber efficacement des solutés de grande taille moléculaire par un mécanisme de remplissage des pores.

**Tableau III-4** : Propriétés texturales des adsorbants DD3 et DD3-Traité.

	Unité	DD3	DD3-Traité
$S_{\text{BET}}$	m <sup>2</sup> /g	67,60	155,1
$V_{\text{Total}}$	cm <sup>3</sup> /g	0,252	0,386
$D_p$	nm	14,936	9,953

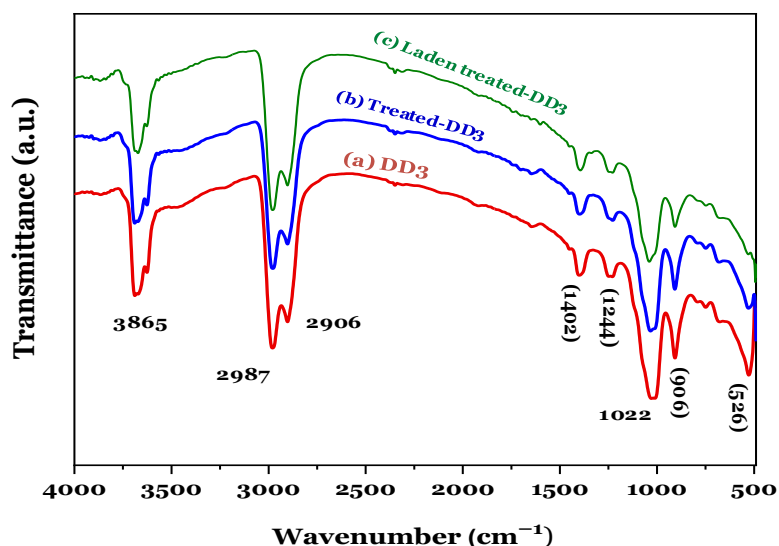
**Note** :  $S_{\text{BET}}$  (Surface spécifique BET)  $V_{\text{Total}}$  (Volume total des pores);  $D_p$  (Diamètre des pores).

Les résultats présentés dans le tableau III-4 correspondent aux paramètres texturaux des adsorbants, déterminés à partir des isothermes d'adsorption de l'azote (figure III-6).

Comme prévu, après le traitement acide, la surface spécifique BET ( $S_{\text{BET}}$ ) et le volume total des pores ( $V_{\text{tot}}$ ) de l'échantillon DD3 ont augmenté de manière significative, passant respectivement de 67,60 à 155,1 m<sup>2</sup>/g et de 0,252 à 0,386 cm<sup>3</sup>/g. Cette augmentation est probablement due à la dissolution partielle des cations Al<sup>3+</sup> présents dans la structure octaédrique, sous l'effet de l'acide. Cette attaque acide a entraîné une altération de la structure cristalline, générant des vides ou des pores supplémentaires qui contribuent à l'augmentation de la surface spécifique. Par ailleurs, selon les résultats de la diffraction des rayons X (DRX), l'activation acide a provoqué une déshydratation du matériau DD3 et a permis l'élimination de la plupart des composants non poreux et peu résistants aux acides forts, tels que la calcite et le quartz (voir figure III-4) [18]. Ainsi, le DD3-Traité, présentant une surface spécifique et un volume poreux plus élevés que le matériau non traité, offre davantage de sites actifs pour l'adsorption du colorant BM, comme en témoigne la quantité de colorant adsorbée. Ce comportement a également été rapporté par d'autres chercheurs [32–35].

### III-2-7) Groupes fonctionnels des surfaces des adsorbants DD3 et DD3-Traité

Les matériaux DD3, DD3-Traité et DD3-Traité-BM ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les spectres FTIR obtenus pour ces trois échantillons, enregistrés dans la région de 500 à 4000 cm<sup>-1</sup>, sont présentés dans la figure III-7 (a–c). Le matériau DD3-Traité-BM correspond à l'échantillon DD3-Traité après adsorption du colorant BM.



**Figure III-7.** Spectre IRTF de (a) DD3, (b) DD3-Traité, et (c) DD3-Traité -BM.

D'après les résultats obtenus, les trois spectres présentent des bandes de vibration similaires. La bande observée entre 3600 et 3865  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (OH), liés à l'eau de coordination ainsi qu'à l'hydratation des groupes Al-OH, caractéristiques des hydroxyles intercalaires [5, 17, 36]. Les bandes d'absorption situées à 2906 et 2987  $\text{cm}^{-1}$ , et plus particulièrement celle à 1400  $\text{cm}^{-1}$ , confirment la présence de calcite dans l'halloysite provenant de Djebel Debbagh. La présence de quartz est également suggérée par une bande autour de 2500  $\text{cm}^{-1}$  [37]. Par ailleurs, les bandes de déformation (ou de flexion) H-O-H, observées dans la gamme de 1402 à 1950  $\text{cm}^{-1}$ , résultent d'une combinaison des vibrations d'élongation et de flexion de la molécule d'eau adsorbée en surface. La large bande centrée autour de 1402  $\text{cm}^{-1}$  dans l'halloysite algérienne peut ainsi être attribuée aux vibrations de flexion de cette eau adsorbée [37]. En outre, la bande avec épaulement observée à 1244  $\text{cm}^{-1}$  est liée au mode d'étirement du groupement Si-O apical, tandis que celles à 1022  $\text{cm}^{-1}$  et 906  $\text{cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations d'étirement des liaisons Si-O-Si et aux modes de flexion des liaisons Al-O-Al. Les autres bandes situées entre 526 et 906  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations caractéristiques des liaisons présentes dans les oxydes métalliques, en particulier les oxydes d'aluminium et/ou de silice, conformément à la nature aluminosilicatée de nos argiles. Enfin, ces bandes sont renforcées par la présence d'une bande d'absorption caractéristique des liaisons métal-oxygène (M-O), associées aux ions  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ , ainsi qu'à des impuretés de quartz siliceux.

Le traitement acide n'a pas provoqué de modification majeure entre la kaolinite DD3 brute et la kaolinite activée. Toutefois, un léger déplacement de la bande située à  $526\text{ cm}^{-1}$ , initialement attribuée à la liaison Si–O–Al dans la kaolinite non traitée, vers  $500\text{ cm}^{-1}$  après traitement, a été observé. Ce décalage spectral reflète une perturbation modérée des couches de kaolinite et de l'espace interfoliaire, résultant de la lixiviation partielle des cations au cours de l'activation acide [18]. Ces observations indiquent une altération légère des feuillets octaédriques de la kaolinite induite par le traitement [5].

Après adsorption du colorant BM, comme le montre la figure (II-7-c), en plus des bandes classiques bien connues, associées aux vibrations d'élongation des liaisons Si–O et des groupes hydroxyles (OH), de nouvelles bandes sont apparues à 1336, 1394 et  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Ces signaux sont très proches de ceux rapportés par *Khan, M.I., (2020)* [38]. Il est très probable que ces bandes soient liées aux vibrations d'élongation des liaisons présentes dans les hétérocycles, notamment C–N, C=N et C=C, ce qui constitue une preuve de l'adsorption du colorant BM sur le matériau DD3–Traité.

### III-3) Application des adsorbants DD3 et DD3–Traité à l'adsorption du colorant BM

L'objectif de cette section est de réaliser une étude comparative de l'adsorption du colorant BM sur les deux adsorbants : DD3 et DD3–Traité. Pour ce faire, nous avons évalué l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux sur le processus d'adsorption. Afin de déterminer le modèle le plus adapté à la description du phénomène, nous avons comparé les isothermes de Langmuir et de Freundlich, et extrait les paramètres correspondants. Par ailleurs, l'étude cinétique a été menée à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre, dans le but de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption. Enfin, une analyse thermodynamique des systèmes DD3–BM et DD3–Traité–BM a été réalisée pour évaluer l'effet de la température et identifier les conditions optimales du processus.

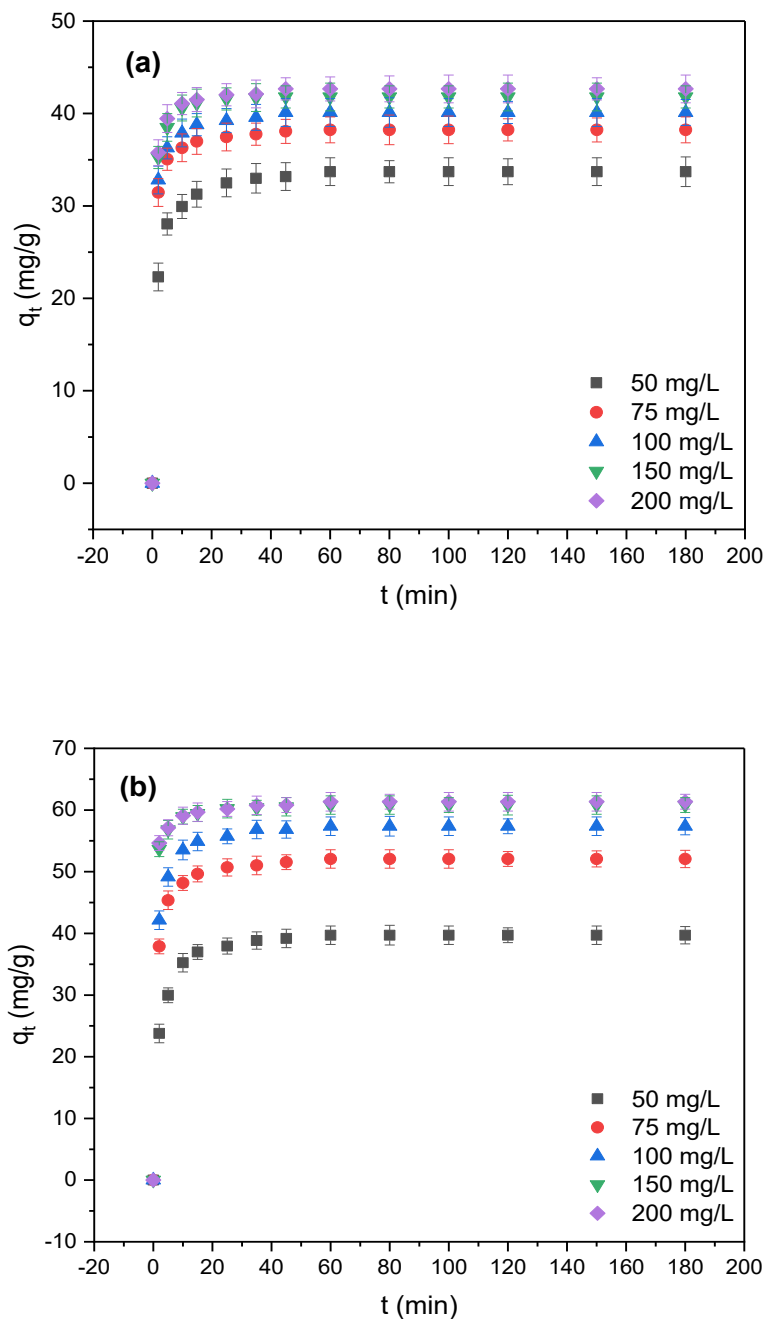
### **III-3-1) Effet de divers paramètres opératoires sur l'adsorption du colorant BM par les adsorbants DD3 et DD3-Traité**

Une étude comparative de la capacité d'adsorption du colorant BM sur les adsorbants DD3 et DD3-Traité a été menée. Les effets de plusieurs paramètres opératoires ont été examinés, notamment le temps de contact, la concentration initiale du colorant, la masse d'adsorbant, le pH de la solution, la force ionique et la température.

#### **III-3-1-1) Effet du temps de contact**

L'étude de l'adsorption du colorant BM sur les deux adsorbants, DD3 et DD3-Traité, nécessite la détermination du temps de contact à l'équilibre pour chacun d'eux, un paramètre essentiel pour la compréhension du processus d'adsorption. La figure III-8 présente l'évolution de la capacité d'adsorption du colorant BM par les adsorbants DD3 et DD3-Traité en fonction du temps de contact. Les résultats montrent que la quantité adsorbée ( $q_t$ ) augmente avec le temps, ce qui est en accord avec plusieurs études antérieures [39–41] ayant mis en évidence des effets similaires du temps de contact et de la concentration sur les processus d'adsorption. Selon la littérature, le mécanisme d'adsorption peut généralement être divisé en trois étapes distinctes, ce qui est également observé dans notre cas pour les deux adsorbants [42].

Dans la première étape (0 à 15 min), une adsorption rapide du colorant BM est observée, attribuée à la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs sur la surface externe des adsorbants. La deuxième étape (15 à 60 min) est marquée par un ralentissement progressif du taux d'adsorption, lié à la saturation progressive des sites accessibles. Enfin, au cours de la troisième étape (60 à 180 min), le taux d'adsorption se stabilise et atteint un plateau à partir d'environ 60 minutes, indiquant que l'équilibre d'adsorption est atteint. Cette observation peut s'expliquer par la présence de nombreux sites d'adsorption initialement disponibles à la surface de la kaolinite. Lors de la phase initiale, ces sites vides permettent une adsorption rapide du colorant BM. À mesure que le temps de contact augmente, les sites de surface se saturent progressivement, obligeant les molécules restantes à migrer vers les pores internes du matériau. Finalement, une fois tous les sites accessibles occupés, la capacité d'adsorption atteint un plateau. La diminution de l'efficacité d'adsorption observée par la suite pourrait être attribuée à la saturation des sites actifs ainsi qu'à des interactions répulsives entre les molécules de BM déjà adsorbées et celles encore en solution [42–44].



**Figure III-8 :** Effet du temps de contact et de la concentration initiale de BM sur la capacité d'adsorption de (a) DD3 et (b) DD3-Traité ( $m/V = 1$  g/L,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ , et pH non ajusté).

### III-3-1-2) Effet de la concentration de la solution BM

La figure III-9a montre que la concentration initiale en colorant BM exerce une influence significative sur la cinétique d'adsorption du BM sur les adsorbants DD3 et DD3-Traité. Comme l'indique également la Figure III-8, la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption augmente avec la concentration initiale du colorant, passant de 60 à

180 minutes. Par ailleurs, une augmentation de la concentration initiale  $C_0$  (de 50 à 200 mg/L) entraîne une hausse de la capacité d'adsorption du BM, atteignant 33,7 à 42,7 mg/g pour le DD3, et 39,7 à 61,3 mg/g pour le DD3-Traité. Cette amélioration de la capacité d'adsorption s'explique également par l'augmentation de la force motrice liée au gradient de concentration, qui facilite le transfert des molécules de colorant vers les sites actifs. Ces résultats confirment que la concentration initiale du colorant joue un rôle clé dans l'efficacité du processus d'adsorption [45, 46]. En outre, à faible concentration initiale ( $C_0 < 75$  mg/L), la quantité de colorant est insuffisante pour occuper tous les sites disponibles, ce qui permet d'atteindre rapidement l'équilibre.

### **III-3-1-3) Effet de la masse de l'adsorbant**

L'effet de la quantité d'adsorbant (DD3 et DD3-Traité) sur l'adsorption du colorant BM a été étudié en faisant varier le rapport solide/liquide (masse d'adsorbant sur volume de solution, soit  $m/V$ ) dans une plage allant de 0,01 à 1 g. En général, une augmentation de la quantité d'adsorbant entraîne une diminution des valeurs de  $q_e$ . Cela est dû au fait que les valeurs de  $q_e$  ont été calculées à partir de la relation de bilan massique (équation II-6).

La figure III-9b indique qu'une masse de 0,01 g peut fixer un maximum de colorant BM de l'ordre de 75,51 mg/g pour le DD3-Traité et de 56,05 mg/g pour le DD3, et que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse jusqu'à une masse de 0,5 g, où environ 99,41 % du colorant sont adsorbés, ainsi que le DD3-Traité présentait des valeurs de  $q_e$  plus élevées que le DD3 lorsque la dose utilisée était inférieure à 0,4 g (ou  $m/V = 4$  g/L).

Ceci est probablement dû à une réduction du gradient de concentration entre l'adsorbant et l'adsorbant, ce qui suggère une saturation des sites d'adsorption. Lorsque la quantité d'adsorbant est faible, les cations du colorant ont un accès facile aux sites actifs. Toutefois, lorsque la quantité d'adsorbant augmente, le nombre de sites d'adsorption augmente également, mais les cations du colorant ont plus de difficultés à accéder à ces sites en raison de la concurrence accrue avec les ions présents dans la solution. Une quantité excessive d'adsorbant peut également entraîner l'agglomération des particules, réduisant ainsi la surface d'adsorption disponible et, par conséquent, la quantité d'adsorbant par unité de masse d'adsorbant. En raison de ces observations, un rapport solide/liquide de 1 g/L a été retenu pour les études ultérieures. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés dans la littérature [47–51].

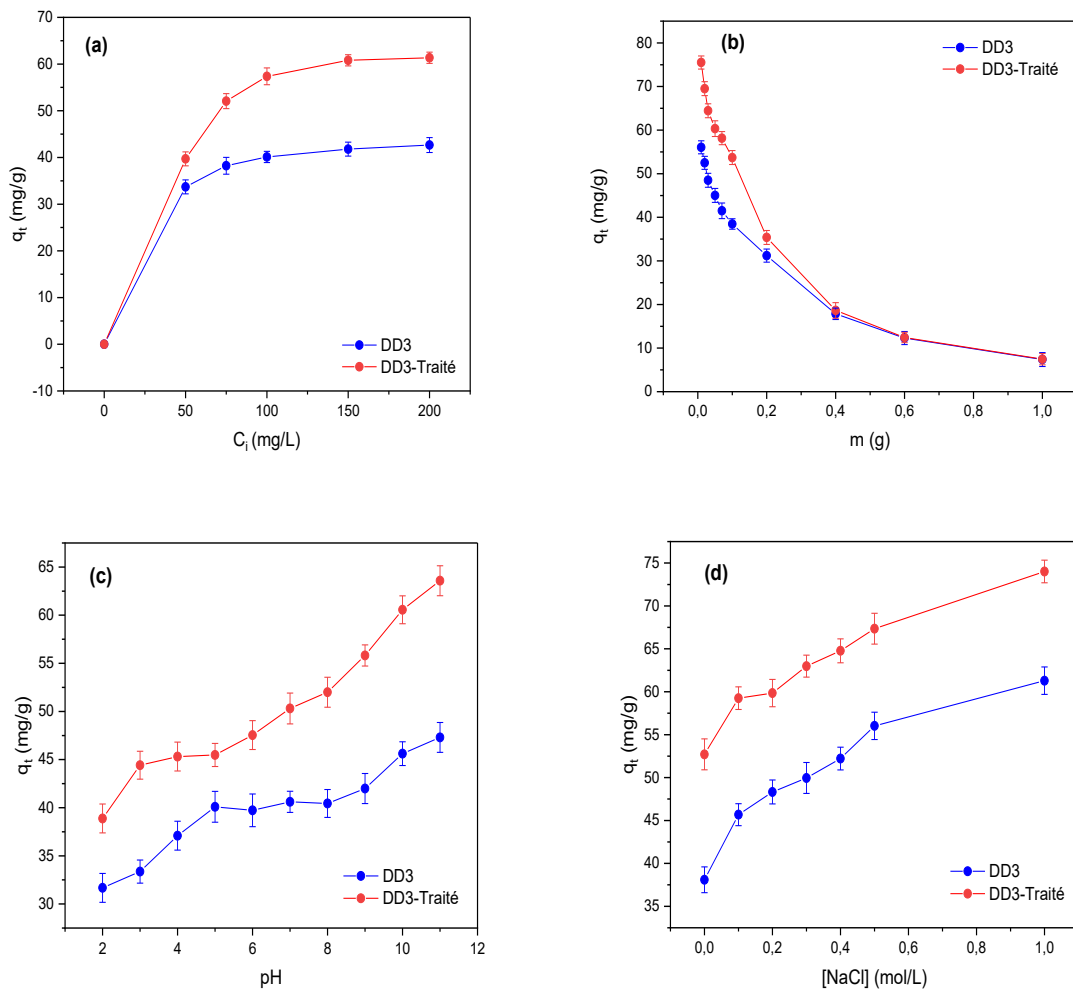
**III-3-1-4) Effet du pH**

Le pH de la solution joue un rôle crucial dans les processus d'adsorption, car il influence l'ionisation des espèces à l'interface entre la surface des adsorbants et la molécule du colorant. La figure III-9c illustre l'effet du pH sur l'adsorption du colorant BM sur le DD3 et le DD3-Traité. Les résultats montrent que la capacité d'adsorption des deux matériaux augmente lorsque le pH de la solution passe de 2 à 11.

Dans des solutions acides, la surface du DD3 ou du DD3-Traité était chargée positivement, créant ainsi une répulsion électrostatique entre l'adsorbant et l'adsorbat, ce qui entraînait une faible quantité de colorant adsorbée. À l'inverse, dans un milieu basique, la présence d'anions  $\text{OH}^-$  a rendu la surface du DD3 ou du DD3-Traité chargée négativement, ce qui a favorisé l'adsorption du colorant cationique BM par attraction électrostatique. Ce phénomène a également été observé par d'autres chercheurs [4, 52–56]. Étant donné que le pH des solutions naturelles (6,6 à 6,9) présente des avantages tant environnementaux qu'économiques, le pH de la solution de colorant a été ajusté et maintenu à environ 7,0 pour nos expérimentations. De plus, une solution à pH optimal (pH = 11) a été choisie pour étudier les effets de la température sur le processus d'adsorption.

**III-3-1-5) Effet de la force ionique**

L'influence du sel minéral (NaCl) sur la capacité d'adsorption du colorant BM par la kaolinite brute et celle traitée à l'acide est illustrée dans la figure III-9d. Les résultats montrent qu'une augmentation de la concentration en NaCl entraîne une amélioration de la capacité d'adsorption du BM pour les deux adsorbants. Ce comportement diffère des observations habituelles, où une forte force ionique tend à réduire l'efficacité d'adsorption. Ici, l'augmentation de la force ionique semble favoriser l'agrégation des particules d'argile, créant ainsi de nouveaux sites d'adsorption pour les molécules de colorant. Dans une suspension aqueuse sans électrolyte, les particules d'argile restent dispersées, mais l'ajout d'un sel comme le NaCl réduit la répulsion électrostatique entre particules, permettant leur rapprochement et leur agrégation. Il a été observé que l'ajout de NaCl augmente le rayon moyen des agrégats [57]. Selon Luckham et Rossi (1999) [58], une faible concentration en  $\text{Na}^+$  induit la formation d'agrégats de type bord-à-bord, tandis qu'une concentration plus élevée favorise des agrégats plus denses à structure en couches, de type face-à-face.

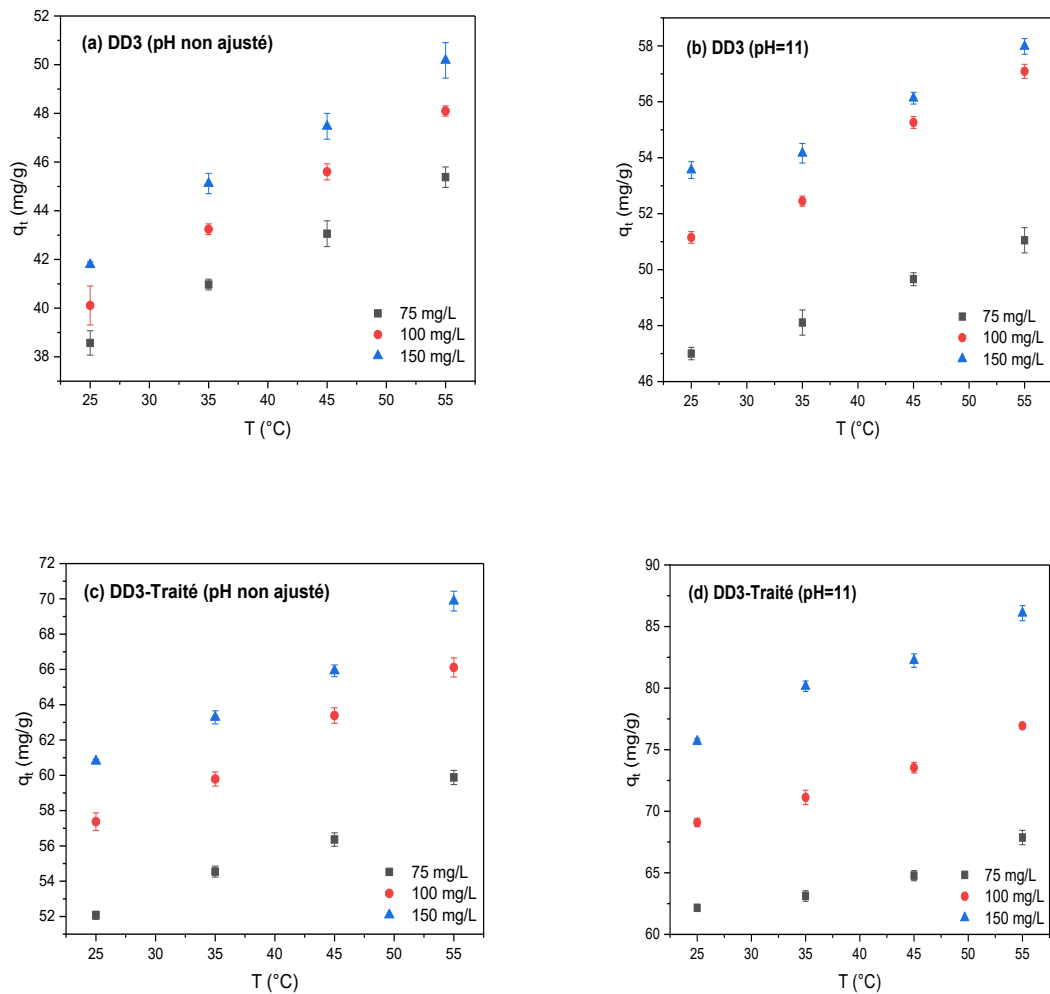


**Figure III-9 :** (a)-(d) : Effets de la concentration initiale en BM, de la masse d'adsorbant ( $m/V=1\text{g/L}$ ), du pH de la solution et de la force ionique sur l'adsorption du colorant BM par DD3 et DD3-Traité ( $T=5 \pm 3^\circ\text{C}$ , et pH non ajusté).

### III-3-1-6 Effet de la température

Les capacités d'adsorption de deux matériaux à pH 7 et pH 11 ont été évaluées à différentes températures (298–328 K) pour interpréter la nature du processus d'adsorption de colorant BM (figure III-10).

Les résultats indiquent une légère augmentation de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température. Cette tendance peut s'expliquer par la diminution de la viscosité de la solution à haute température, ce qui facilite le transfert et la diffusion des molécules de BM vers la surface et à l'intérieur des pores des adsorbants. Cela permet un meilleur accès aux sites actifs, augmentant ainsi la quantité de colorant retenue [53, 54, 56, 59, 60].

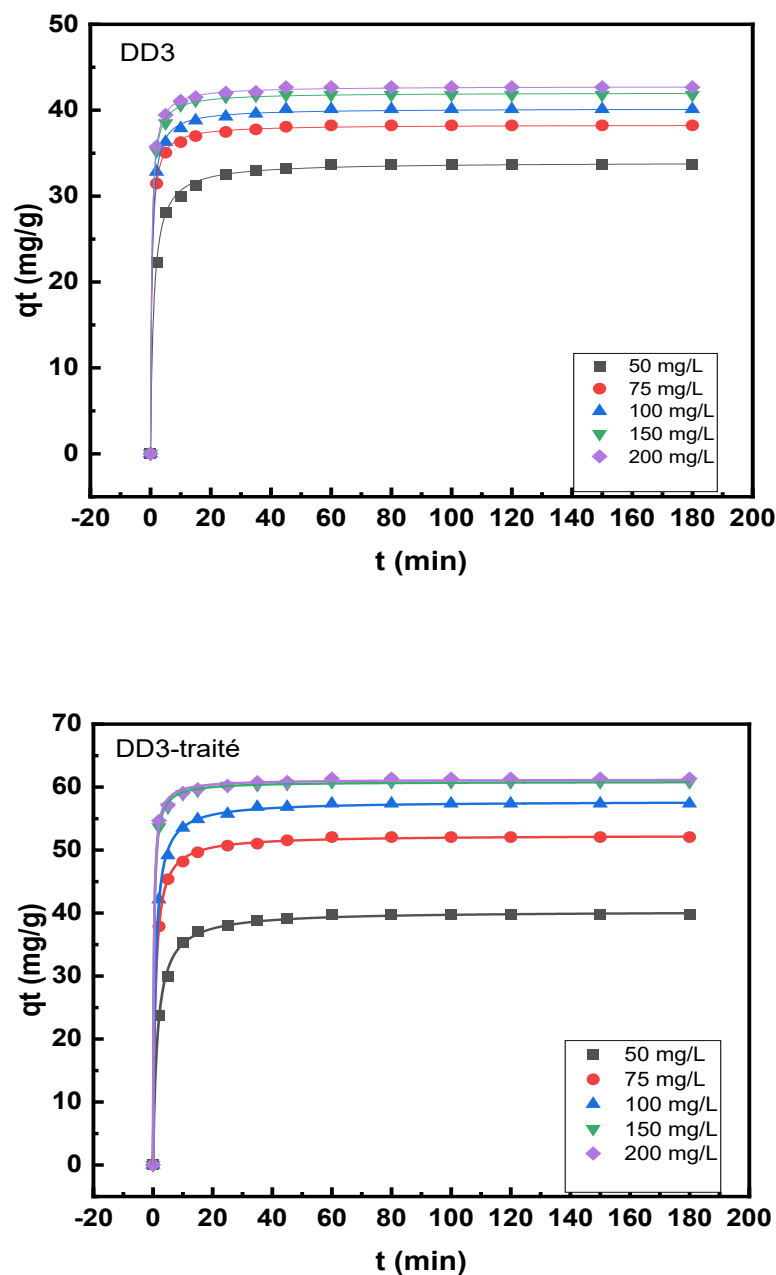


**Figure III-10** : Effet de la température sur la capacité d'adsorption du colorant BM par (a–b) le DD3 et (c–d) le DD3–Traité, à différents pH de solution et pour diverses concentrations initiales du colorant BM.

### III-3-2) Modélisation de la cinétique d'adsorption

Deux modèles cinétiques d'adsorption, à savoir le pseudo-premier ordre (M-P-F-O ; équation II-11) et le pseudo-second ordre (M-P-S-O ; équation II-12), ont été appliqués pour étudier la cinétique d'adsorption du colorant BM sur le DD3 et le DD3–Traité.

Les courbes non linéaires représentant l'évolution de q<sub>t</sub> (mg/g) en fonction du temps t (min) pour les deux adsorbants sont présentées dans la figure III-11. Les paramètres cinétiques (k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub> et q<sub>e</sub>) ont été déterminés à partir des équations des modèles (M-P-F-O) et (M-P-S-O), et sont résumés dans le tableau III-5.



**Figure III-11** : Variation de la quantité de BM adsorbée sur DD3 et DD3-Traité en fonction du temps (0–180 min), modélisée selon le modèle de pseudo-second ordre (M-P-S-O), présentée sous forme non linéaire ( $S/L = 1$  g/L,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).

À partir de la régression non linéaire des modèles étudiés (Figure III-11), les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre (M-P-S-O) décrit parfaitement la cinétique d'adsorption que le modèle de pseudo-premier ordre (M-P-F-O). En effet, le modèle M-P-S-O présente un coefficient de corrélation  $R^2$  très élevé ( $> 0,999$  ; tableau III-5), ce qui indique une excellente adéquation aux données expérimentales. Ces résultats suggèrent que la cinétique

d'adsorption suit principalement le modèle de pseudo-second ordre, ce qui indique que la réaction chimique constitue l'étape déterminante du processus d'interaction entre les adsorbants et les molécules de BM [61]. Ces observations confirment plusieurs travaux antérieurs qui rapportent également que l'adsorption du BM sur les argiles suit une cinétique de pseudo-second ordre [61–63].

**Tableau III-5** : Paramètres des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre appliqués à l'adsorption du colorant BM sur les adsorbants DD3 et DD3-Traité.

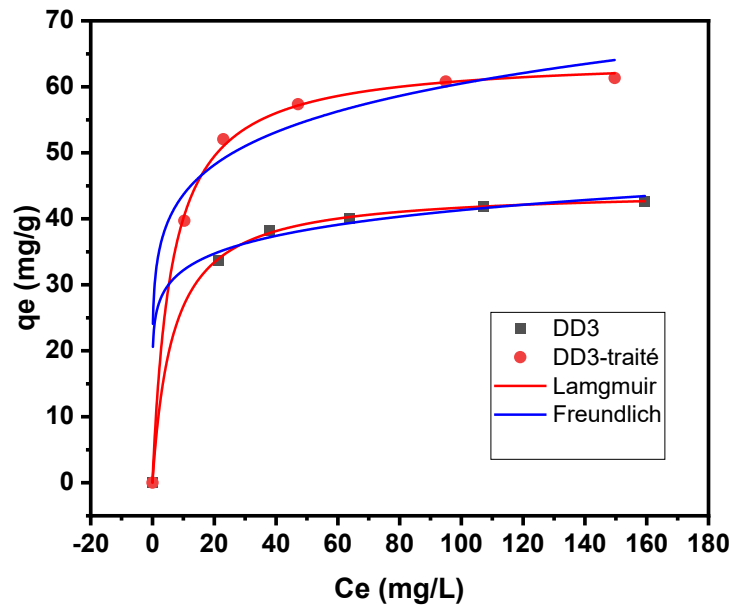
$C_0$ (mg/L)	$q_e^{(exp)}$ (mg/g)	M-P-F-O			M-P-S-O		
		$q_e^{(cal)}$ (mg/g)	$k_1$ (L/min)	$R^2$	$q_e^{(cal)}$ (mg/g)	$k_2$ g/(mg×min)	$R^2$
<b>1. DD3</b>							
50	33,70	32,84	0,504	0,980	33,94	0,027	0,999
75	38,23	37,64	0,871	0,993	38,31	0,058	0,999
100	40,11	39,46	0,852	0,991	40,19	0,052	0,999
150	41,79	41,40	0,921	0,994	42,03	0,060	0,999
<b>2. DD3-Traité</b>							
50	39,71	38,78	0,379	0,977	40,30	0,016	0,999
75	52,07	51,03	0,627	0,987	52,36	0,024	0,999
100	57,37	56,28	0,628	0,985	57,75	0,022	0,999
150	60,80	60,14	1,091	0,995	60,85	0,057	0,999

### III-3-3) Modélisation des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont essentiels pour déterminer le type d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat, ainsi que pour évaluer les mécanismes d'adsorption impliqués. Leur analyse permet également d'estimer la capacité d'adsorption à différentes concentrations, offrant ainsi une compréhension approfondie de l'efficacité du processus.

L'isotherme d'adsorption du colorant BM sur DD3 et DD3-Traité a été déterminée à partir des courbes non linéaires représentant la capacité d'adsorption à l'équilibre,  $q_e$  (mg/g), en fonction de la concentration à l'équilibre,  $C_e$  (mg/L). Les données expérimentales ont été ajustées aux modèles de Langmuir (équation II-13) et de Freundlich (équation II-14), conformément aux approches proposées par [64, 65]. Les paramètres caractéristiques de ces

modèles d'isothermes ( $K_L$ ,  $K_F$ ,  $C_e$  et  $n$ ) ont été calculés à l'aide des équations M-I-L et M-I-F, et sont présentés dans le tableau III-6. Les isothermes correspondantes sont illustrées dans la figure III-12.



**Figure III-12** : Isothermes d'adsorption du BM sur DD3 et DD3-Traité : ajustements selon les modèles de Langmuir et de Freundlich ( $m/V = 1 \text{ g/L}$ ,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).

La figure III-12 montre qu'à des concentrations initiales de colorant plus élevées, la résistance au transfert de masse entre la solution et la surface de l'adsorbant devient négligeable. En conséquence, l'augmentation de la concentration à l'équilibre conduit à une élévation de la quantité adsorbée. D'après les données du tableau III-6, le modèle de Langmuir présente les meilleurs coefficients de détermination ( $R^2$ ), dépassant ceux du modèle de Freundlich pour les deux matériaux testés, DD3 et DD3-Traité.

Le modèle de Langmuir part du principe que chaque site d'adsorption accueille une seule molécule de soluté, sans interaction entre les molécules adsorbées [66]. À l'inverse, le modèle de Freundlich, à caractère empirique, décrit une adsorption sur des surfaces hétérogènes, avec possibilité de formation de multicouches [67, 68]. Les ajustements obtenus avec le modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,999$  pour les deux adsorbants) sont nettement meilleurs que ceux du modèle de Freundlich ( $R^2 = 0,937$  pour le DD3 et  $0,866$  pour le DD3-Traité). En outre, la capacité maximale d'adsorption calculée à partir du modèle de Langmuir pour le DD3-Traité ( $64,58 \text{ mg/g}$ ) dépasse significativement celle du DD3 ( $44,48 \text{ mg/g}$ ), ce qui atteste de la performance supérieure du matériau traité pour l'élimination du colorant BM.

**Tableau III-6** : Paramètres des modèles isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption du colorant BM sur DD3 et DD3-Traité.

	Unité	DD3	DD3-Traité
<b>1. Modèle de Langmuir</b>			
$Q_{\max}$	mg/g	44,48	64,58
$K_L$	L/mg	0,48	0,63
$R^2$	—	0,99	0,999
<b>2. Modèle de Freundlich</b>			
$K_F$	(mg/g)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	24,16	31,48
$1/n$	—	0,116	0,141
$R^2$	—	0,937	0,866

Le tableau III-7 présente les capacités maximales d'adsorption de différentes argiles rapportées dans la littérature. Les données indiquent que le kaolin DD3-Traité utilisé dans cette étude présente des performances d'adsorption comparables, voire supérieures, à celles de la majorité des adsorbants référencés pour l'élimination du colorant cationique BM. Ces résultats mettent en évidence l'efficacité du traitement acide dans l'amélioration du pouvoir adsorbant de la kaolinite.

**Tableau III-7** : Capacités maximales d'adsorption ( $Q_{\max}$ , en mg/g) du colorant BM par divers adsorbants rapportés dans la littérature.

Adsorbants	$Q_{\max}$ (mg/g)	References
Kaolin KAFE-7	42,3	[36]
Kaolin KT3B	52,76	[56]
Zeolite 4AZW	9,95	[69]
Kaolin Persian	29,85	[1]
Geopolymer	39,52	[70]
Zeolite	22,00	[71]
GK 10%	28,02	[72]
Chitosane/AMPS kaolin	52,9	[73]
DD3-Traité	64,58	Cette étude

## III-3-4) Etude thermodynamique

La nature thermodynamique du processus d'adsorption (exothermique ou endothermique) permet de mieux comprendre les interactions solide-liquide ainsi que le mécanisme d'adsorption [67, 74].. Les tracés (non représentés) basés sur l'équation de Van 't Hoff (équation (II-15)) ont permis d'estimer les valeurs de  $\Delta H^\circ$  (kJ/mol) et  $\Delta S^\circ$  [J/(mol×K)].

Les paramètres thermodynamiques obtenus  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  sont regroupés dans le tableau III-8.

**Tableau III-8.** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du colorant BM sur DD3 et DD3-Traité.

T (K)	$K_C$	Paramètres Thermodynamiques		
		$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ [J/(mol×K)]
<b>1. DD3</b>				
<b>pH non ajusté</b>				
298	47,626	-26,69	8,40	117,98
308	56,933	-28,04		
318	61,501	-29,15		
328	65,397	-30,24		
<b>pH = 11</b>				
298	55,971	-27,09	3,69	103,34
308	59,492	-28,15		
318	62,371	-29,19		
328	64,069	-30,18		
<b>2. DD3-Traité</b>				
<b>pH non ajusté</b>				
298	52,238	-26,91	14,05	137,50
308	66,401	-28,43		
318	70,162	-29,50		
328	91,154	-31,14		
<b>pH = 11</b>				
298	73,185	-27,75	27,09	182,87
308	84,492	-29,05		
318	94,267	-30,28		
328	217,671	-33,51		

Le tableau III-8 indique que les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont positives pour le DD3 et le DD3-Traité, ce qui suggère un processus d'adsorption de nature endothermique. De manière générale, l'adsorption du colorant BM par ces deux adsorbants semble résulter principalement d'interactions de faible intensité, caractéristiques d'une adsorption physique, comme en témoignent les faibles valeurs de  $\Delta H^\circ$ . À titre de comparaison, une adsorption chimique se manifeste généralement par des valeurs de  $\Delta H^\circ$  supérieures à 80 kJ/mol [67, 74]. Cette prédominance de l'adsorption physique est confirmée par les résultats de la spectroscopie FTIR, qui montrent peu de variations dans les spectres du DD3-Traité avant et après adsorption, indiquant ainsi l'absence de formation de liaisons chimiques fortes (voir figure III-7). Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  pour le processus d'adsorption sur le DD3 diminuent avec l'augmentation du pH, tandis que l'inverse est observé pour le DD3-Traité. Ce comportement suggère que les mécanismes d'adsorption diffèrent entre les deux matériaux. Par ailleurs, les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  obtenues pour l'ensemble des systèmes indiquent que l'adsorption du colorant BM sur le DD3 et le DD3-Traité est spontanée, et comparable à celle observée sur d'autres matériaux argileux, comme le kaolin brut KT3B rapporté dans la littérature [56].

De plus, à pH 11, la valeur plus élevée de  $\Delta H^\circ$  pour le DD3-Traité, par rapport à celle mesurée à pH non ajusté, traduit une plus grande barrière énergétique, indiquant une cinétique d'adsorption plus difficile. Cette différence est attribuée à l'échange entre les cations  $\text{BM}^+$  et les ions plus mobiles présents à la surface du DD3-Traité, phénomène qui entraîne une augmentation de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) durant le processus [75].

Les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  obtenues pour les deux adsorbants confirment une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-solution, notamment en raison de la désorption des molécules d'eau de la surface de l'adsorbant [76], ce qui est en accord avec les observations de précédentes études [69].

### III-4) Optimisation des paramètres d'adsorption par des approches d'apprentissage automatique (Machine Learning)

Le processus d'adsorption, utilisé pour réduire la contamination des effluents, est reconnu pour son efficacité. Toutefois, l'optimisation de ses paramètres reste un défi en raison de sa complexité et de son comportement non linéaire. La méthode traditionnelle, consistant à ajuster une variable à la fois, s'avère lente et exige un grand nombre d'expériences. Pour pallier ces limites, les chercheurs ont recours à l'intelligence artificielle (IA) afin de modéliser et d'optimiser le processus d'adsorption. Parmi les approches couramment utilisées figure l'optimisation par essaims particulaire (GPR-PSO).

#### III-4-1) Modélisation par régression du processus gaussien couplée à l'optimisation par essaims particulaires (GPR-PSO)

Dès le départ, un test de multicolinéarité a été effectué sur les variables d'entrée (figure III-13) afin d'évaluer l'éventuelle corrélation entre elles. Ce test repose sur le calcul des coefficients de corrélation de rang de Kendall pour toutes les paires de variables. Il permet d'identifier les corrélations significativement différentes de zéro, servant ainsi de base à un test d'hypothèse [77].

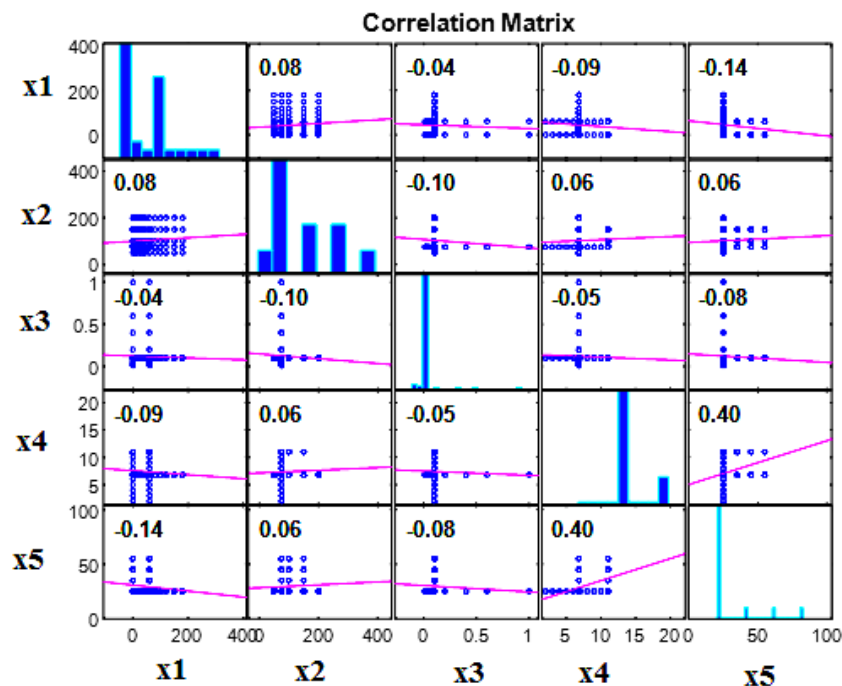


Figure III-13 : Analyse de la multicolinéarité entre les variables d'entrée.

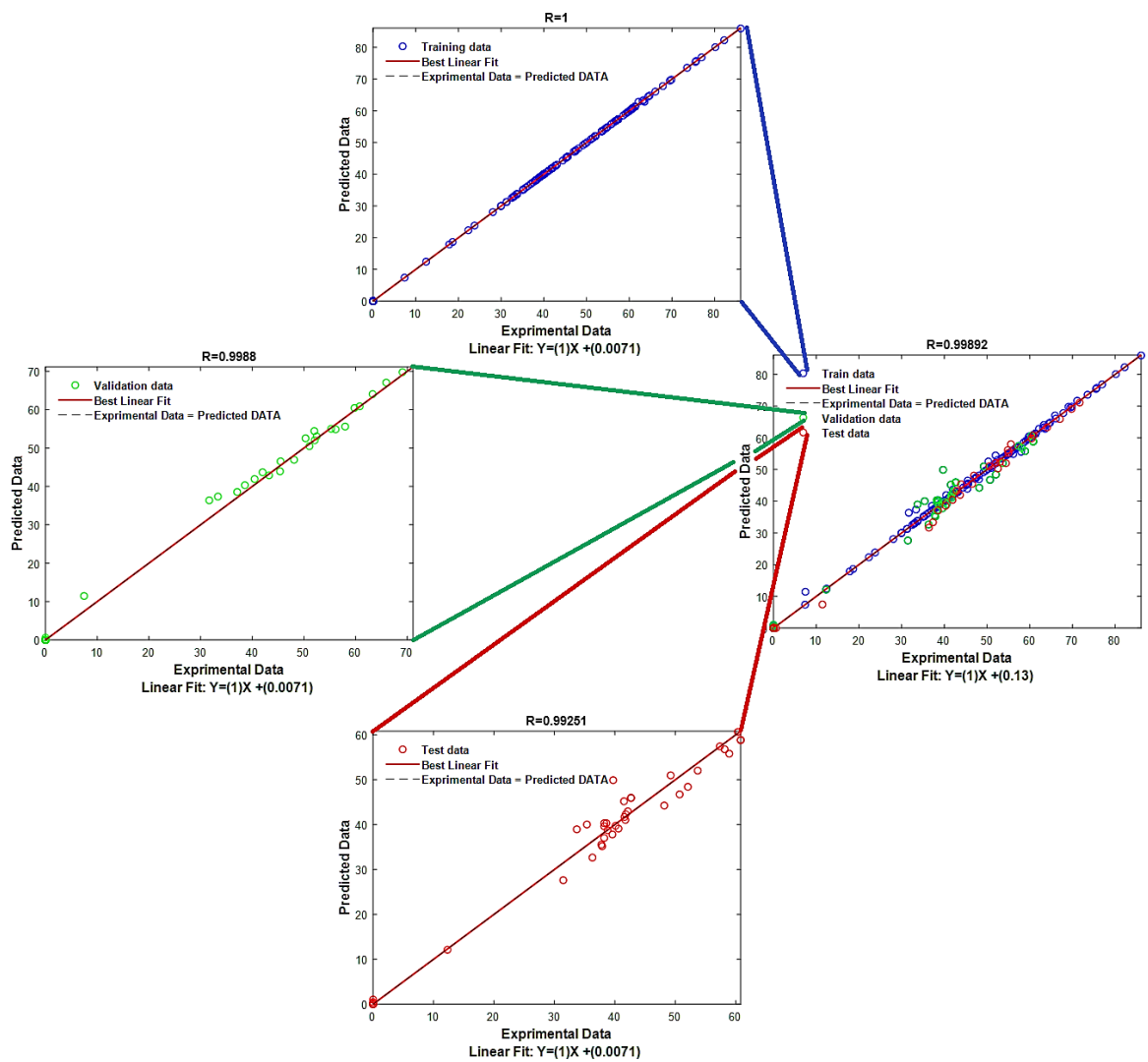
Le test de multicollinéarité montre qu’il n’existe pas de relation linéaire significative entre les variables, ce qui indique leur indépendance. Par la suite, dix fonctions de noyau ont été évaluées et optimisées à l’aide de l’algorithme PSO. La meilleure fonction a été sélectionnée sur la base des critères RMSE et MAE. Le tableau III-9 présente le noyau optimal avec ses paramètres (échelle du noyau et sigma), ainsi que les indicateurs de performance du modèle (R, R<sup>2</sup>, adj-R<sup>2</sup>, RMSE et MAE) pour les quatre étapes : apprentissage, test, validation et l’ensemble global. Il indique également les caractéristiques de l’optimisation, notamment la fonction de base sélectionnée, le nombre de particules de l’essaim et le nombre d’itérations ayant conduit au modèle optimal.

**Tableau III-9** : Performances du modèle GPR-PSO et caractéristiques du noyau optimal.

PSO		Max_itération=100											
		Nombre d'agents de recherche = 30											
Fonction du noyau	Fonction de base	Echelle de noyau	Sigma	R/R <sup>2</sup> / R <sup>2</sup> <sub>adj</sub>				RMSE/MAE					
		Sigma M		Sigma F		Train	Test	VAL	ALL	Train	Test	VAL	ALL
		0,0296	21,3603	0,3506	1,0000	0,9925	0,9988	0,9989	0,0745	2,5985	1,3942	1,1390	
<b>Ard</b>	<b>Constante</b>	17,6066			1,0000	0,9851	0,9976	0,9978	0,0258	1,7202	0,7975	0,3926	
<b>Exponentiel</b>		10,1373			1,0000	0,9828	0,9972	0,9978					
		75,1580											
		233,0478											
		11,5636											

Les résultats présentés dans le Tableau III-9 montrent que les coefficients de corrélation, de détermination et de détermination ajustée sont très élevés (proches de 1) pour les quatre phases, ce qui témoigne de la fiabilité du modèle. Par ailleurs, les erreurs statistiques (RMSE, MAE) sont faibles, indiquant une bonne précision de prédiction. Ces performances sont illustrées plus en détail dans la figure III-14. Afin d’évaluer l’efficacité du modèle, les valeurs expérimentales ont été comparées aux valeurs prédites, en fonction du nombre de points de la base de données, pour visualiser leur Compatibilité. Une analyse des résidus a également été menée en traçant l’écart entre les valeurs expérimentales et prédites

selon le nombre de données. Enfin, les méthodes d'analyse par instance et par fréquence ont été utilisées afin de fournir une évaluation complète du modèle obtenu [78].

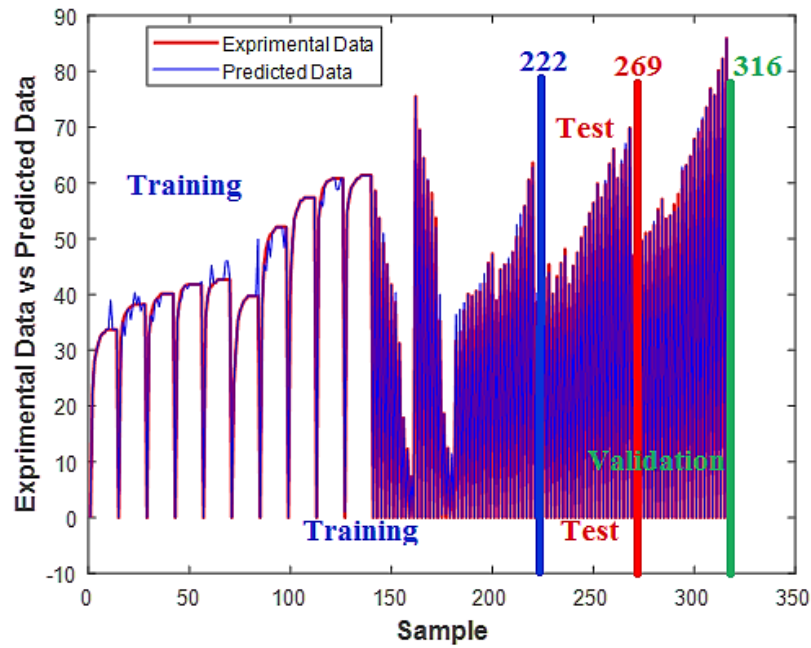


**Figure III-14** : Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites par le modèle GPR-PSO : (a) données d'apprentissage, (b) données de test, (c) données de validation, (d) ensemble complet des données.

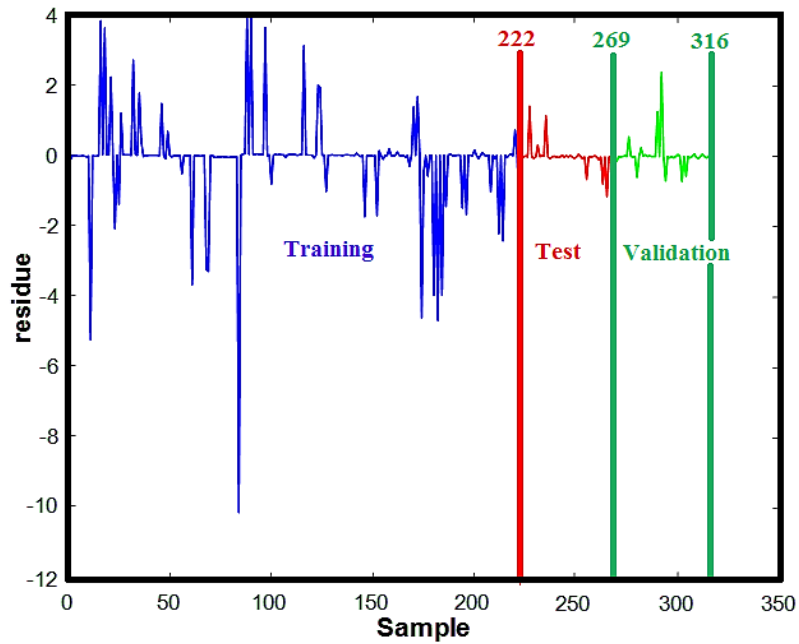
Les résultats montrent une excellente cohérence entre les valeurs expérimentales et les valeurs estimées pour les trois phases. Les erreurs observées sont faibles, variant entre  $-10$  et  $4$ . Une occurrence marquée de l'erreur nulle ( $0$ ) est enregistrée autour de l'instance 250 pour les phases de formation, de test et de validation, tandis que les autres écarts restent faibles et négligeables. La fréquence élevée de cette erreur nulle, proche de 250, renforce l'indication d'une prédiction précise. L'ensemble de ces observations met en évidence l'efficacité et les bonnes performances du modèle GPR-PSO.

III-4-2) Interface utilisateur pour la modélisation prédictive et l'optimisation

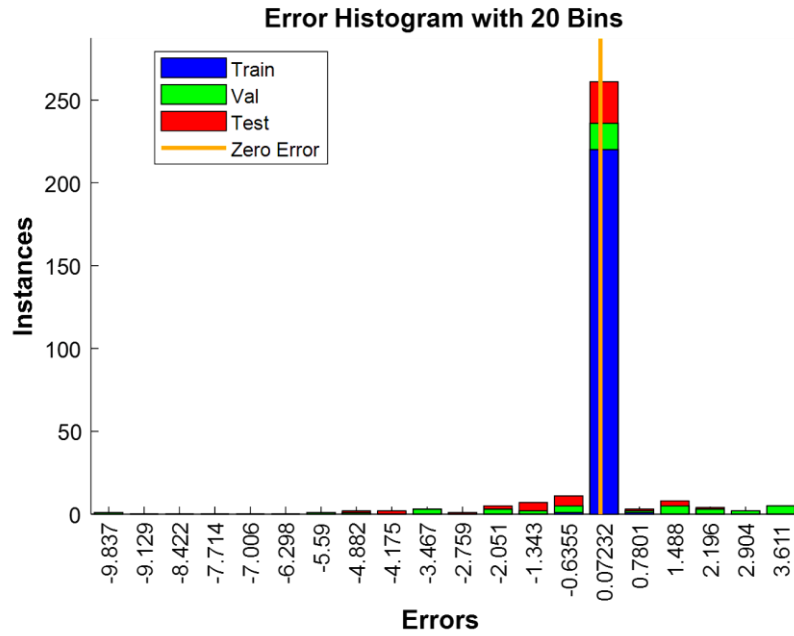
Les résidus relatifs au modèle établi par les différentes techniques, en fonction des valeurs estimées, sont présentés dans la figure III-15.



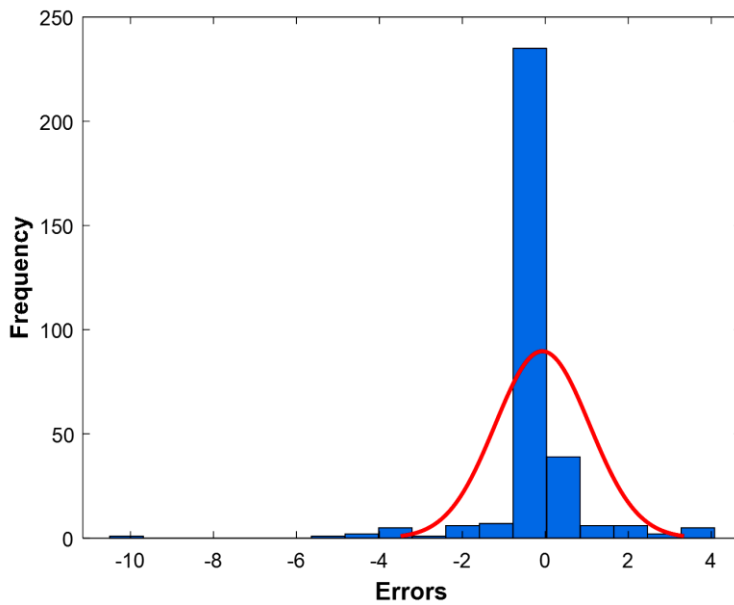
(a)



(b)



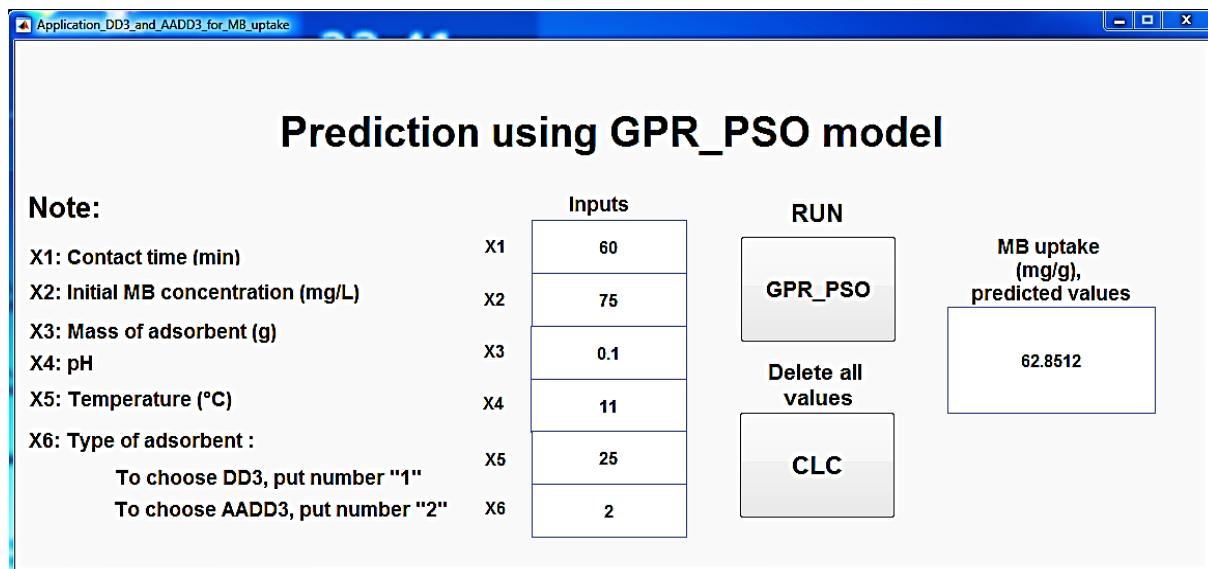
(c)



(d)

**Figure III-15** : Résidus relatifs au modèle établi selon différentes techniques en fonction des valeurs estimées : (a) Relation entre les données expérimentales et prédites, (b) Résidus d'erreurs, (c) Répartition des erreurs par instance, et (d) Distribution des fréquences d'erreurs.

Une interface MATLAB a été développée pour prédire la quantité d'adsorption de BM sur DD3-Traité à l'aide du modèle GPR-PSO ; les résultats sont présentés à la figure III-16.



**Figure III-16** : Interface MATLAB pour la prédiction de la quantité adsorbée à l'aide du modèle GPR-PSO.

Une interface a été développée à l'aide du guide de prédiction MATLAB afin de proposer une méthode simple d'estimation de la quantité adsorbée de bleu de méthylène ainsi que de son taux d'élimination. Cet outil a ensuite été converti en une application exécutable sous Windows. Facile à utiliser, cette application permet d'obtenir des prédictions en sélectionnant directement les valeurs d'entrée via le modèle GPR-PSO (les données sont disponibles sur demande).

### III-5) Application du DD3-Traité à l'adsorption de colorants d'un effluent industriel textile

Ces dernières années, l'évaluation de la contamination de l'eau par des micropolluants persistants est devenue une préoccupation majeure, en raison de son impact direct sur l'environnement et des risques importants qu'elle représente pour les écosystèmes aquatiques ainsi que pour la santé humaine [79]. D'où la nécessité de traiter ces composés avant toute réutilisation de l'eau dans divers secteurs.

L'objectif de cette section est d'évaluer l'efficacité du matériau préparé, le DD3-Traité, en tant qu'adsorbant pour le traitement des effluents textiles contenant des colorants

(effluent de teinte violet-bleuté). La longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max}$ ) des colorants présents dans l'effluent a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, dans une plage spectrale allant de 200 à 800 nm (voir figure III-17a).

### III-5-1) Propriétés physico-chimiques de l'effluent industriel textile

Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent violet-bleuté, avant et après traitement avec l'adsorbant DD3-Traité, sont présentées dans le tableau III-10.

**Tableau III-10** : Propriétés physico-chimiques de l'effluent avant et après traitement.

Caractéristiques	Unité	Avant traitement	Après traitement avec DD3-Traité
Température	(°C)	16,9	16,1
pH	–	8,40	7,13
DCO	mg O <sub>2</sub> /L	304,056	34,44
Taux d'élimination de la DCO	(%)	–	88,67
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	80,00	20,00
Taux d'élimination de la DBO <sub>5</sub>	(%)	–	75

Selon les résultats présentés dans le tableau II-3, avant traitement, la température de l'effluent était d'environ 17°C, soit en dessous des limites recommandées par les standards habituels. Par ailleurs, le pH de l'échantillon prélevé était basique, ce qui pourrait être attribué à la nature des colorants utilisés ainsi qu'à l'ajout de carbonates et de sels au cours du processus de teinture [80, 81].

D'après les résultats obtenus dans le tableau III-10, la valeur du pH a diminué de 8,40 à 7,13, ce qui démontre que le traitement de l'effluent avec le DD3-Traité permet de réduire le pH des eaux usées. La quantité d'oxygène nécessaire aux micro-organismes pour oxyder la matière organique est mesurée par la demande biologique en oxygène sur cinq jours (DBO<sub>5</sub>). La DBO<sub>5</sub> affecte directement la quantité d'oxygène dissous (OD) dans les rivières et les ruisseaux. Les conséquences d'une DBO<sub>5</sub> élevée sont similaires à celles d'un faible taux d'OD : les organismes aquatiques sont perturbés, étouffent et meurent. En revanche, l'augmentation de la valeur de la demande chimique en oxygène (DCO) (304,056 mg O<sub>2</sub>/L) pourrait être liée à l'ajout de contaminants organiques et inorganiques provenant des stations d'épuration des eaux usées utilisées au cours du processus de fabrication des tissus [80, 81].

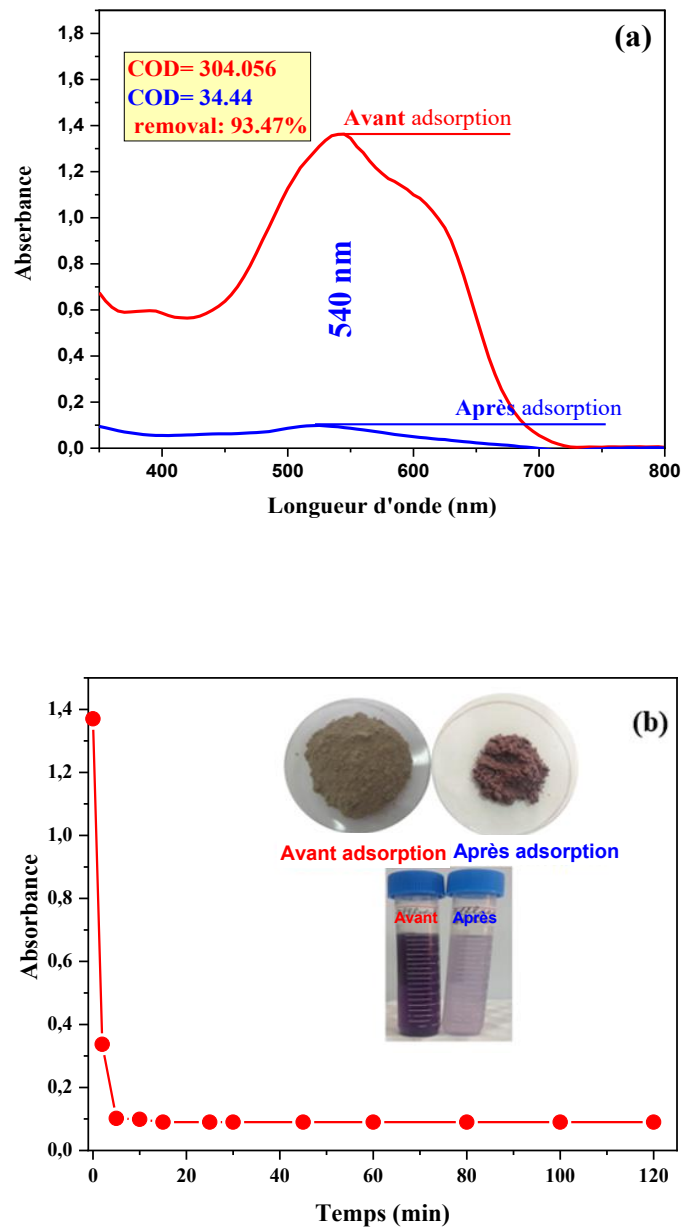
Après traitement par le matériau DD3-Traité, les valeurs de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> de l'effluent ont considérablement diminué. Avant traitement, elles étaient respectivement de 304,056 mg/L et 80 mg/L, et après traitement, elles sont passées à 34,44 mg/L et 20 mg/L. Cela démontre clairement que le matériau DD3-Traité présente une forte affinité pour la DCO ainsi que pour les molécules de colorant chargées positivement [82]. Le pourcentage de réduction de la DBO et de la DCO est également remarquable pour cet effluent violet-bleuté.

### **III-5-2) Temps de contact**

La durée de contact est essentielle pour évaluer l'efficacité de l'adsorption et déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Nous avons étudié l'effet du temps de contact sur l'adsorption de l'effluent violet-bleuté en utilisant l'adsorbant DD3-Traité, avec des durées variant de 2 à 180 minutes, une concentration d'adsorbant de 1 g/L, à température ambiante ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) et au pH naturel de l'effluent (non ajusté).

Les résultats présentés sur la figure III-17b montrent que l'effluent violet-bleuté présente une longueur d'onde maximale à 540 nm, et que la cinétique d'adsorption des colorants de l'effluent sur le DD3-Traité est très rapide, avec une capacité de sorption maximale de 93,47 %, calculée à l'aide de l'équation II-5. Cette capacité est atteinte dans les 7 premières minutes de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce phénomène peut être attribué à la disponibilité et à l'accessibilité faciles des sites d'adsorption [83, 84].

Les variations de couleur des effluents violet-bleuté après adsorption sur DD3-Traité, ainsi que la couleur de l'adsorbant, sont présentées dans la figure III-17b. À titre de comparaison, les valeurs d'absorbance diminuent de manière significative pour les échantillons traités par rapport à ceux non traités (voir figure III-17a). Le pourcentage de décoloration atteint 93,47 %, ce qui confirme l'efficacité du matériau DD3-Traité dans le traitement des eaux usées contenant divers colorants et polluants.



**Figure III-17 :** (a) Valeurs de DCO d'effluent violet-bleuté avant et après adsorption sur le DD3-Traité ; (b) Effet du temps de contact sur la décoloration de l'effluent avec le DD3-Traité (pH de l'effluent, m/V = 1 g/L et  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ).

### III-6) Conclusion

Le DD3 brut et le DD3 activé à l'acide sulfurique ont été testés pour leur capacité à adsorber le BM à partir d'une solution aqueuse. Les résultats ont montré que l'adsorption du BM est influencée par plusieurs facteurs, notamment le pH, la masse d'adsorbant, la force ionique, le temps de contact, la concentration initiale du colorant et la température. Le facteur

le plus déterminant s'est avéré être le pH, avec un taux d'adsorption de BM maximal observé à pH 11. L'étude a également révélé qu'un temps de contact compris entre 30 et 60 minutes était suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption du BM.

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre ont été utilisés pour analyser les données d'adsorption du BM. Les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre, avec un coefficient de corrélation  $R^2$  de 0,999, ce qui indique une meilleure adéquation pour décrire le processus d'adsorption. Par ailleurs, l'isotherme d'adsorption de Langmuir, caractérisée par des valeurs de  $R^2$  supérieures à 0,99, s'est révélée la plus appropriée pour modéliser l'adsorption du BM. Les capacités d'adsorption maximales ( $Q_{max}$ ) obtenues à 25°C et au pH naturel du milieu sont de 44,48 mg/g pour le système DD3–BM, et de 64,58 mg/g pour le système DD3–Traité–BM.

L'analyse thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption sur les adsorbants DD3 et DD3-Traité est non seulement réalisable, mais également spontané et endothermique dans la plage de température allant de 298 à 328 K. Cela est confirmé par la valeur négative de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ < 0$ ) observée pour l'adsorption du BM. Le changement d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) à pH non ajusté a été estimé à +8,4 kJ/mol pour le DD3 et à +14,05 kJ/mol pour le DD3-Traité. À pH 11, les valeurs de ( $\Delta H^\circ$ ) sont respectivement de +3,69 kJ/mol et +27,09 kJ/mol pour le DD3 et le DD3-Traité. Par ailleurs, le changement positif d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) indique une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, ce qui est cohérent avec une adsorption favorisée sur le plan thermodynamique.

Le modèle GPR-PSO a démontré une précision remarquable, avec des coefficients statistiques très élevés (proches de 1) et des erreurs extrêmement faibles (proches de 0). L'efficacité du modèle a été confirmée par différentes méthodes, telles que l'interpolation des données de test et l'analyse des résidus, mettant en évidence les avantages de la combinaison de la régression par processus gaussiens (GPR) avec l'optimisation par essaim particulière (PSO).

Le DD3-Traité a permis de réduire efficacement la demande chimique en oxygène (DCO), passant de 304,056 mg/L à 34,44 mg/L, ainsi que la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>), de 80 mg/L à 20 mg/L, dans d'effluent industriel textile violet-bleuté. Cet adsorbant a également démontré une capacité d'élimination et de décoloration rapide, atteignant plus de 93 % dès les 7 premières minutes de l'expérience.

## Références bibliographiques

- [1] Tehrani-Bagha, A. et al.: The sorption of cationic dyes onto kaolin: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Desalination*, 266 (1–3), **2011**, p. 274–280.
- [2] Adeyemo-Oloidi, A. et al.: Adsorption of dyes using different types of clay: A review. *Appl. Water Sci.*, 20, **2015**.
- [3] Komadel, P.: Acid activated clays: Materials in continuous demand. *Appl. Clay Sci.*, 131, **2016**, p. 84–99.
- [4] Sarma, G. et al.: Removal of hazardous basic dyes from aqueous solution by adsorption onto kaolinite and acid-treated kaolinite: kinetics, isotherm and mechanistic study. *SN Appl. Sci.*, 1, **2019**.
- [5] Sandollah, N. et al.: Adsorption-Desorption Profile of Methylene Blue Dye on Raw and Acid Activated Kaolinite. *Indones. J. Chem.*, 20, **2020**, p. 755.
- [6] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via Response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, **2022**.
- [7] Douara, N. et al.: Sawdust-based activated carbon ability in the removal of phenol-based organics from aqueous media. *Desalination Water Treat.*, 57 (12), **2016**, p. 5529–5545.
- [8] Hang, P.T.: Methylene Blue Adsorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII). *Clays Clay Miner.*, 18 (4), **1970**, p. 203–212.
- [9] Mamane, O.S. et al.: Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Eagyptiaca et de Zizyphus Mauritiana. **2016**.
- [10] Guiza, S. et al.: External mass transport process during the adsorption of fluoride from aqueous solution by activated clay. *Comptes Rendus Chim.*, 22 (2–3), **2019**, p. 161–168.
- [11] Komadel, P., Madejová, J.: *Acid Activation of Clay Minerals*. In: Developments in Clay Science. Elsevier, **2013**, p. 385–409.
- [12] Sarkar, B. et al.: *Modified clay minerals for environmental applications*. In: Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials. Elsevier, **2019**, p. 113–127.
- [13] Ugochukwu, U.C. et al.: Effect of acid activated clay minerals on biodegradation of crude oil hydrocarbons. *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, 88, **2014**, p. 185–191.
- [14] Orsini, L., Remy, J.: Utilisation du chlorure de cobaltihexammine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols. *Bull. Assoc. Française Pour Etude Sol Sci. Sol*, **1976**.
- [15] Mbougá, M.G.N. et al.: characterization of acidic and alkali treated kaolinite and montmorillonite clay from adamawa and far-north region of cameroon. **2018**.

- [16] Choumane, F.Z., Benguella, B.: Effects of algerian clays properties on the adsorption of Cd (II). *J. Environ. Friendly Process. ISSN*, 2328, **2013**, p. 1383.
- [17] Zen, S. et al.: Activated kaolin's potential adsorbents for the removal of Derma Blue R67 acid dye: kinetic and thermodynamic studies. *Desalination Water Treat.*, 112, **2018**, p. 196–206.
- [18] Zen, S., Berrichi, F.: Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution. *Desalination Water Treat.*, 57, **2014**, p. 1–9.
- [19] Chaari, I. et al.: Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *J. Mol. Struct.*, 1179, **2019**, p. 672–677.
- [20] Rusmin, R. et al.: Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Appl. Clay Sci.*, 134, **2016**, p. 95–102.
- [21] Slatni, I. et al.: Mesoporous silica synthesized from natural local kaolin as an effective adsorbent for removing of Acid Red 337 and its application in the treatment of real industrial textile effluent. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, **2020**, p. 38422–38433.
- [22] Misrar, W. et al.: Modification of ceramic membranes porosity using layer deposition of kaolinite and palygorskite. *J. Aust. Ceram. Soc.*, **2023**, p. 1–18.
- [23] Ayalew, A.A.: Physiochemical Characterization of Ethiopian Mined Kaolin Clay through Beneficiation Process. *Adv. Mater. Sci. Eng.*, **2023**.
- [24] Rao, B. et al.: A novel combined metallurgy-beneficiation method for the facile and low-cost comprehensive resource utilization of low-grade kaolin solid wastes. *J. Environ. Manage.*, 345, **2023**, p. 118650.
- [25] Aljohani, N.S. et al.: The effective adsorption of arsenic from polluted water using modified Halloysite nanoclay. *Arab. J. Chem.*, 16 (5), **2023**, p. 104652.
- [26] Senoussi, H. et al.: Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria. *Bol. Soc. Esp. Cerámica Vidr.*, 55 (3), **2016**, p. 121–126.
- [27] Felhi, M. et al.: Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia. *Appl. Clay Sci.*, 39, **2008**, p. 208–217.
- [28] Yavuz, Ö., Saka, C.: Surface modification with cold plasma application on kaolin and its effects on the adsorption of methylene blue. *Appl. Clay Sci.*, 85, **2013**, p. 96–102.
- [29] Bouras, D. et al.: Economic and Ultrafast Photocatalytic Degradation of Orange II Using Ceramic Powders. *Catalysts*, 11, **2021**, p. 733.
- [30] Sing, K.: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem. - PURE APPL CHEM*, 54, **1982**, p. 2201–2218.
- [31] Mbarki, F. et al.: Low-cost activated carbon preparation from Corn stigmata fibers chemically activated using H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub> and KOH: Study of methylene blue

- adsorption, stochastic isotherm and fractal kinetic. *Ind. Crops Prod.*, 178, **2022**, p. 114546.
- [32] Sarma, G.K. et al.: Methylene blue adsorption on natural and modified clays. *Sep. Sci. Technol.*, 46 (10), **2011**, p. 1602–1614.
- [33] Alaba, P.A., Sani, Y.M.: Kaolinite properties and advances for solid acid and basic catalyst synthesis. **2015**.
- [34] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S.: Pb (II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: influence of acid activation of the clays. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 277 (1–3), **2006**, p. 191–200.
- [35] Kayode, A.D. et al.: Clay soil modification techniques for the adsorption of heavy metals in aqueous medium: A review. *Int J Adv Res Chem Sci*, 6, **2019**, p. 14–31.
- [36] Fei, F. et al.: Facile solid-state synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/kaolinite nanocomposites for enhanced dye adsorption. *J. Solid State Chem.*, 291, **2020**, p. 121655.
- [37] Mellouk, S. et al.: Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Appl. Clay Sci.*, 44 (3), **2009**, p. 230–236.
- [38] Khan, M.I.: Adsorption of methylene blue onto natural Saudi Red Clay: isotherms, kinetics and thermodynamic studies. *Mater. Res. Express*, 7 (5), **2020**, p. 055507.
- [39] Sheshmani, S. et al.: Removal of Acid Orange 7 from aqueous solution using magnetic graphene/chitosan: A promising nano-adsorbent. *Int. J. Biol. Macromol.*, 68, **2014**.
- [40] Feng, Y. et al.: Methylene Blue Adsorption onto Swede Rape Straw (*Brassica napus* L.) Modified by Tartaric Acid: Equilibrium, Kinetic and Adsorption Mechanisms. *Bioresour. Technol.*, 125C, **2012**, p. 138–144.
- [41] Chedri, A. et al.: Modeling and optimization of process parameters in elucidating the adsorption mechanism of Gallic acid on activated carbon prepared from date stones. *Sep. Sci. Technol.*, 55, **2019**, p. 1–13.
- [42] Imessaoudene, A. et al.: Synthesis of a TiO<sub>2</sub>/zeolite composite: Evaluation of adsorption-photodegradation synergy for the removal of Malachite Green. *Nano-Struct. Nano-Objects*, 38, **2024**, p. 101191.
- [43] Hadadi, A. et al.: Dual valorization of potato peel (*Solanum tuberosum*) as a versatile and sustainable agricultural waste in both bioflocculation of Eriochrome Black T and biosorption of methylene blue. *J. Polym. Environ.*, 31 (7), **2023**, p. 2983–2998.
- [44] Cheikh, S. et al.: Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the combination of Adsorption–Photocatalysis Process using Natural Hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 13 (2), **2023**, p. 336.
- [45] Nguyen, V., Pho, Q.: Preparation of Chitosan Coated Magnetic Hydroxyapatite Nanoparticles and Application for Adsorption of Reactive Blue 19 and Ni<sup>2+</sup> Ions. *ScientificWorldJournal*, **2014**, p. 273082.

- [46] Zhang, H. et al.: Adsorption behavior of Th(IV) onto illite: Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature. *Appl. Clay Sci.*, 127–128, **2016**, p. 35–43.
- [47] Balarak, D. et al.: The use of low-cost adsorbent (Canola residues) for the adsorption of methylene blue from aqueous solution: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *Colloids Interface Sci. Commun.*, 7, **2015**, p. 16–19.
- [48] Mouni, L. et al.: Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 38–45.
- [49] Bamroongwongdee, C. et al.: Adsorption of Congo red from aqueous solution by surfactant-modified rice husk: Kinetic, isotherm and thermodynamic analysis. *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, 41 (5), **2019**.
- [50] Brahmi, D. et al.: Adsorption of Methylene Blue on silica gel derived from Algerian siliceous by-product of kaolin. 11, **2021**, p. 1044–1057.
- [51] Imessaoudene, A. et al.: Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Appl. Sci.*, 12 (15), **2022**, p. 7587.
- [52] Omer, O.S. et al.: Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K. *Arab. J. Chem.*, 11 (5), **2018**, p. 615–623.
- [53] Munir, M. et al.: Effective Adsorptive Removal of Methylene Blue from Water by Didodecyldimethylammonium Bromide-Modified Brown Clay. **2020**.
- [54] Khan, T.A. et al.: Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Appl. Clay Sci.*, 107, **2015**.
- [55] Jawad, A.H., Abdulhameed, A.: Mesoporous Iraqi red kaolin clay as an efficient adsorbent for methylene blue dye: Adsorption kinetic, isotherm and mechanism study. **2020**.
- [56] Mouni, L. et al.: Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 38–45.
- [57] Errais, E. et al.: Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters. *Desalination*, 275, **2011**, p. 74–81.
- [58] Luckham, P., Rossi, S.: The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 82, **1999**, p. 43–92.
- [59] Mustapha, S et al.: Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater. *Heliyon*, 5, **2019**, p. e02923.

- [60] Kul, A. et al.: adsorption of neutral red dye from aqueous solutions by natural adsorbent: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Ser. B Chem. Chem. Eng.*, 63, **2021**, p. 27–60.
- [61] Ighnih, H. et al.: Efficient removal of hazardous dye from aqueous solutions using magnetic kaolinite nanocomposite: Experimental and Monte Carlo simulation studies. *Inorg. Chem. Commun.*, 153, **2023**, p. 110886.
- [62] El-Habacha, M. et al.: An efficient and adsorption of methylene blue dye on a natural clay surface: modeling and equilibrium studies. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2023**, p. 1–15.
- [63] Loutfi, M. et al.: Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies. *Mater. Today Proc.*, 72, **2023**, p. 3638–3643.
- [64] Tran, H.N. et al.: Fast and efficient adsorption of methylene green 5 on activated carbon prepared from new chemical activation method. *J. Environ. Manage.*, 188, **2017**, p. 322–336.
- [65] Fernandes, J. et al.: Adsorption of Anionic Dye on the Acid-Functionalized Bentonite. *Materials*, 13, **2020**, p. 3600.
- [66] Bouchelkia, N. et al.: Removal of lead (II) from water using activated carbon developed from jujube stones, a low-cost sorbent. *Sep. Sci. Technol.*, 51 (10), **2016**, p. 1645–1653.
- [67] Tran, H. et al.: Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Res.*, 120, **2017**, p. 88–116.
- [68] Imessaoudene, A. et al.: Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Appl. Sci.*, 12 (15), **2022**, p. 7587.
- [69] Imessaoudene, A. et al.: Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Appl. Sci.*, 12 (15), **2022**, p. 7587.
- [70] Candamano, S. et al.: Batch and fixed bed adsorption of methylene blue onto foamed metakaolin-based geopolymer: A preliminary investigation. *Chem. Eng. Res. Des.*, 197, **2023**, p. 761–773.
- [71] Rida, K. et al.: Adsorption of methylene blue from aqueous solution by kaolin and zeolite. *Appl. Clay Sci.*, 83–84, **2013**, p. 99–105.
- [72] He, K. et al.: Enhanced removal performance for methylene blue by kaolin with graphene oxide modification. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 89, **2018**, p. 77–85.
- [73] Taşdelen, B. et al.: Preparation and characterization of chitosan/AMPS/kaolinite composite hydrogels for adsorption of methylene blue. *Polym. Bull.*, 79 (11), **2022**, p. 9643–9662.

- [74] Tran, H.N. et al.: Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar. *Waste Manag. Res. J. Sustain. Circ. Econ.*, 34 (2), **2016**, p. 129–138.
- [75] Zhang, H. et al.: Adsorption behavior of Th(IV) onto illite: Effect of contact time, pH value, ionic strength, humic acid and temperature. *Appl. Clay Sci.*, 127–128, **2016**, p. 35–43.
- [76] Cheikh, S. et al.: Adsorption behavior and mechanisms of the emerging antibiotic pollutant norfloxacin on eco-friendly and low-cost hydroxyapatite: Integrated experimental and response surface methodology optimized adsorption process. *J. Mol. Liq.*, **2023**, p. 123424.
- [77] Tahraoui, H. et al.: Predicting the concentration of sulfate using machine learning methods. *Earth Sci. Inform.*, 15 (2), **2022**, p. 1023–1044.
- [78] Bouchelkia, N. et al.: Jujube stones based highly efficient activated carbon for methylene blue adsorption: Kinetics and isotherms modeling, thermodynamics and mechanism study, optimization via response surface methodology and machine learning approaches. *Process Saf. Environ. Prot.*, 170, **2023**, p. 513–535.
- [79] Boudraa, R. et al.: Optical and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CuO supported on natural zeolite for removing Safranin-O dye from water and wastewater. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, 443, **2023**, p. 114845.
- [80] Karim, M.E. et al.: Physico-Chemical and Microbiological Analysis of Textile Dyeing Effluents. *IOSR J Env. Sci Toxicol Food Technol IOSR-JESTFT*, 9, **2015**, p. 2319–2399.
- [81] Bouchelkia, N. et al.: Study and Characterization of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Activated Carbons Prepared from Jujube Stones for the Treatment of Industrial Textile Effluents. *Processes*, 11 (9), **2023**, p. 2694.
- [82] Agarwal, S. et al.: Removal of COD and color from textile industrial wastewater using wheat straw activated carbon: an application of response surface and artificial neural network modeling. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 30 (14), **2023**, p. 41073–41094.
- [83] Hamri, N. et al.: Innovative surface modification of Kaolinite by direct grafting of an anionic surfactant to improve pollutant adsorption and effluent decontamination. *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2025**, p. 1–20.
- [84] Farch, S. et al.: Application of walnut shell biowaste as an inexpensive adsorbent for methylene blue dye: isotherms, kinetics, thermodynamics, and modeling. *Separations*, 10 (1), **2023**, p. 60.

# **Chapitre IV**

## **Kaolins DD3 et DD3–SDBS**

### **Caractérisation et Application à l'Adsorption du Colorant BM et à la Dépollution des Eaux Usées Textiles**

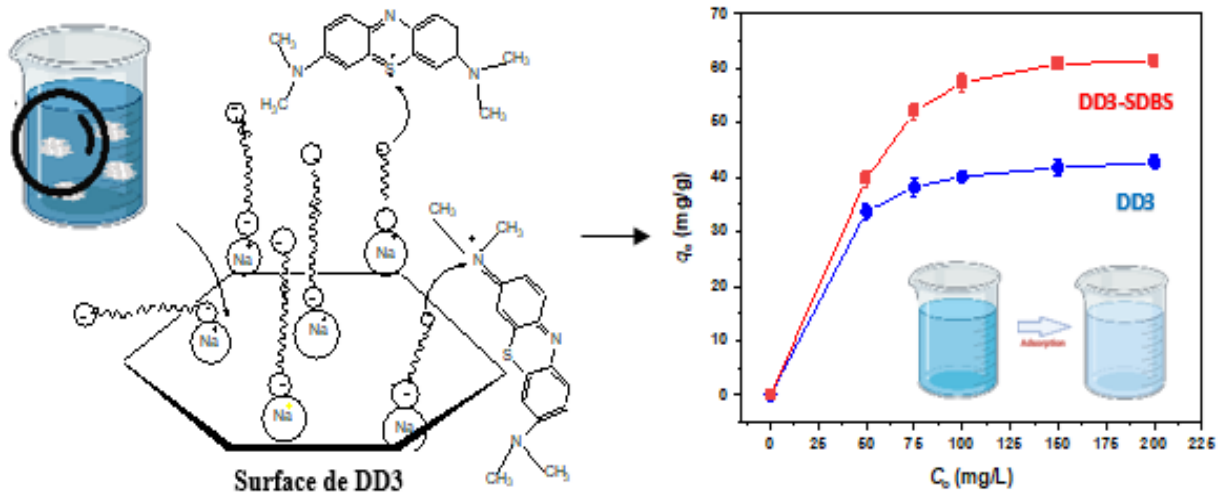
## **IV) Caractérisation des kaolins DD3 et DD3-SDBS, et adsorption du bleu de méthylène ainsi que de colorants industriels textiles**

### **IV-1) Introduction**

L'objectif de ce chapitre est d'examiner le potentiel du kaolin DD3, un matériau argileux abondamment disponible en Algérie, notamment dans la région de l'extrême Est, en tant qu'adsorbant pour l'élimination du colorant BM. Afin d'améliorer son efficacité, la kaolinite DD3 a été modifiée par greffage avec un tensioactif anionique, le dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS), conduisant à la synthèse d'un matériau composite, le DD3-SDBS. Une étude comparative a été menée entre le DD3 brut et le DD3-SDBS, incluant leur caractérisation physico-chimique ainsi que leurs performances en adsorption dans un système batch à partir d'une solution synthétique de colorant BM.

Par ailleurs, l'efficacité du matériau modifié a également été évaluée pour le traitement d'eaux usées industrielles réelles issues du secteur textile. Cette approche innovante s'inscrit dans une perspective de valorisation locale de ressources minérales et de développement de solutions durables pour la protection de l'environnement et de la santé humaine. L'adsorption appliquée aux eaux industrielles a constitué un axe central des travaux de notre équipe de recherche, notamment par l'utilisation du charbon actif comme matériau adsorbant [1]. En outre, plusieurs études ont montré que l'emploi de tensioactifs anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS) et le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) permettait d'améliorer significativement les performances d'adsorption des argiles modifiées, en particulier pour l'élimination de colorants organiques présents dans les effluents [2-5].

Cette partie est également illustrée par un schéma récapitulatif (figure IV-1) présentant les principales étapes de la démarche expérimentale. Ce résumé graphique met en évidence la variation de la couleur du bleu de méthylène avant et après adsorption sur les matériaux étudiés (DD3 et DD3-SDBS), ainsi que les quantités adsorbées par chacun de ces adsorbants à différentes concentrations de colorant.



**Figure IV-1** : Schéma récapitulatif du greffage du kaolin DD3 par le surfactant SDBS et de l'adsorption du bleu de méthylène (BM).

## IV-2) Caractérisation des matériaux kaoliniques DD3 et DD3-SDBS

Après la préparation des adsorbants, l'étude s'oriente vers leur caractérisation physico-chimique. Les analyses comprennent notamment la détermination du pH au point de charge nulle (pHPZC) et de la capacité d'échange cationique (CEC). Afin de comparer de manière approfondie les propriétés du kaolin brut DD3 et de la celui modifié DD3-SDBS, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées : la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse de la surface spécifique par adsorption d'azote selon la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), ainsi que la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB/EDX).

### IV-2-1) Propriétés physico-chimiques des adsorbants DD3 et DD3-SDBS

#### IV-2-1-1) Capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique (CEC) désigne le degré auquel un minéral argileux peut adsorber et échanger des cations. Ce paramètre est essentiel pour évaluer la capacité d'un minéral argileux à adsorber des cations, tels que ceux présents dans des colorants organiques. Plusieurs études ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène sur des argiles est principalement régie par un mécanisme d'échange d'ions [6].

Les résultats de la capacité d'échange cationique (CEC) des adsorbants étudiés, calculés à l'aide de l'équation (II-3), sont présentés dans le tableau IV-1.

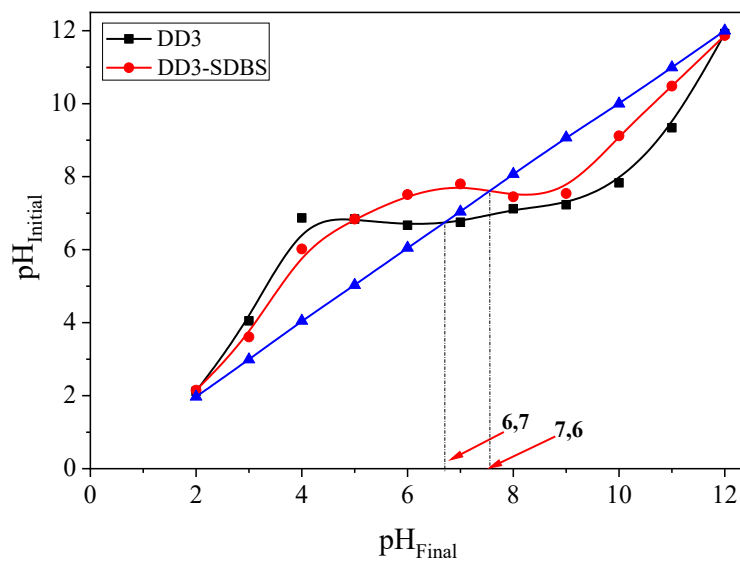
Tableau IV-1 : Caractéristiques des adsorbants DD3 et DD3-SDBS.

Caractéristiques	Unité	DD3	DD3-SDBS
CEC	meq/100 g	14,36	20,01
pH <sub>PZC</sub>	—	6,70	7,6

Les résultats du tableau IV-1 montrent que la capacité d'échange cationique (CEC) augmente après le greffage du tensioactif SDBS, passant de 14,36 à 20,01 méq/100 g de kaolin. Cette augmentation est due au remplacement d'un plus grand nombre de cations par des ions Na<sup>+</sup> lors de l'ajout de Co<sup>2+</sup>. Les cations échangeables internes (Na<sup>+</sup>) ont été éliminés par contact avec une solution de chlorure de cobalt (0,05 N). Dans cette étude, il a été observé qu'une augmentation de la CEC correspond à une augmentation de la quantité adsorbée. Il est ainsi évident que l'évolution de la CEC suit une tendance similaire à celle de la capacité d'adsorption. Ce résultat confirme que plus la CEC de l'argile est élevée, plus sa capacité d'adsorption du bleu de méthylène est importante [6].

#### IV-2-1-2) Détermination du pH au point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>)

La figure IV-2 présente les courbes du pH initial en fonction du pH final pour les adsorbants étudiés. Les valeurs du pH au point de charge nulle (pH<sub>pzc</sub>) sont respectivement de 6,7 pour le DD3 brut et de 7,6 pour le DD3-SDBS (voir tableau IV-1).

Figure IV-2 : pH au point de charge nulle (pH<sub>PZC</sub>) des adsorbants DD3 et DD3-SDBS.

Les résultats montrent que le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du DD3-SDBS est légèrement supérieur à celui du DD3. Étant donné que les surfaces du DD3 et du DD3-SDBS sont neutres à leur  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  respectif, les expériences ont pu être menées à pH non ajusté. Toutefois, les molécules cationiques sont généralement mieux adsorbées à des pH supérieurs au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , car, comme l'indique la figure IV-3, la surface des adsorbants devient alors chargée négativement. Inversement, lorsque le pH est inférieur au  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface porte une charge positive, ce qui favorise l'adsorption des anions [7, 8].

#### IV-2-2) Structure cristalline des adsorbants DD3 et DD3-SDBS

Dans cette étude, l'adsorbant DD3-SDBS est comparé à la kaolinite brute DD3 afin d'évaluer les modifications structurales induites par le greffage de SDBS. L'analyse de la structure cristalline a été réalisée à partir des spectres de diffraction des rayons X (DRX), traités à l'aide du logiciel X'Pert HighScore, associé à une base de données normalisée (fiches A.S.T.M). Le module Search a permis d'identifier les différentes phases minéralogiques présentes dans les échantillons analysés.

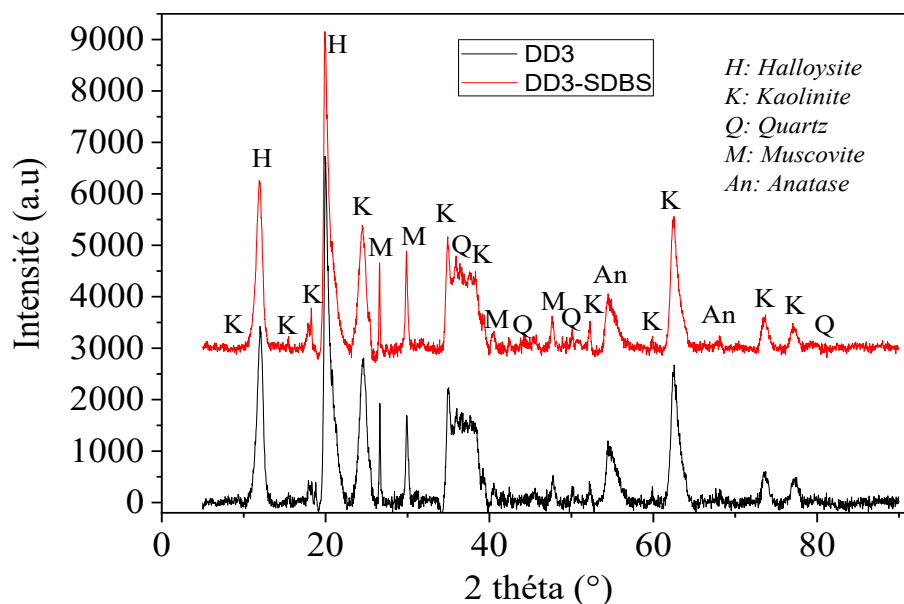


Figure IV-3 : DRX des adsorbants DD3 et DD3-SDBS.

D'après le spectre de DRX présenté à la figure IV-3, les phases minérales identifiées sont la kaolinite (K), cristallisée selon un système monoclinique, l'halloysite (H) en système orthorhombique, le quartz (Q) en système hexagonal, la muscovite (M) en système monoclinique, ainsi que l'anatase ( $\text{TiO}_2$ ), cristallisée selon un système tétragonal. Il est

important de souligner que les phases majoritaires sont la kaolinite et le quartz. Les pics d'intensité élevée caractéristiques de la kaolinite apparaissent notamment aux angles  $2\theta = 24,64^\circ$  et  $62,6^\circ$ . La présence de ces phases confirme la nature aluminosilicatée des argiles étudiées.

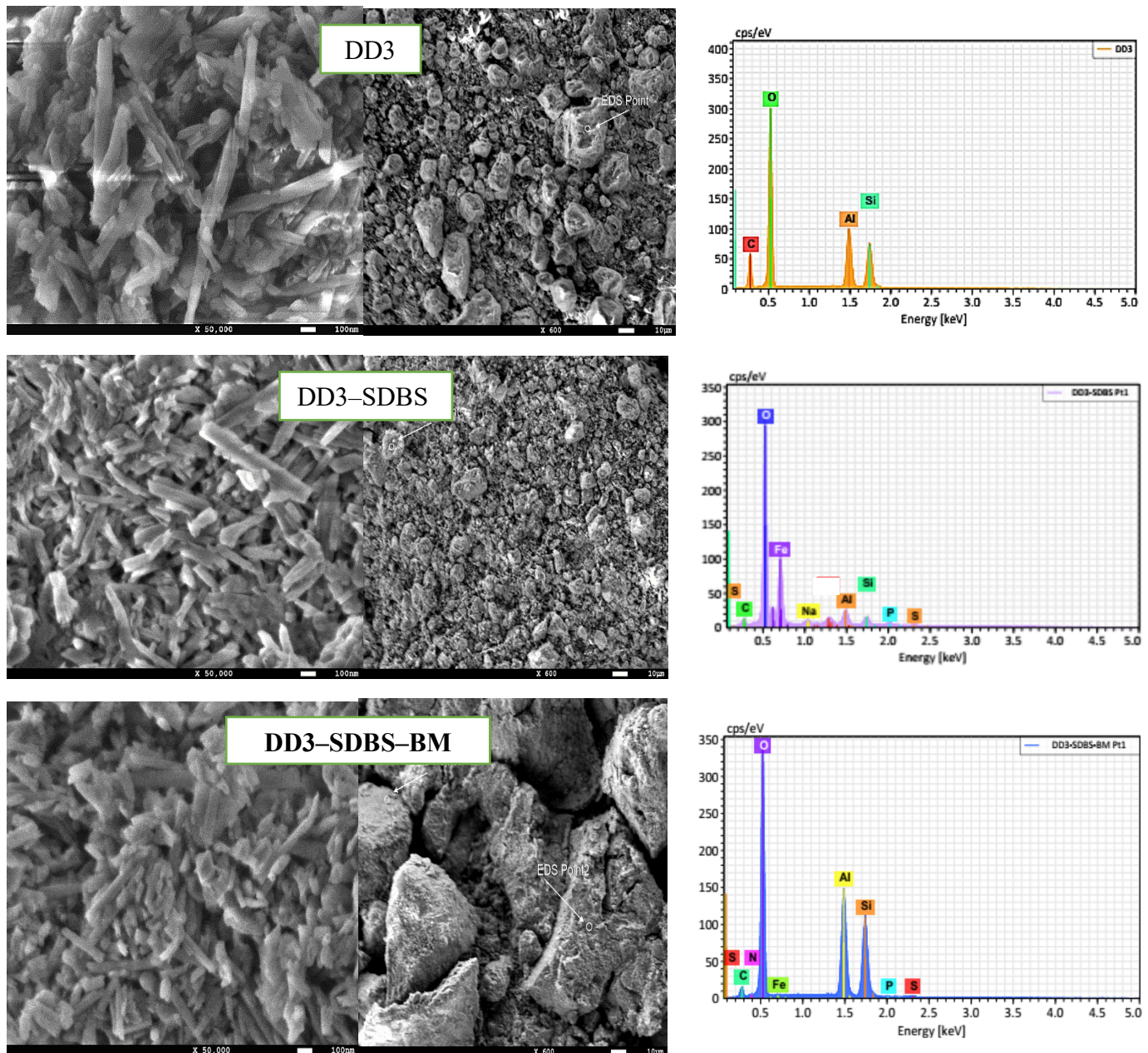
Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) obtenus pour le kaolin modifié par échange sodique (DD3–Na<sup>+</sup>), puis greffé avec le tensioactif SDBS (DD3–SDBS), ne révèlent pas de modification significative de l'espacement interfoliaire (voir spectre de la figure IV-3). Cette observation suggère que les traitements de sodification et de greffage n'altèrent pas la structure cristalline du kaolin. Le greffage du SDBS à la surface de la kaolinite repose principalement sur des interactions électrostatiques, ioniques ou éventuellement covalentes, selon la nature des groupes fonctionnels du tensioactif et les charges présentes à la surface de l'argile. La présence de groupes hydroxyles libres ou de sites silanols à la surface de la kaolinite joue un rôle déterminant pour permettre la fixation du SDBS. Par ailleurs, la sodification consistant à substituer les cations échangeables par des ions Na<sup>+</sup> (via une solution de NaCl) facilite le greffage ultérieur en augmentant la mobilité ionique et la disponibilité des sites d'échange. Ainsi, malgré ces modifications chimiques de surface, l'espacement entre les feuillets cristallins reste globalement inchangé, comme en témoignent les résultats DRX.

### **IV-2-3) Morphologie de surface et la composition élémentaire des adsorbants DD3 et DD3-SDBS**

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer en détail la morphologie de surface des matériaux, grâce à un faisceau d'électrons focalisé qui balaie leur surface. Cette technique offre des informations précieuses sur la texture, la porosité et les modifications superficielles induites par les traitements appliqués. Les résultats combinés MEB/EDX, qui fournissent à la fois des images de surface et la composition élémentaire des adsorbants étudiés, sont présentés dans la figure IV-4.

La comparaison des images MEB du DD3 et du DD3–SDBS révèle des différences morphologiques notables. Comme l'illustre la figure IV-4, la surface du DD3–SDBS présente une distribution irrégulière de pores de tailles variées, rendant sa texture plus rugueuse et désordonnée. Cette modification indique que le greffage du SDBS sur le DD3 en phase solide a été réussi. Des travaux antérieurs [9] ont montré que ce type de greffage entraîne une augmentation de la taille des feuillets, une augmentation de la surface active, la fragmentation de

structures plus fines, ainsi qu'une amélioration du rapport longueur/épaisseur. Il en résulte une surface poreuse irrégulière et une structure faiblement réticulée.



**Figure IV-4 :** Images MEB des adsorbants DD3 et DD3-SDBS avant et après adsorption du bleu de méthylène (BM) ( $C_0 = 250$  mg/L, pH non ajusté, dose = 1 g/L,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , temps de contact = 60 min) ; analyses EDX de DD3, DD3-SDBS et DD3-SDBS et DD3-SDBS-BM.

Par ailleurs, les images MEB du matériau DD3-SDBS, observé avant et après l'adsorption du bleu de méthylène (BM), révèlent des modifications morphologiques notables. Avant adsorption, les micrographies à un grossissement de 100 nm mettent en évidence des

structures ouvertes en forme de feuillets à la surface du matériau. Après adsorption, ces structures apparaissent visiblement comblées, ce qui suggère fixation des molécules de BM dans les pores ou à la surface active du matériau. Ce changement morphologique constitue une preuve visuelle de l'efficacité du processus d'adsorption mis en œuvre dans cette étude.

De plus, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDX) a été employée pour déterminer la composition élémentaire des adsorbants DD3 et DD3-SDBS, avant et après l'adsorption du bleu de méthylène (BM). Les spectres EDX ont mis en évidence la présence des éléments Al, Si et O, en cohérence avec les résultats de diffraction des rayons X (DRX), confirmant la présence de kaolinite et de quartz alpha ( $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>) sans impuretés détectées. La présence du carbone (C) dans le spectre de DD3-SDBS témoigne de la modification réussie de la kaolinite par le SDBS, comme le confirment également les données FTIR [10]. Après adsorption, l'apparition d'un signal associé à l'azote (N) indique clairement l'adsorption du BM sur la surface de l'adsorbant [3].

#### IV-2-4) Propriétés texturales des adsorbants DD3 et DD3-SDBS

La méthode BET permet d'analyser la surface spécifique des échantillons en étudiant l'adsorption physique de molécules de gaz à la surface d'un solide. La figure IV-5 présente les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote obtenus pour les matériaux DD3 et DD3-SDBS à la température de l'azote liquide.

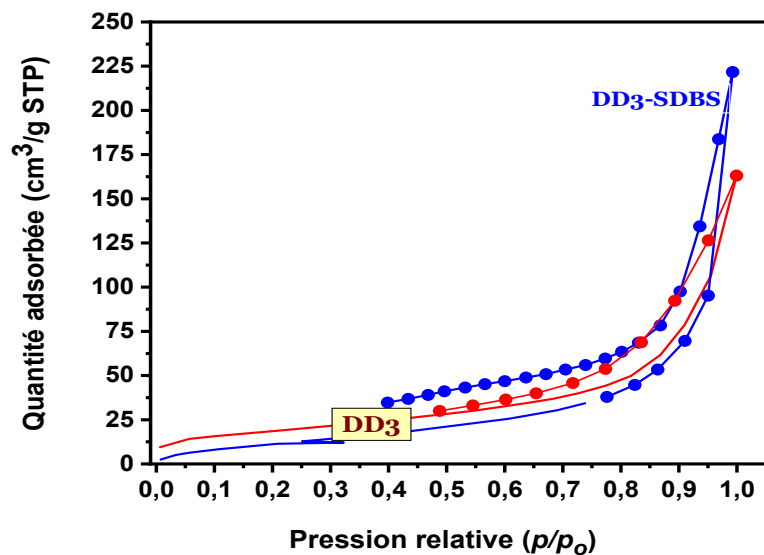


Figure IV-5 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K des adsorbants DD3 et DD3-SDBS.

Les deux adsorbants affichent des isothermes de type IV accompagnés d'une boucle d'hystérésis, conformément à la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) [11, 12]. Ce comportement est caractéristique de matériaux mésoporeux, confirmant la présence de porosité dans les échantillons analysés. Selon la classification de l'IUPAC, les pores sont répartis en trois catégories : (1) micropores (diamètre < 2 nm), (2) mésopores (2–50 nm) et (3) macropores (> 50 nm) [13].

La nature mésoporeuse des matériaux DD3 et DD3–SDBS peut être déduite de l'analyse de la taille des pores. Les résultats présentés dans le tableau IV-2 montrent que les kaolinites DD3 et DD3–SDBS possèdent des tailles de pores respectives de 14,94 nm et 29,66 nm, ce qui les classe dans la catégorie des mésopores selon la classification de l'IUPAC. Cette observation est cohérente avec la présence de boucles d'hystérésis de type H3 dans les isothermes d'adsorption, caractéristiques des matériaux mésoporeux. Par ailleurs, la surface spécifique BET des échantillons est de 67,6 m<sup>2</sup>/g pour le DD3 et de 46,25 m<sup>2</sup>/g pour le DD3–SDBS. Les volumes totaux des pores sont de 0,252 cm<sup>3</sup>/g et 0,343 cm<sup>3</sup>/g respectivement, avec des diamètres moyens de pores de 14,94 nm pour le DD3 et de 29,66 nm pour le DD3–SDBS (voir tableau IV-2).

Ces résultats indiquent que le traitement du kaolin DD3 par le SDBS entraîne une diminution de la surface spécifique, tout en augmentant à la fois le volume poreux total et le diamètre moyen des pores. Cette évolution peut être attribuée à l'effet du greffage du surfactant, qui modifie la structure de la surface en comblant partiellement les micropores tout en favorisant la formation de mésopores plus larges, contribuant ainsi à une porosité plus développée mais moins spécifique.

**Tableau IV-2 :** Paramètres texturaux des adsorbants DD3 et DD3–SDBS déterminés par la méthode BET.

	Unité	DD3	DD3–SDBS
$S_{\text{BET}}$	m <sup>2</sup> /g	67,60	46,25
$V_{\text{Total}}$	cm <sup>3</sup> /g	0,252	0,343
$D_p$	nm	14,936	29,66

**Note :**  $S_{\text{BET}}$  (Surface spécifique) ;  $V_{\text{Total}}$  (Volume total des pores) ;  $D_p$  (Diamètre des pores).

Malgré la diminution de la surface spécifique après modification, l'objectif du greffage du SDBS n'est pas d'augmenter cette surface, mais de renforcer la capacité d'adsorption du DD3-SDBS envers le bleu de méthylène (BM). Cette amélioration est liée à l'introduction de groupements anioniques à la surface du matériau, qui favorisent les interactions électrostatiques avec le BM. La baisse de la surface spécifique peut s'expliquer par une couverture partielle de la surface externe et des entrées de pores par les molécules de SDBS. En conséquence, on observe une augmentation de la taille moyenne des pores et une légère réduction du volume poreux total. Ces résultats suggèrent que le SDBS se fixe principalement sur les surfaces externes et autour des ouvertures des mésopores, ce qui peut conduire à un encombrement localisé et à un blocage partiel des pores fins [3, 4, 10, 14].

#### IV-2-4) Groupes fonctionnels des surfaces des adsorbants DD3 et DD3-SDBS

Dans le but d'identifier les liaisons chimiques et les vibrations caractéristiques associées aux groupements hydroxyles structuraux, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour caractériser les adsorbants étudiés. La figure IV-6 présente les spectres FTIR obtenus avant et après adsorption pour trois échantillons distincts : DD3, SDBS et DD3-SDBS. Ces spectres, enregistrés dans la plage de 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sont désignés par les séries (a-b-c) pour les spectres avant adsorption et (c-d-e) pour ceux après adsorption, correspondant respectivement aux échantillons DD3-SDBS, DD3-SDBS-BM et DD3-SDBS-(E-U-V-B).

Le spectre IR du kaolin brut DD3 (spectre a) présente des bandes caractéristiques attribuées aux liaisons de type aluminosilicate, notamment Si-O-Al, Al-OH-Al et Si-O-Si, situées dans la plage de 500 à 1300  $\text{cm}^{-1}$ . En plus de ces bandes, le spectre révèle trois autres régions d'absorption : entre 1600 et 2400  $\text{cm}^{-1}$ , de 2500 à 3000  $\text{cm}^{-1}$ , et de 3000 à 3900  $\text{cm}^{-1}$ . La première région correspond aux vibrations de flexion des molécules d'eau physiquement adsorbées à la surface de la kaolinite. La seconde plage est généralement associée à la présence de calcite, ce qui suggère une contribution de l'halloysite provenant du site de Djebel Debbagh. La dernière région, large et intense, reflète les vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (OH) liés à l'eau de coordination présente dans la structure cristalline de la kaolinite, avec un pic marqué autour de 3665  $\text{cm}^{-1}$  [15], comme l'ont montré nos travaux antérieurs portant sur le traitement acide du kaolin.

Le spectre du SDBS (spectre b) présente une bande d'absorption située entre  $1124\text{ cm}^{-1}$  et  $1180\text{ cm}^{-1}$ , attribuée à la vibration de valence du groupe  $\text{SO}_3^-$ . Dans la plage de  $1462$  à  $1601\text{ cm}^{-1}$ , une bande d'absorption correspond à la vibration de valence du groupe (C=C) dans les anneaux aromatiques. Par ailleurs, la bande à  $1462\text{ cm}^{-1}$  est liée à la vibration de valence du groupe (C-H) de  $\text{CH}_2$  dans les anneaux aromatiques. Les pics observés à  $2923\text{ cm}^{-1}$  et  $2854\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des vibrations de valence des groupes aliphatiques (C-H) [16–18].

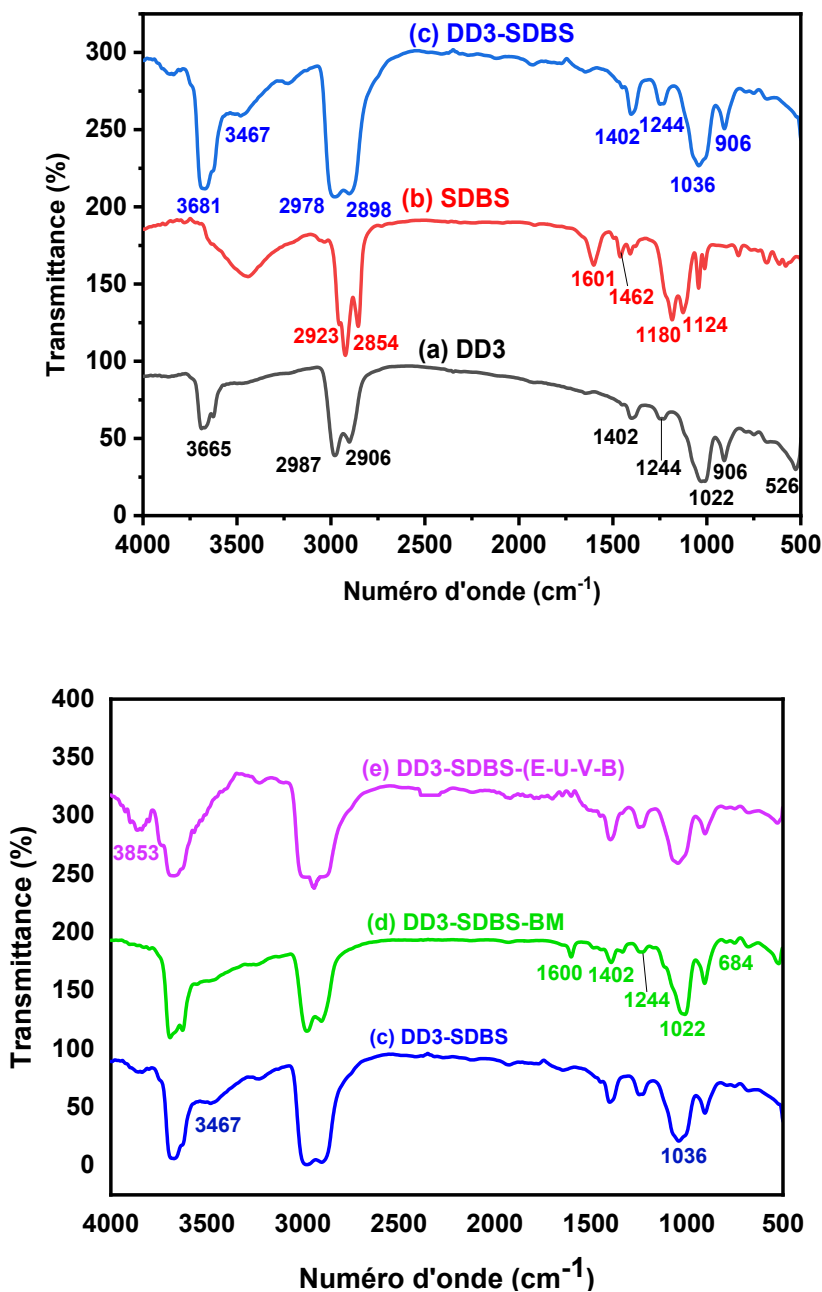


Figure IV-6 : Spectre FTIR de (a) DD3, (b) SDBS, (c) DD3-SDBS, (d) SDBS-DD3-BM et (e) DD3-SDBS-(E-U-V-B).

Le spectre de DD3–SDBS (spectre c) montre, pour la kaolinite modifiée, des bandes similaires à celles observées dans le spectre du SDBS pur. Cependant, les bandes associées aux groupes  $\text{SO}_3^-$  ont subi un déplacement par rapport à leurs positions dans le spectre FTIR du SDBS pur (spectre b). Ce changement indique une interaction entre les groupes  $\text{SO}_3^-$  du SDBS et les cations  $\text{Na}^+$  présents dans la kaolinite sodifiée DD3– $\text{Na}^+$ , entraînant la formation du DD3–SDBS [16]. Le pic distinctif à  $1036 \text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de la kaolinite modifiée DD3–SDBS est attribué à l'étirement Si–O–C, comme l'ont rapporté certains auteurs [19]. Ces résultats suggèrent une incorporation significative des molécules de SDBS à la surface de la kaolinite DD3.

Après l'adsorption du BM, dans le spectre DD3–SDBS–BM (spectre d), une faible plage d'intensité apparaît entre  $1400$  et  $1022 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant à la vibration d'élongation aliphatique (C–N). L'intensité de ces pics diminue ensuite, ce qui reflète l'interaction du BM avec le matériau. Le groupe autour de  $1600 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la fonctionnalité C=C dans le cycle aromatique, tandis que le pic à  $684 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration (C–S) [16, 17]. L'émergence de nouvelles bandes dans les spectres FTIR de DD3–SDBS et DD3–SDBS–BM indique clairement l'adsorption du BM sur nos matériaux. De même, pour les spectres d'adsorption des eaux usées BM sur DD3–SDBS–(E-U-V-B) (spectre e), plusieurs nouvelles bandes sont apparues, montrant l'adsorption de différentes molécules présentes dans l'effluent.

### **IV-3) Application des adsorbants DD3 et DD3–SDBS à l'adsorption du colorant BM**

Notre étude examine en détail l'influence de divers paramètres expérimentaux sur le processus d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM), tels que la concentration initiale du colorant, le temps de contact, le pH de la solution, la force ionique, la dose d'adsorbant et la température. L'objectif est d'évaluer le comportement adsorptif du matériau en testant l'adéquation de différents modèles isothermes. Nous cherchons également à identifier l'équation isotherme la plus représentative, à analyser les performances des modèles cinétiques et à mener une étude thermodynamique complète. Dans la suite de cette partie, nous avons comparé la capacité d'adsorption du colorant BM entre le matériau modifié DD3–SDBS et le DD3 brut.

### **IV-3-1) Effet de divers paramètres opératoires sur l'adsorption du colorant BM par les adsorbants DD3 et DD3-SDBS**

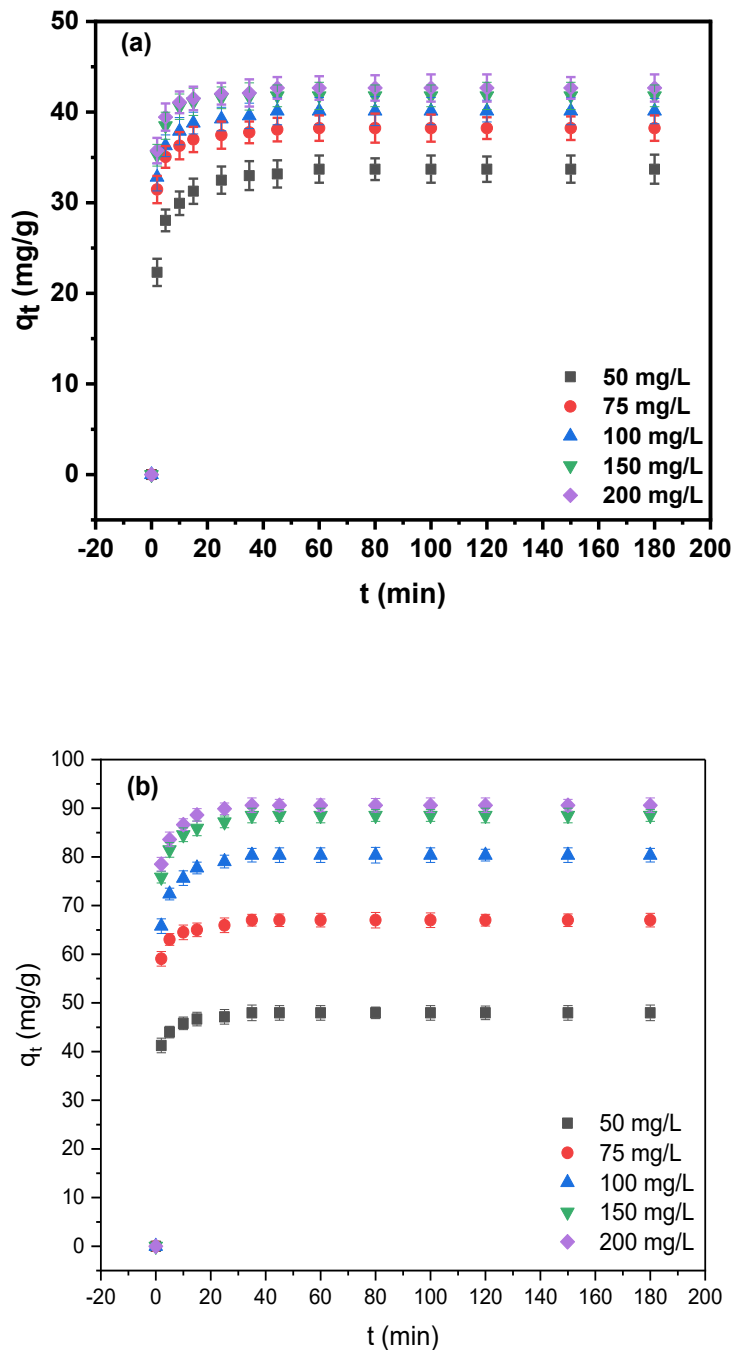
L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été examinée, notamment le temps de contact, la concentration initiale en colorant, la dose d'adsorbant, le pH de la solution, la force ionique et la température.

#### **IV-3-1-1) Effet du temps de contact et de la concentration initiale du colorant BM**

L'objectif principal de cette étude est de déterminer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations initiales de BM. La Figure IV-7 illustre l'évolution de la capacité d'adsorption du BM en fonction du temps pour les deux adsorbants : DD3 (Figure IV-7a) et DD3-SDBS (Figure IV-7b).

De manière générale, l'adsorption est rapide au début, en raison de la disponibilité de nombreux sites actifs, puis elle ralentit progressivement jusqu'à atteindre un plateau indiquant l'équilibre [14]. Pour DD3-SDBS, une forte adsorption est observée dès les 10 premières minutes, ce qui reflète à la fois la présence de nombreux sites vacants à la surface modifiée et un gradient de concentration important entre la solution et l'adsorbant [10, 17]. Une fois l'équilibre atteint, ce gradient diminue, limitant le transfert de masse des molécules de BM vers la surface [10].

Par ailleurs, la concentration initiale de BM ( $C_0$ ) influence nettement la capacité d'adsorption. Une augmentation de  $C_0$  (de 50 à 200 mg/L) entraîne une hausse de la quantité adsorbée, passant de 33,7 à 42,7 mg/g pour DD3, et de 47,96 à 90,61 mg/g pour DD3-SDBS.



**Figure IV-7 :** Effet du temps de contact et de la concentration initiale en BM sur la capacité d'adsorption de (a) DD3 et (b) DD3-SDBS ( $m/V = 1$  g/L,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  et pH non ajusté).

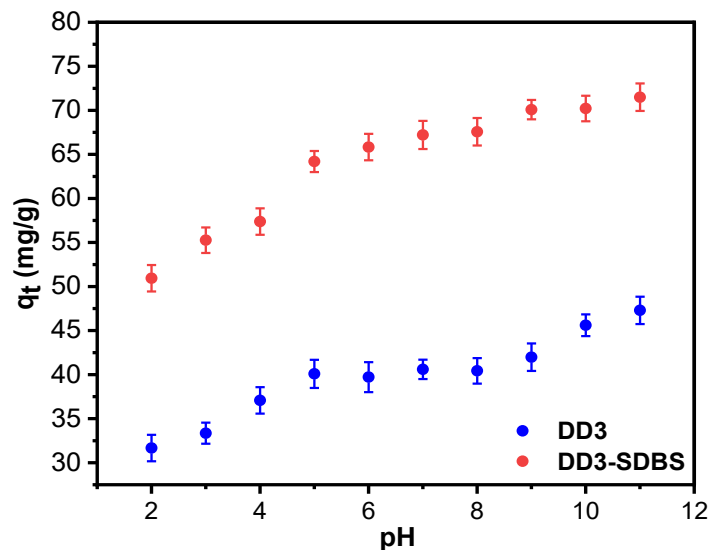
De plus, la capacité d'adsorption du BM sur DD3-SDBS est nettement supérieure à celle observée pour DD3, ce qui indique une forte affinité du colorant pour le matériau modifié. Cette affinité renforcée s'explique par la nature cationique du BM, qui interagit favorablement avec les groupes sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) présents sur la surface de DD3-SDBS.

Toutefois, il convient de souligner que le matériau DD3 non modifié présente lui aussi une capacité d'adsorption notable vis-à-vis du BM, probablement en raison de l'affinité naturelle des argiles pour les colorants cationiques, favorisant les interactions électrostatiques [20, 21].

À la lumière de ces résultats, les temps d'équilibre retenus pour la suite de l'étude ont été fixés à 60 minutes pour DD3 et à 35 minutes pour DD3-SDBS.

#### IV-3-1-2) Effet du pH initial de la solution

Le pH initial de la solution de colorant joue un rôle essentiel dans le contrôle du processus d'adsorption, notamment en influençant la capacité d'adsorption. Le pH détermine non seulement les équilibres de charges entre l'adsorbant et l'adsorbé, mais affecte également le degré d'ionisation dans la solution et la dissociation des groupes fonctionnels [9, 10, 22]. Dans cette expérience, la concentration initiale du BM et la masse d'adsorbant ont été respectivement fixées à 75 mg/L et 1 g/L. La figure IV-8 montre l'évolution de la capacité d'adsorption de BM à différentes valeurs du pH.



**Figure IV-8 :** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du BM par les adsorbants DD3 et DD3-SDBS ( $C_{BM} = 75$  mg/L,  $m/V = 1$  g/L et  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ).

Les résultats de la figure IV-8 révèlent une corrélation positive entre l'augmentation du pH de la solution et l'amélioration de la capacité d'adsorption du BM. Après modification par le SDBS, la surface de l'adsorbant devient plus négativement chargée, avec un point de

charge nulle (pHpzc) situé à 7,6. La capacité maximale d'adsorption est atteinte à pH 11, lorsque la surface est fortement négative. En dessous de ce pH<sub>pzc</sub>, la surface présente une charge positive. À mesure que le pH augmente, la densité de charge positive diminue, ce qui favorise la déprotonation des groupes fonctionnels à la surface du DD3-SDBS, entraînant une augmentation du nombre de sites négatifs disponibles pour interagir avec les molécules cationiques de BM [9].

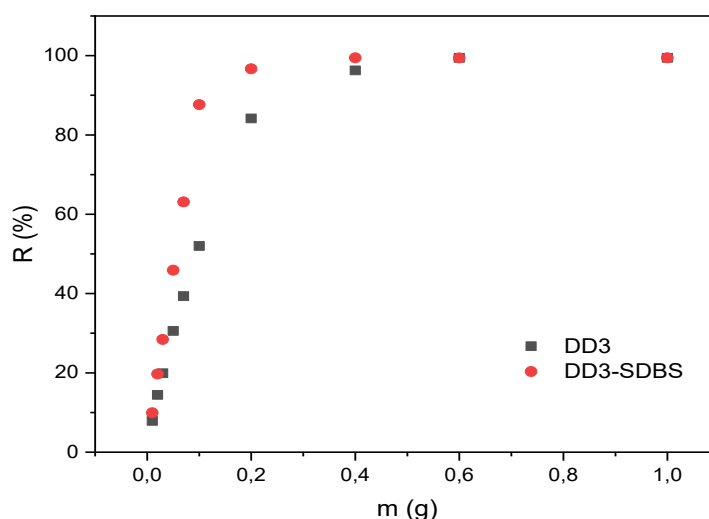
L'attraction électrostatique entre les groupements sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) du SDBS greffé sur DD3 et les cations du colorant BM s'en trouve renforcée, comme le suggèrent certains auteurs [3]. Cette forte interaction est particulièrement marquée en milieu basique, où la charge de surface est nettement négative, favorisant l'adsorption via des forces électrostatiques. Par ailleurs, la partie organique du bleu de méthylène interagit efficacement avec l'adsorbant modifié, notamment par des liaisons hydrogène et des interactions de Van der Waals avec les groupes polaires de surface du SDBS [4].

En milieu acide (pH faible), le BM produit majoritairement des cations ( $\text{C}^+$ ), tandis que la surface de l'adsorbant devient progressivement plus protonée, ce qui accroît la répulsion électrostatique entre les charges positives et limite l'adsorption. De plus, un excès d'ions  $\text{H}^+$  entre en compétition avec les molécules de  $\text{BM}^+$  pour les sites actifs de sorption. Cette double action compétition ionique et répulsion réduit considérablement l'adsorption du BM, comme l'ont confirmé plusieurs études antérieures [4, 9, 10, 23, 24].

Compte tenu de l'utilisation supplémentaire de produits chimiques pour l'ajustement du pH et de leur impact environnemental, la suite de nos travaux a été menée en conservant le pH naturel de la solution de colorant ( $\sim 7,0$ ). Par ailleurs, la solution au pH optimal (pH = 11) a été utilisée pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption.

#### **IV-3-1-3) Effet de la masse des adsorbants**

La figure IV-9 illustre l'influence de la quantité d'adsorbant (DD3 et DD3-SDBS) sur le taux d'élimination du colorant BM.

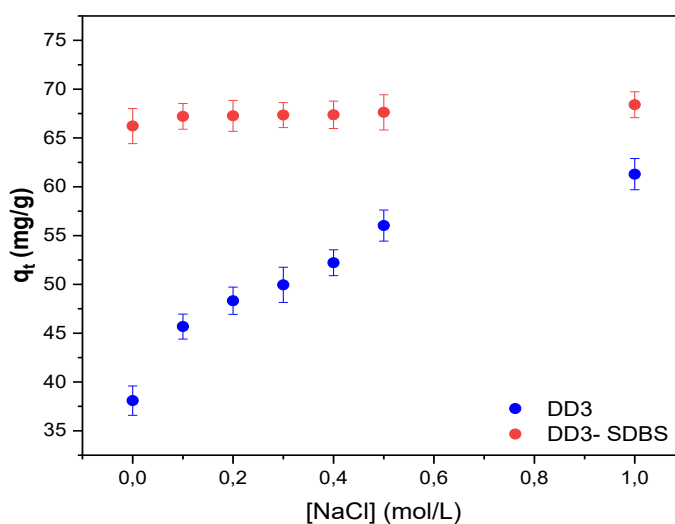


**Figure IV-9 :** Effet de la masse des adsorbants DD3 et DD3– SDBS sur l’adsorption du BM ( $C_{BM}= 75 \text{ mg/L}$ ,  $25 \pm 3^\circ\text{C}$  et pH non ajusté).

Les résultats de la figure IV-9 montrent qu’en augmentant la masse d’adsorbant de 0,01 g à 1 g, on observe une nette croissance initiale du taux d’élimination pour les deux matériaux. Cette augmentation tend à se stabiliser à mesure que la masse approche 1 g, adoptant un comportement quasi-linéaire. Cette évolution reflète la variation de la capacité d’adsorption en fonction de la masse d’adsorbant utilisée. Plus précisément, le taux d’élimination du colorant BM passe de 7,89 % à 99,45 % pour DD3, et de 9,92 % à 99,43 % pour DD3–SDBS. L’amélioration du rendement à faible masse d’adsorbant est principalement due à la disponibilité croissante des sites actifs à la surface des matériaux. Cependant, à des doses plus élevées, l’agrégation possible des particules d’adsorbant peut réduire la surface active disponible, limitant ainsi l’adsorption par unité de masse. En revanche, l’efficacité globale d’élimination continue d’augmenter avec la masse, en raison du plus grand nombre total de sites de fixation accessibles [3, 16].

#### IV-3-1-4) Effet de la force ionique

La force ionique joue un rôle important dans le processus d’adsorption. Dans cette étude, son effet a été évalué à l’aide de solutions de NaCl de différentes concentrations, conformément aux approches courantes dans la littérature [25]. Bien que l’influence des ions  $\text{Na}^+$  sur l’adsorption du bleu de méthylène (BM) par le DD3 ait déjà été examinée (voir chapitre III), cette section élargit l’étude à l’adsorbant modifié DD3–SDBS. Les résultats comparatifs sont présentés dans la figure IV-10.



**Figure IV-10 :** Effet de la force ionique (NaCl) sur l'adsorption du BM par les adsorbants DD3 et DD3-SDBS ( $C_{BM} = 75 \text{ mg/L}$ ,  $m/V = 1 \text{ g/L}$ ,  $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).

Les résultats de la figure IV-10 montrent que l'adsorbant DD3 présente une variation substantielle de la capacité de sorption (forte influence), tandis que le DD3-SDBS affiche une capacité de sorption presque constante (faible influence) avec l'augmentation de la force ionique de la solution, de 0 à 1 mol/L de NaCl. Les valeurs de  $q_e$  (mg/g) passent de 38,1 mg/g à 61,9 mg/g pour le DD3, et de 66,22 mg/g à 68,4 mg/g pour le DD3-SDBS. Pour le matériau modifié DD3-SDBS, l'augmentation de la force ionique exerce peu d'effet sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène. Cette stabilité est attribuée à la couche organique riche en groupes sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) et en chaînes hydrophobes apportée par le SDBS, qui permet une adsorption efficace par des interactions électrostatiques et hydrophobes, indépendamment de la concentration en électrolyte [26].

La capacité de sorption constamment élevée de la kaolinite modifiée DD3-SDBS, indépendamment de la force ionique de la solution, constitue un avantage significatif pour son application en traitement des eaux [27]. Cette stabilité suggère que la surface modifiée par le SDBS offre des sites d'adsorption hautement efficaces, moins sensibles aux perturbations induites par les ions en solution. Par ailleurs, plusieurs études ont montré que l'ajout de sels inorganiques, tels que le NaCl, accroît la force ionique du milieu, ce qui peut affecter le comportement d'adsorption des colorants dans les systèmes aqueux [23, 28]. Le NaCl, en particulier, favoriserait la dissociation des molécules de colorant, générant ainsi davantage d'ions libres susceptibles d'interagir électrostatiquement avec les surfaces chargées opposées

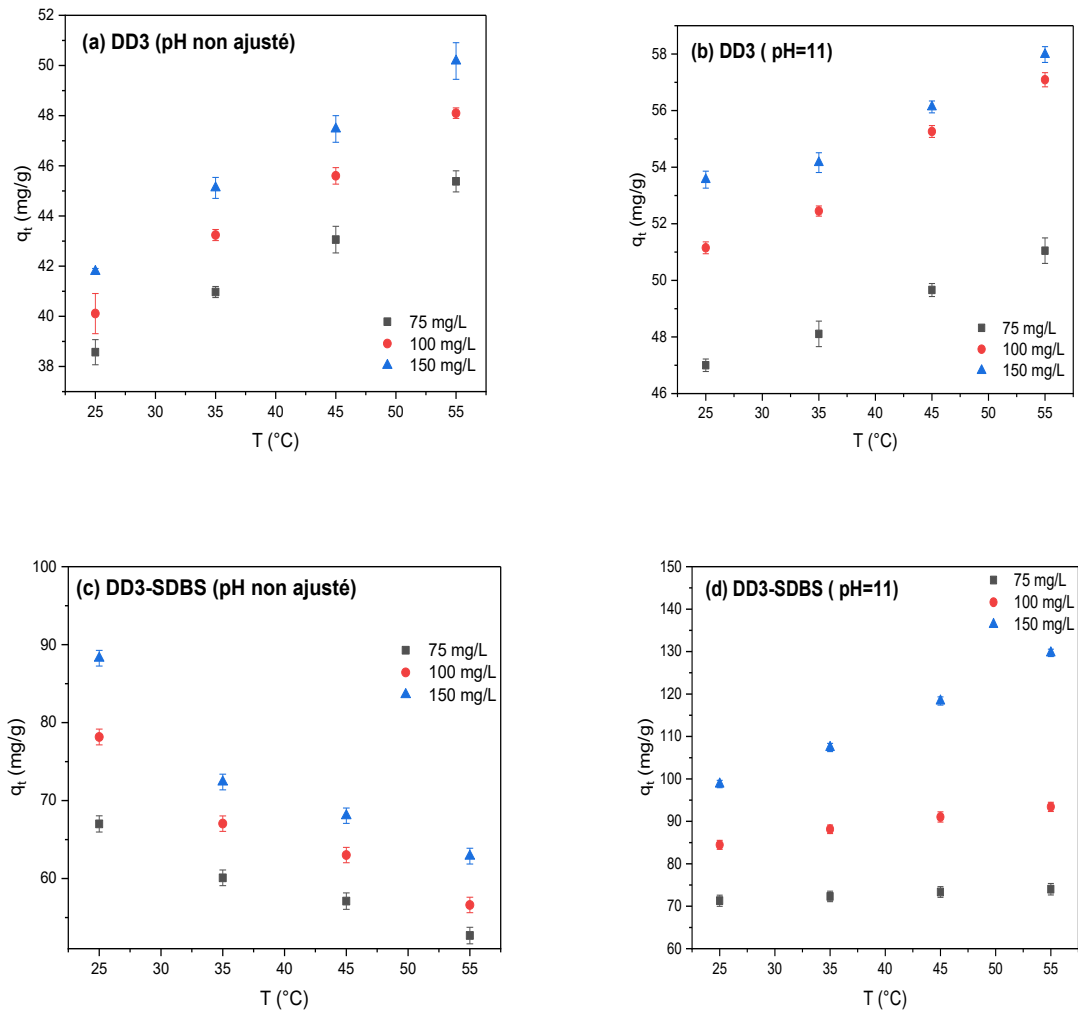
[28]. Cette interaction conduit généralement à une augmentation de la quantité de colorant adsorbée. Toutefois, dans le cas du DD3–SDBS, l’adsorption reste élevée et peu affectée par ces changements, ce qui confirme l’efficacité de cet adsorbant face aux variations de composition électrolytique [3, 27].

#### **IV-3-1-5) Effet de la température**

La figure IV-11 illustre l’influence de la température sur la capacité d’adsorption de deux matériaux DD3 et DD3-SDBS à pH 7 et pH 11 évaluée à différentes températures allant de 25 à 55 °C (soit de 298 à 328 K) pour interpréter la nature du processus d’adsorption de colorant BM et une étude thermodynamique a été menée afin d’examiner le phénomène d’adsorption du colorant BM sur ces adsorbants.

Les résultats montrent une tendance générale à l’augmentation de la capacité d’adsorption du BM sur les adsorbants DD3 et DD3–SDBS avec l’élévation de la température, indiquant un processus d’adsorption globalement endothermique [29]. Cette augmentation peut être attribuée à une meilleure diffusion des molécules de colorant BM vers les sites actifs, ainsi que par une mobilité moléculaire renforcée à température élevée, ce qui renforce les interactions avec la surface de l’adsorbant [30–35].

Cependant, une exception est observée pour le matériau DD3–SDBS à pH non ajusté, où la capacité d’adsorption diminue avec la température. Cette tendance inverse pourrait s’expliquer par une compétition accrue avec les ions  $H^+$ . En effet, à pH neutre, la surface de l’adsorbant peut rester partiellement protonée. Une élévation de la température pourrait alors intensifier cette compétition entre les ions  $H^+$  et les molécules de BM pour les sites d’adsorption, réduisant ainsi l’efficacité du processus [36].

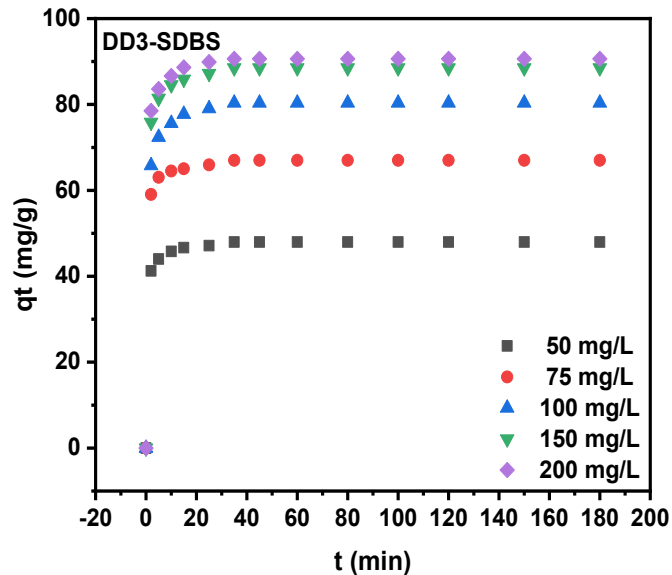
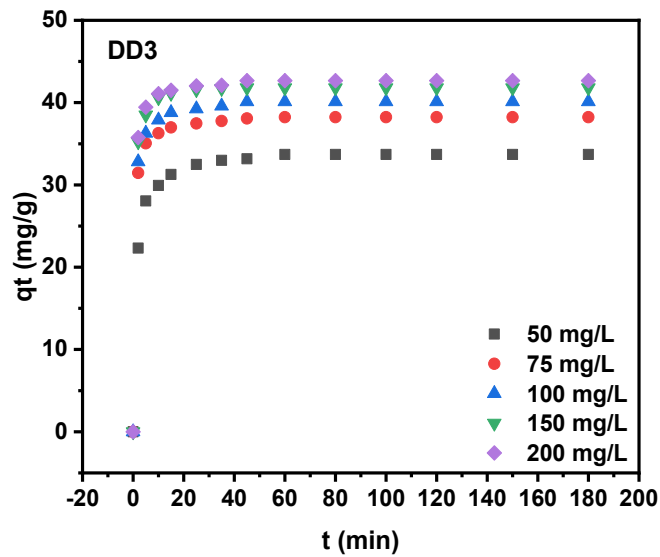


**Figure IV-11** : Effet de la température sur la capacité d'adsorption de BM sur (a – b) DD3 et (c – d) DD3–SDBS, à pH non ajusté et pH 11, respectivement, pour différentes concentrations initiales de BM.

### IV-3-2) Modélisation de la cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption présente un intérêt majeur dans le traitement des eaux usées, car elle permet de mieux comprendre l'efficacité et les mécanismes du processus d'adsorption. L'utilisation de modèles cinétiques tels que le modèle du pseudo-premier ordre (M-P-F-O ; équation II-10) et du pseudo-second ordre (M-P-S-O ; équation II-11) permet d'évaluer la capacité d'adsorption d'un adsorbat à la surface des adsorbants [21, 37].

La figure IV-12 illustre les modèles cinétiques appliqués aux résultats expérimentaux, tandis que le tableau IV-3 présente les différents paramètres cinétiques obtenus à partir des représentations graphiques des équations cinétiques pour les matériaux DD3 et DD3-SDBS.



**Figure IV-12** : Variation de la quantité de BM adsorbée sur DD3 et DD3-SDBS entre 0 et 180 minutes selon le modèle du pseudo-second ordre (M-P-S-O), représentée sous forme non linéaire ( $m/V = 1$  g/L,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).

Dans le cas du modèle du pseudo-premier ordre (M-P-F-O), la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée ( $q_{e,cal}$ ) est en bon accord avec les valeurs expérimentales ( $q_{e,exp}$ ), ce qui

indique un ajustement satisfaisant. La constante de vitesse  $k_1$  pour le M-P-F-O varie de 0,504 à 0,921 L/min, avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) élevés, compris entre 0,98 et 0,994. En ce qui concerne le modèle du pseudo-second ordre (M-P-S-O), les capacités d'adsorption calculées à l'équilibre ( $q_{e,cal}$ ) concordent également avec les données expérimentales ( $q_{e,exp}$ ). La constante de vitesse  $k_2$  pour le M-P-S-O varie de 0,027 à 0,060 g/mg×min, avec des valeurs de  $R^2$  allant de 0,99 à 1, indiquant une excellente corrélation.

Dans l'ensemble, les résultats indiquent que le modèle du pseudo-second ordre (M-P-S-O) offre le meilleur ajustement aux données expérimentales concernant l'adsorption du BM par le matériau DD3-SDBS, comme en témoignent les valeurs élevées de  $R^2$  et la bonne concordance entre les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées ( $q_{e,cal}$ ) et expérimentales ( $q_{e,exp}$ ).

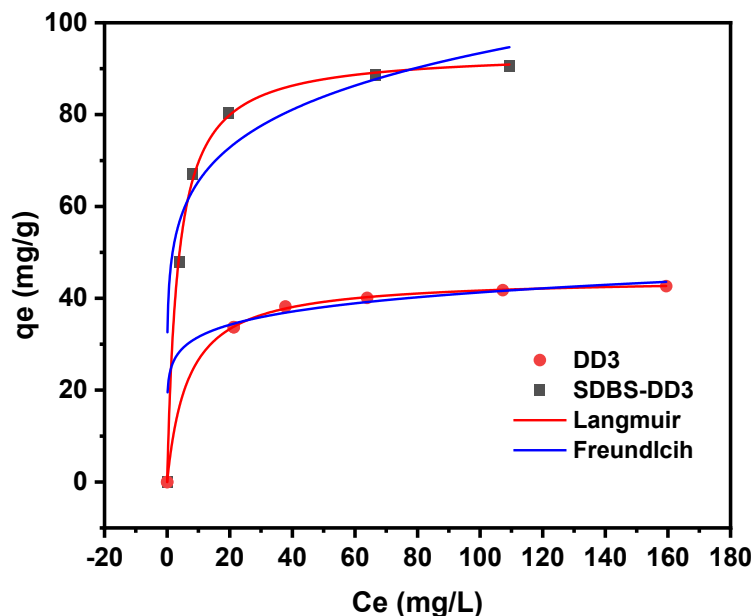
**Tableau IV-3** : Paramètres des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo-second ordre pour l'adsorption du colorant BM sur les matériaux DD3 et DD3-SDBS.

	$C_0$ (mg/L)	$q_{e(exp)}$ (mg/g)	M-P-F-O			M-P-S-O		
			$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$k_1$ (L/min)	$R^2$	$q_{e(cal)}$ (mg/g)	$k_2$ g/(mg×min)	$R^2$
<b>DD3</b>	50	33,70	32,84	0,504	0,980	33,94	0,027	0,999
	75	38,23	37,64	0,871	0,993	38,31	0,058	0,999
	100	40,11	39,46	0,852	0,991	40,19	0,052	0,999
	150	41,79	41,40	0,921	0,994	42,03	0,060	0,999
	200	42,66	42,13	0,916	0,994	42,79	0,058	0,999
<b>DD3-SDBS</b>	50	47,96	47,33	0,996	0,992	48,03	0,058	0,999
	75	67,00	66,25	1,091	0,995	67,05	0,052	0,999
	100	80,36	79,15	0,848	0,989	80,65	0,025	0,999
	150	88,51	87,37	0,982	0,993	88,68	0,031	0,999
	200	90,61	89,57	1,017	0,993	90,83	0,032	0,999

### IV-3-3) Modélisation des isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption a été réalisée sur les systèmes DD3-BM et DD3-SDBS-BM, et les résultats sont présentés à la figure IV-13. L'isotherme d'adsorption

constitue un modèle de référence essentiel pour l'application pratique des procédés d'adsorption. L'objectif de cette analyse est de mieux comprendre les interactions complexes entre l'adsorbat et l'adsorbant, en utilisant spécifiquement des échantillons de kaolinite DD3 et DD3-SDBS. Cette évaluation permet de caractériser ces matériaux à travers des constantes isothermes, dont les valeurs fournissent des informations sur les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant, ainsi que sur les conditions d'équilibre d'adsorption [20, 21]. Pour ce faire, deux modèles d'isothermes ont été appliqués : le modèle de Freundlich (M-I-F ; équation II-12) et le modèle de Langmuir (M-I-L ; équation II-13).



**Figure IV-13** : Isothermes d'adsorption du BM sur DD3 et DD3-SDBS. DD3 : ajustements selon les modèles de Langmuir et de Freundlich ( $m/V = 1 \text{ g/L}$ ,  $T = 25 \pm 3^\circ\text{C}$ , pH non ajusté).

Dans le contexte de l'adsorption du BM par DD3 et DD3-SDBS, les valeurs de  $R_L$  se situent respectivement dans les plages  $0,024 \leq R_L \leq 0,07$  et  $0,027 \leq R_L \leq 0,04$ , ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable. Plus précisément,  $R_L$  est égale à 0,071 pour DD3 et à 0,044 pour DD3-SDBS.

En comparant les modèles de Langmuir et de Freundlich sur la base des coefficients de détermination  $R^2$ , le modèle de Langmuir apparaît comme le meilleur ajustement aux données expérimentales. Il présente les coefficients de régression  $R^2$  les plus élevés pour les deux adsorbants, DD3 et DD3-SDBS (0,999 pour les deux ; voir le tableau IV-4). En revanche, les coefficients obtenus avec le modèle de Freundlich sont comparativement inférieurs (0,937

pour DD3 et 0,867 pour DD3-SDBS). Cela suggère que l'adsorption suit le modèle de Langmuir, ce qui implique que le BM est adsorbé à la surface des deux adsorbants via une adsorption monocouche. De plus, la capacité d'adsorption maximale de Langmuir ( $Q_{\max}$ ) pour le BM sur DD3 et DD3-SDBS à 25 °C est respectivement de 44,48 mg/g et 93,78 mg/g (tableau IV-4). On peut conclure, au vu des résultats obtenus, que le traitement du kaolin DD3 par le SDBS a significativement amélioré sa capacité d'adsorption. En effet, la valeur de  $Q_{\max}$  pour le matériau DD3-SDBS est plus de deux fois supérieure à celle du DD3 brut.

**Tableau IV-4 :** Paramètres des modèles isothermes de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption du colorant BM sur les matériaux DD3 et DD3-SDBS.

	Unité	DD3	DD3-SDBS
<b>1. Modèle Langmuir</b>			
$Q_{\max}$	mg/g	44,48	93,78
$K_L$	L/mg	0,148	0,288
$R_L$	—	0,071	0,044
$R^2$	—	0,999	0,999
<b>2. Modèle Freundlich</b>			
$K_F$	(mg/g)/(mg/L) <sup>n</sup>	24,16	45,87
$1/n$	—	0,116	0,154
$R^2$	—	0,937	0,867

Afin de mieux évaluer la performance du matériau DD3-SDBS, sa capacité d'adsorption pour l'élimination du colorant BM a été comparée à celle d'autres adsorbants rapportés dans la littérature (tableau IV-5). Cette comparaison met en évidence l'efficacité supérieure du DD3-SDBS, illustrée par une valeur de  $Q_{\max}$  plus élevée que celle de la majorité des adsorbants documentés, ainsi qu'un temps d'équilibre relativement court. Cette performance remarquable peut être attribuée à la présence de groupes fonctionnels spécifiques et aux propriétés de charge de surface du matériau, en particulier à la forte interaction électrostatique entre le colorant cationique BM et la surface à charge anionique du DD3-SDBS.

**Tableau IV-5 :** Comparaison des conditions de préparation, de la capacité d'adsorption maximale ( $Q_{max}$ ) et du temps d'équilibre de différents adsorbants pour le colorant BM.

Adsorbants	Agents modifiants	Conditions d'adsorptions	$t_{eq}$ (min)	$Q_{max}$ (mg/g)	References
SCB-g-MA	Anhydride Maleique (MA)	$m_{Ad}=20\text{g/L}$ ; $C_{MB}=250\text{mg/L}$ ; pH=4; 60rpm; T=25°C	40	30,40	[9]
BPAE/MMT-350	Extrait de cendres de peau de banane (BPAE)	$m_{Ad}=1.4\text{g/L}$ ; $C_{MB}=120\text{mg/L}$ ; pH=7; 220rpm; à une température du milieu	150	100	[38]
Surface d'argile modifiée (SMC)	Tensioactif SDS	$m_{Ad}=0.1\text{g}$ ; $C_{MB}=100\text{mg/L}$ ; pH=10; T=25°C	120	30,92	[10]
GO-Cu-Zeolite	Oxyde de Graphite (GO)	$m_{Ad}=1/3\text{g/L}$ ; $C_{MB}=70\text{mg/L}$ ; pH=8; 160rpm; T=25°C	600	94,48	[39]
Vaterite microsphères (Hr-SMV)	Tensioactif SDBS	$m_{Ad}=0.5\text{g/L}$ ; $C_{MB}=40\text{mg/L}$ ; 10000rpm; T=25°C	180	68,8	[16]
Karaka gum-graftée-PMETAC/MMT	(PMETAC)	$m_{Ad}=1\text{g/L}$ ; $C_{MB}=100\text{mg/L}$ ; pH=7; T=25°C	360	155,85	[40]
Kaolinite Modifiée	Tensioactif CTAB	$m_{Ad}=0.3\text{g}/100\text{mL}$ ; $C_{MB}=250\text{mg/L}$ ; pH=12; 200rpm	60	62,07	[24]
PAni@CTAB-Mt	Tensioactif CTAB	$m_{Ad}=1\text{g/L}$ ; $C_{MB}=150\text{mg/L}$ ; pH=6.8; T=25°C	90	108,82	[41]
Bentonite modifiée par SDBS.	Tensioactif SDBS	$m_{Ad}=0.1\text{g}/50\text{mL}$ ; $C_{MB}=40\text{mg/L}$ ; pH=3; 200rpm; T=27°C	10	23,54	[17]
Argile-Organophile (BAS)	Tensioactif HDTMA-Br	$m_{Ad}=25\text{mg}$ ; $C_{MB}=200\text{mg/L}$	60	166,67	[42]
<b>DD3-Traité</b>	Traitement acide ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	$m_{Ad}=1\text{g/L}$ ; $C_{MB}=200\text{mg/L}$ ; pH non ajusté; 200rpm; T=25 ± 3 °C	60	64,58	[43]
polyacrylonitrile – organokaolinite (PAN-OK)	HDEDMA	$m_{Ad}=0.05\text{g}/25\text{mL}$ ; $C_{MB}=250\text{mg/L}$ ; pH=6.8; 120rpm	200	133,15	[44]
Bentonite (M-Bt)	Tensioactif CTAB	$m_{Ad}=0.2\text{g}$ ; $C_{MB}=20\text{mg/L}$ ; pH=8; T=25 °C	60	6.41	[45]
MMT-modifiée (S4-MMT)	D.H L.s	$m_{Ad}=0.01\text{g}/100\text{mL}$ ; $C_{MB}=400\text{mg/L}$ ; pH=9; T=25 °C	90	200	[46]
<b>SDBS-DD3</b>	Tensioactif SDBS	$m_{Ad}=1\text{g/L}$ ; $C_{MB}=200\text{mg/L}$ ; pH non ajusté; 200rpm; T=25 ± 3 °C	35	93,78	<b>Cette étude</b>

## IV-3-4) Etude thermodynamiques

Le tableau IV-6 présente les paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du colorant BM sur les matériaux DD3 et DD3-SDBS. Ces données permettent d'évaluer la nature du processus d'adsorption en termes de spontanéité, de type d'interaction et de stabilité thermodynamique.

**Tableau IV-6** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du BM par DD3 et DD3-SDBS.

<i>T</i> (K)	<i>K<sub>c</sub></i>	Paramètres Thermodynamiques		
		$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ [J/(mol×K)]
<b>1. DD3</b>				
<b>pH non ajusté</b>				
298	47,626	-26,69	8,40	117,98
308	56,933	-28,04		
318	61,501	-29,15		
328	65,397	-30,24		
<b>pH = 11</b>				
298	55,971	-27,09	3,69	103,34
308	59,492	-28,15		
318	62,371	-29,19		
328	64,069	-30,18		
<b>2. DD3-SDBS</b>				
<b>pH non ajusté</b>				
298	92,117	-28,32	-14,62	46,7
308	88,279	-29,16		
318	75,165	-29,68		
328	53,735	-29,70		
<b>pH = 11</b>				
298	91,477	-28,30	3,98	108,3
308	95,571	-29,37		
318	101,041	-30,47		
328	105,710	-31,55		

Les résultats montrent que les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  indiquent que le processus d'élimination du colorant BM est spontané. De plus, la diminution progressive de  $\Delta G^\circ$  avec l'augmentation de la température suggère que l'adsorption devient favorable à haute température, ce qui implique une plus grande affinité à des températures plus basses. Par ailleurs, les valeurs positives de  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ > 0$ ) pour la plupart des échantillons indiquent que le processus est endothermique. Cependant, dans le cas du DD3-SDBS à pH non ajusté, la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  ( $\Delta H^\circ < 0$ ) révèle un processus exothermique. Il convient également de souligner que toutes les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont inférieures à 40 kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption se produit principalement par des interactions faibles de type physisorption. Ces observations sont cohérentes avec le mécanisme d'adsorption proposé [17, 21].

Au cours du processus d'adsorption, les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  observées pour tous les systèmes DD3-BM et DD3-SDBS-BM indiquent une augmentation du désordre à l'interface solution BM/DD3 et solution BM/DD3-SDBS. Cette hausse d'entropie reflète un caractère plus aléatoire à ces interfaces, attribuable principalement à la désorption des molécules d'eau initialement présentes sur la surface des adsorbants. Cette libération favorise la fixation du colorant BM, traduisant une forte affinité entre celui-ci et les surfaces adsorbantes. Des observations similaires ont été rapportées dans d'autres travaux de recherche [3, 29, 35, 39, 47].

#### IV-4) Interactions possibles entre l'adsorbant DD3-SDBS et l'adsorbat BM

Le mécanisme d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur l'adsorbant modifié DD3-SDBS repose probablement sur une combinaison d'interactions physico-chimiques. La figure IV-14 propose une représentation schématique de ce mécanisme d'interaction.

Au départ, les interactions électrostatiques jouent un rôle clé dans le processus d'adsorption, les molécules de bleu de méthylène ( $\text{BM}^+$ ), chargées positivement, interagissant avec les groupes sulfonates ( $-\text{SO}_3^-$ ) présents à la surface de l'adsorbant. Cette interaction est particulièrement marquée à des pH supérieurs à 7, où la surface de l'adsorbant devient plus négativement chargée, favorisant ainsi une capacité d'adsorption accrue. Le modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche, confirme ce comportement électrostatique dominant [18, 38, 48].

Dans des conditions basiques, le processus d'adsorption est également renforcé par des interactions hydrophobes, notamment entre les chaînes aromatiques du BM et les chaînes

alkyles dodécyles du SDBS fixé sur le DD3. Par ailleurs, des interactions  $\pi$ - $\pi$  peuvent se former entre les électrons  $\pi$  des cycles aromatiques du BM et ceux des groupements aromatiques du SDBS. Ce type d'interaction contribue à la stabilité de l'adsorption et à l'augmentation de la capacité d'adsorption globale. Ces mécanismes sont confirmés par les travaux de *Fililissa et al.*, (2018) [18], qui ont observé une amélioration de l'adsorption de polluants sur de l' $\text{AlPO}_4$  modifié par du SDBS, ainsi que par ceux d'*Iqajtaoune et al.*, (2024) [45], concernant l'adsorption des colorants BM et PDR sur des argiles activées (Rbt et MBt). De même, *Erdem et al.*, (2016) [49] ont rapporté une adsorption plus efficace du colorant Reactive Black 5 dans un milieu basique, attribuée aux interactions hydrophobes entre le colorant et les surfaces modifiées du kaolin.

Enfin, la rugosité renforcée de la surface du DD3-SDBS, associée à la présence de longues chaînes hydrocarbonées du SDBS, favorise également l'interaction avec les régions hydrophobes du BM, consolidant l'ensemble des mécanismes d'adsorption mis en jeu.

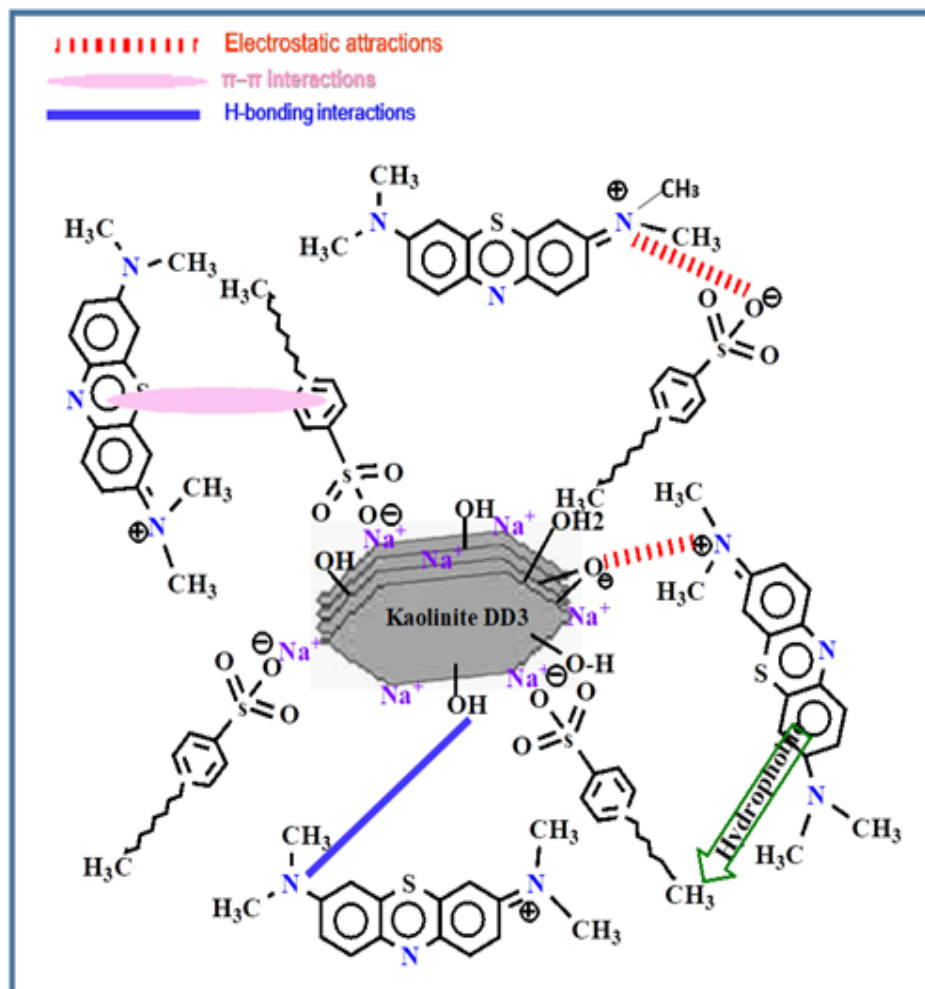


Figure IV-14 : Mécanismes d'adsorption du colorant BM sur le DD3-SDBS.

#### IV-5) Application du DD3–SDBS à l’adsorption de colorants d’un effluent industriel textile

L’objectif de cette section est d’évaluer l’efficacité du matériau préparé, DD3–SDBS, en tant qu’adsorbant pour le traitement de colorants d’un effluent industriel textile, en particulier l’effluent violet-bleuté.

##### IV-5-1) Propriétés physico-chimiques de l’effluent industriel textile

Les caractéristiques physicochimiques de l’effluent violé-bleuté avant et après traitement avec l’adsorbant DD3–SDBS, sont présentées sur le tableau IV-7.

**Tableau IV-7** : Caractéristiques physico-chimiques de l’effluent violé-bleuté avant et après traitement.

Caractéristique	Unité	Avant traitement	Après traitement avec DD3–SDBS
Température	(°C)	16,9	15,80
pH	–	8,40	6,88
DCO	mg O <sub>2</sub> /L	304,056	28,74
Elimination de la DCO	(%)	–	90,54
DBO <sub>5</sub>	mg O <sub>2</sub> /L	80,00	20,00
Elimination de la DBO <sub>5</sub>	(%)	–	75

D’après les résultats présentés dans le tableau IV-7, la température de l’effluent se situe autour de 16 °C, ce qui est inférieure aux limites recommandées par les standards de l’usine ainsi que par les normes algériennes. Par ailleurs, le pH de l’effluent a diminué de 8,40 à 6,88 après traitement, ce qui montre que l’adsorbant DD3–SDBS contribue efficacement à l’abaissement du pH des effluents textiles. En outre, la demande biologique en oxygène sur cinq jours (DBO<sub>5</sub>), qui représente la quantité d’oxygène nécessaire aux micro-organismes pour dégrader la matière organique, a également été mesurée. Cette DBO<sub>5</sub> influence directement la teneur en oxygène dissous (OD) dans les rivières et cours d’eau environnants [1, 50].

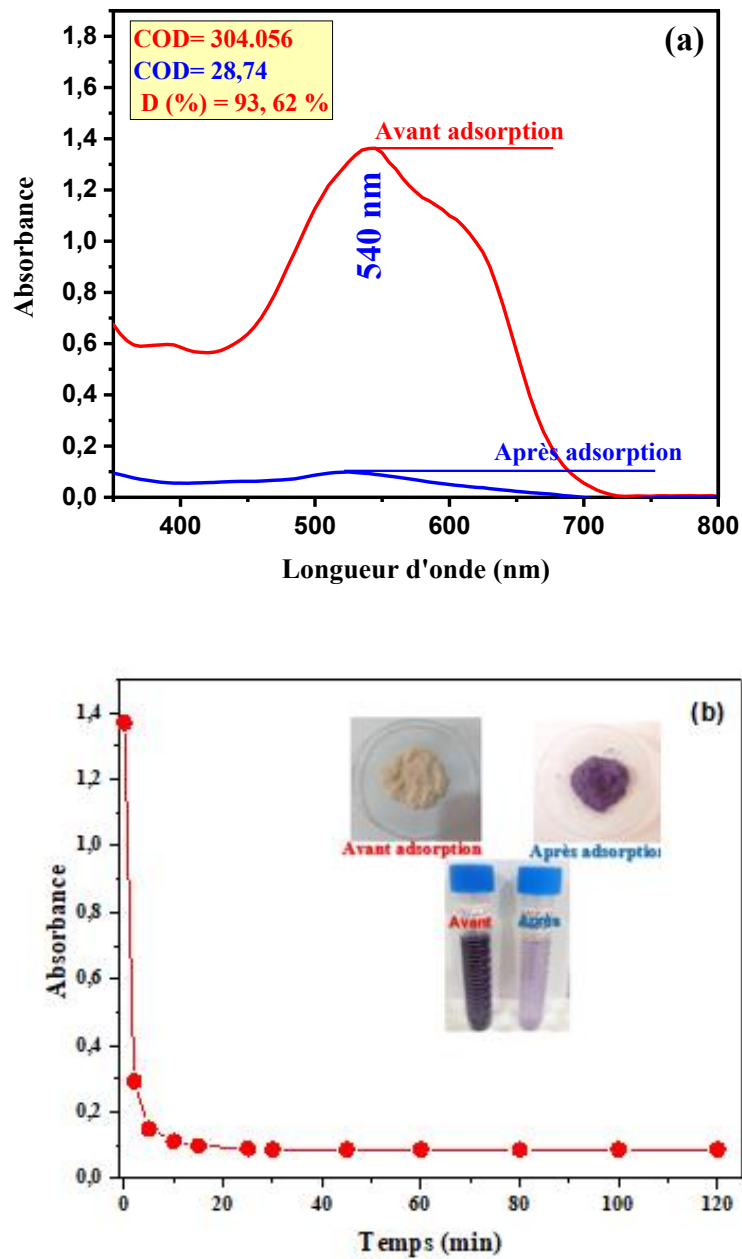
Après adsorption sur le DD3–SDBS, les valeurs de la demande chimique en oxygène (DCO) et de la demande biologique en oxygène sur cinq jours (DBO<sub>5</sub>) de l’effluent ont

considérablement diminué. Avant traitement, elles étaient respectivement de 304,06 mg/L et 80 mg/L ; après traitement, elles sont passées à 28,74 mg/L et 20 mg/L. Ces résultats démontrent clairement que le DD3-SDBS présente une forte affinité non seulement pour les composés organiques oxydables (reflétés par la DCO), mais également pour les molécules de colorants cationiques [51]. Le pourcentage de réduction de la DCO et de la DBO<sub>5</sub> est ainsi particulièrement significatif pour l'effluent violet-bleuté, soulignant l'efficacité du matériau dans le traitement de ce type de pollution.

#### **IV-5-2) Temps de contact**

Le temps de contact est un paramètre crucial pour déterminer le moment optimal où l'équilibre d'adsorption est atteint, ce qui peut ensuite être pris en compte dans la conception des unités de traitement des eaux usées. Dans la plupart des cas, l'adsorption se produit rapidement au cours des premières minutes de contact, suivie d'une phase plus lente jusqu'à atteindre l'équilibre. À ce stade, le pourcentage d'élimination du colorant devient constant [14].

Les résultats présentés dans la figure IV-15 indiquent que l'effluent textile violet-bleuté présente une longueur d'onde d'absorption maximale à 540 nm. Par ailleurs, l'étude de la cinétique d'adsorption des colorants contenus dans cet effluent sur le matériau DD3-SDBS révèle une grande rapidité du processus, atteignant un taux d'élimination maximal de 93,62 % après seulement 15 minutes de contact, calculé selon l'équation II-5. Cette efficacité est attribuée à la forte densité de sites actifs disponibles et à la bonne accessibilité de la surface de l'adsorbant, favorisant ainsi une élimination rapide et efficace des colorants présents en solution [52, 53].



**Figure IV-15 :** (a) Valeurs de DCO d'effluent violet-bleuté avant et après adsorption sur le DD3-Traité ; (b) Effet du temps de contact sur la décoloration de l'effluent avec le DD3-SDBS (pH de l'effluent, m/V = 1 g/L et  $25 \pm 3^\circ\text{C}$ )

Les changements de couleur des effluents violet-bleuté après adsorption sur le matériau DD3-SDBS, ainsi que l'aspect visuel de l'adsorbant après traitement, sont présentés dans la figure IV-15b. Comme le montrent les résultats de la figure IV-15a, les valeurs d'absorbance des échantillons traités diminuent significativement par rapport à celles des échantillons non traités. Le pourcentage de décoloration atteint 93,62 %, ce qui témoigne de

l'efficacité du matériau DD3–SDBS pour le traitement des eaux usées chargés en colorants et autres polluants.

#### **IV-6) Conclusion**

Dans ce travail, nous avons mis au point un nouvel adsorbant en greffant le dodécylbenzènesulfonate de sodium (SDBS) sur de la kaolinite naturelle DD3, dans le but de contribuer à la lutte contre la pollution de l'eau engendrée par une industrialisation croissante. La modification de la surface du DD3 visait à améliorer l'efficacité de ce matériau pour l'élimination des colorants cationiques, en renforçant sa charge négative grâce aux groupes fonctionnels apportés par le SDBS. La méthode de greffage direct a permis l'incorporation réussie du SDBS sur la surface du DD3, comme l'ont confirmé les analyses FTIR, DRX et MEB/EDX.

Une étude comparative de l'adsorption entre la kaolinite brute DD3 et le matériau greffé DD3–SDBS a montré qu'en dépit d'une diminution de la surface spécifique BET, passant de 67,60 m<sup>2</sup>/g à 46,25 m<sup>2</sup>/g, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène (BM) s'est améliorée d'environ 52,57 % avec le matériau modifié. Cette amélioration s'explique par les interactions électrostatiques renforcées entre les sites actifs du DD3–SDBS et les molécules de colorant. Par ailleurs, la capacité d'adsorption s'est révélée dépendante de plusieurs paramètres, notamment la masse d'adsorbant, le temps de contact, la concentration initiale en BM et le pH de la solution.

À un pH optimal de 11, tant pour le DD3 que pour le DD3–SDBS, la capacité d'adsorption maximale s'est révélée supérieure à celle de la kaolinite non modifiée. Ce pH optimal a ensuite été retenu pour étudier l'influence de la température sur le processus d'adsorption. Par ailleurs, un temps de contact de 35 minutes a été identifié comme suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène (BM). L'analyse des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Langmuir s'ajuste le mieux aux données expérimentales, indiquant une adsorption de type monocouche. Les capacités d'adsorption maximales de BM ont été estimées à 44,48 mg/g pour le DD3 et à 93,78 mg/g pour le DD3–SDBS. Enfin, l'étude cinétique a révélé que le processus suit un modèle de pseudo-second ordre, suggérant que des interactions électrostatiques dominant entre le colorant et les sites actifs de l'adsorbant.

L'étude thermodynamique qui conclut ce travail a mis en évidence la faisabilité et la spontanéité de l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le DD3 et le DD3-SDBS, comme l'indiquent les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ < 0$ ). L'adsorption sur le DD3, que ce soit à pH non ajusté ou à pH 11, s'est révélée être un processus endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ), tandis que l'adsorption sur le DD3-SDBS a montré un caractère exothermique, attesté par des valeurs de  $\Delta H^\circ$  de plus en plus négatives ( $\Delta H^\circ < 0$ ). En outre, le changement d'entropie positif ( $\Delta S^\circ > 0$ ) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, traduisant un caractère aléatoire accru lors de l'adsorption.

L'analyse de la qualité des eaux usées provenant d'une usine textile a révélé une source de pollution significative, susceptible d'engendrer des impacts environnementaux importants en cas de rejet sans traitement préalable. Toutefois, l'application du matériau modifié DD3-SDBS pour le traitement de ces effluents, par adsorption, a donné des résultats significatifs, avec une réduction notable des paramètres physico-chimiques analysés, en particulier la demande biologique en oxygène sur cinq jours ( $DBO_5$ ) et la demande chimique en oxygène (DCO). Ces résultats soulignent l'efficacité du DD3-SDBS en tant qu'adsorbant facile à utiliser, capable de traiter de manière performante les rejets industriels textiles.

## Références bibliographiques

- [1] Bouchelkia, N. et al.: Study and Characterization of H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Activated Carbons Prepared from Jujube Stones for the Treatment of Industrial Textile Effluents. *Processes*, 11 (9), **2023**, p. 2694.
- [2] Shih, Y.-J. et al.: Nonionic and anionic surfactant-washing of polycyclic aromatic hydrocarbons in estuarine sediments around an industrial harbor in southern Taiwan. *Chemosphere*, 256, **2020**, p. 127044.
- [3] Bayram, T. et al.: BR13 dye removal using sodium dodecyl sulfate modified montmorillonite: Equilibrium, thermodynamic, kinetic and reusability studies. *Chem. Eng. Process.-Process Intensif.*, 158, **2020**, p. 108186.
- [4] Pukcothanung, Y. et al.: The efficiency of zeolite Y and surfactant-modified zeolite Y for removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid and 1, 1'-dimethyl-4, 4'-bipyridinium ion. *Microporous Mesoporous Mater.*, 258, **2018**, p. 131–140.
- [5] Lee, W. et al.: Anionic surfactant modification of activated carbon for enhancing adsorption of ammonium ion from aqueous solution. *Sci. Total Environ.*, 639, **2018**, p. 1432–1439.
- [6] Chen, H. et al.: Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue. *Chem. Eng. J.*, 174 (1), **2011**, p. 143–150.
- [7] Rusmin, R. et al.: Structural, electrokinetic and surface properties of activated palygorskite for environmental application. *Appl. Clay Sci.*, 134, **2016**, p. 95–102.
- [8] Chaari, I. et al.: Comparative study on adsorption of cationic and anionic dyes by smectite rich natural clays. *J. Mol. Struct.*, 1179, **2019**, p. 672–677.
- [9] Ge, M. et al.: A maleic anhydride grafted sugarcane bagasse adsorbent and its performance on the removal of methylene blue from related wastewater. *Mater. Chem. Phys.*, 192, **2017**, p. 147–155.
- [10] Olusegun, S.J. et al.: Enhancement of adsorption capacity of clay through spray drying and surface modification process for wastewater treatment. *Chem. Eng. J.*, 334, **2018**, p. 1719–1728.
- [11] Kgabi, D.P., Ambushe, A.A.: Characterization of South African Bentonite and Kaolin Clays. *Sustainability*, 15 (17), **2023**, p. 12679.
- [12] Sing, K.: Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem. - PURE APPL CHEM*, 54, **1982**, p. 2201–2218.
- [13] Ighalo, J.O. et al.: Verification of pore size effect on aqueous-phase adsorption kinetics: a case study of methylene blue. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, 626, **2021**, p. 127119.
- [14] Ngulube, T. et al.: An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. *J. Environ. Manage.*, 191, **2017**, p. 35–57.

- [15] Mellouk, S. et al.: Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. *Appl. Clay Sci.*, 44 (3), **2009**, p. 230–236.
- [16] Nagpal, M., Kakkar, R.: Selective adsorption and separation of toxic cationic dyes using hierarchically porous SDBS modified vaterite microspheres (Hr-SMV). *J. Phys. Chem. Solids*, 146, **2020**, p. 109598.
- [17] Flilissab, A. et al.: Bentonite SDBS-loaded composite for methylene blue removal from wastewater: An experimental and theoretical investigation. *Environ. Res.*, **2023**, p. 117544.
- [18] Flilissa, A. et al.: Surface modification of aluminum phosphate by sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS): a new nano-structured adsorbent for an improved removal of Ponceau S<sup>®</sup>. *J. Environ. Chem. Eng.*, 8 (3), **2020**, p. 103625.
- [19] Uddin, M.E. et al.: Effects of various surfactants on the dispersion stability and electrical conductivity of surface modified graphene. *J. Alloys Compd.*, 562, **2013**, p. 134–142.
- [20] Fatimaha, I. et al.: Geopolymer from tin mining tailings waste using Salacca leaves ash as activator for dyes and peat water adsorption. *South Afr. J. Chem. Eng.*, 43 (1), **2023**, p. 257–265.
- [21] Cheikh, S. et al.: Adsorption behavior and mechanisms of the emerging antibiotic pollutant norfloxacin on eco-friendly and low-cost hydroxyapatite: Integrated experimental and response surface methodology optimized adsorption process. *J. Mol. Liq.*, **2023**, p. 123424.
- [22] Fan, H. et al.: Adsorption of Cu<sup>2+</sup> and methylene blue on dodecyl sulfobetaine surfactant-modified montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 95, **2014**, p. 150–158.
- [23] Anirudhan, T., Ramachandran, M.: Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Saf. Environ. Prot.*, 95, **2015**, p. 215–225.
- [24] Alkizwini, R.S.: The use of an organo-kaolinite sorbent in a permeable reactive barrier for remediating groundwater contaminated with methylene blue dye: Experimental and theoretical investigation. *Environ. Process.*, 8, **2021**, p. 889–910.
- [25] Mao, S., Gao, M.: Functional organoclays for removal of heavy metal ions from water: A review. *J. Mol. Liq.*, 334, **2021**, p. 116143.
- [26] Nguyen, T.H. et al.: Removal of lindane from aqueous solution using aluminum hydroxide nanoparticles with surface modification by anionic surfactant. *Polymers*, 12 (4), **2020**, p. 960.
- [27] Nourmoradi, H. et al.: Surfactant modified montmorillonite as a low cost adsorbent for 4-chlorophenol: Equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 59, **2016**, p. 244–251.
- [28] Özdemir, Y. et al.: Adsorption of cationic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Microporous Mesoporous Mater.*, 96 (1–3), **2006**, p. 419–427.

- [29] Imessaoudene, A. et al.: Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics. *Appl. Sci.*, 12 (15), **2022**, p. 7587.
- [30] Aksu, Z. et al.: A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem. Eng. J.*, 142 (1), **2008**, p. 23–39.
- [31] Mustapha, s et al.: Potential of using kaolin as a natural adsorbent for the removal of pollutants from tannery wastewater. *Heliyon*, 5, **2019**, p. e02923.
- [32] Kul, A. et al.: adsorption of neutral red dye from aqueous solutions by natural adsorbent: an equilibrium, kinetic and thermodynamic study. *Commun. Fac. Sci. Univ. Ank. Ser. B Chem. Chem. Eng.*, 63, **2021**, p. 27–60.
- [33] Munir, M. et al.: Effective Adsorptive Removal of Methylene Blue from Water by Didodecyldimethylammonium Bromide-Modified Brown Clay. **2020**.
- [34] Khan, T.A. et al.: Removal of basic dyes from aqueous solution by adsorption onto binary iron-manganese oxide coated kaolinite: Non-linear isotherm and kinetics modeling. *Appl. Clay Sci.*, 107, **2015**.
- [35] Mouni, L. et al.: Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl. Clay Sci.*, 153, **2018**, p. 38–45.
- [36] Foo, K., Hameed, B.H.: An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalination Water Treat.*, 19 (1–3), **2010**, p. 255–274.
- [37] Cheikh, S. et al.: Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the combination of Adsorption–Photocatalysis Process using Natural Hydroxyapatite and TiO<sub>2</sub>. *Catalysts*, 13 (2), **2023**, p. 336.
- [38] Sarkar, A. et al.: A novel approach for modification of montmorillonite using banana peel ash extract for enhanced adsorption efficiency of methylene blue dye. *Desalination Water Treat.*, 320, **2024**, p. 100585.
- [39] Huang, T. et al.: Efficient removal of methylene blue from aqueous solutions using magnetic graphene oxide modified zeolite. *J. Colloid Interface Sci.*, 543, **2019**, p. 43–51.
- [40] Preetha, B.K., Vishalakshi, B.: Microwave assisted synthesis of karaya gum based montmorillonite nanocomposite: characterisation, swelling and dye adsorption studies. *Int. J. Biol. Macromol.*, 154, **2020**, p. 739–750.
- [41] Mennas, N. et al.: Adsorption of methylene blue dye by cetyltrimethylammonium bromide intercalated polyaniline-functionalized montmorillonite clay nanocomposite: Kinetics, isotherms, and mechanism study. *Polymers*, 15 (17), **2023**, p. 3518.
- [42] Baouch, Z. et al.: Adsorption of Different Dyes from Aqueous Solutions Using Organo-clay Composites. *Phys. Chem. Res.*, 8 (4), **2020**, p. 767–787.

- [43] Hamri, N. et al.: Enhanced Adsorption Capacity of Methylene Blue Dye onto Kaolin through Acid Treatment: Batch Adsorption and Machine Learning Studies. *Water*, 16 (2), **2024**, p. 243.
- [44] El-Zahhar, A.A.: A polymer-organoclay nanocomposite for simultaneous removal of Chromium (vi) and organic dyes. *Eur Chem Bull*, 4 (10–12), **2015**, p. 493–497.
- [45] Iqajtaoune, A. et al.: Enhanced removal of methylene blue and procion deep red H-EXL dyes from aqueous environments by modified-bentonite: Isotherm, kinetic, and thermodynamic. *Desalination Water Treat.*, 320, **2024**, p. 100607.
- [46] Waheed, T. et al.: Montmorillonite modified Ni/Mg/Al ternary layered double hydroxide nanoflowers with enhanced adsorption features. *Heliyon*, 9 (10), **2023**.
- [47] Thue, P.S. et al.: Synthesis and characterization of a novel organic-inorganic hybrid clay adsorbent for the removal of acid red 1 and acid green 25 from aqueous solutions. *J. Clean. Prod.*, 171, **2018**, p. 30–44.
- [48] Jawad, A.H. et al.: Mesoporous high-surface-area activated carbon from biomass waste via microwave-assisted-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation for methylene blue dye adsorption: An optimized process. *Diam. Relat. Mater.*, 128, **2022**, p. 109288.
- [49] Erdem, B. et al.: Adsorption of Reactive Black 5 onto quaternized 2-dimethylaminoethyl methacrylate based polymer/clay nanocomposites. *Adsorption*, 22, **2016**, p. 767–776.
- [50] Karim, M.E. et al.: Physico-Chemical and Microbiological Analysis of Textile Dyeing Effluents. *IOSR J Env. Sci Toxicol Food TechnolIOSR-JESTFT*, 9, **2015**, p. 2319–2399.
- [51] Agarwal, S. et al.: Removal of COD and color from textile industrial wastewater using wheat straw activated carbon: an application of response surface and artificial neural network modeling. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 30 (14), **2023**, p. 41073–41094.
- [52] Li, W. et al.: Feasibility of industrial-scale treatment of dye wastewater via bio-adsorption technology. *Bioresour. Technol.*, 277, **2019**, p. 157–170.
- [53] Farch, S. et al.: Application of walnut shell biowaste as an inexpensive adsorbent for methylene blue dye: isotherms, kinetics, thermodynamics, and modeling. *Separations*, 10 (1), **2023**, p. 60.

***Conclusion générale***

---

## **Conclusion générale**

---

Ce travail de thèse contribue à la valorisation des argiles abondantes dans l'Est de l'Algérie, en particulier l'argile de Djebel Debbagh (DD3). Il propose des solutions face aux problématiques de pollution de l'eau générées par l'industrialisation croissante, en se concentrant spécifiquement sur l'élimination des colorants cationiques tels que le bleu de méthylène (BM), reconnus pour leur toxicité et leurs effets néfastes sur l'environnement. Ces colorants se retrouvent fréquemment dans les eaux usées de l'industrie textile. Les recherches menées ont exploré l'utilisation de la kaolinite DD3 sous différentes formes : brute, traitée chimiquement à l'acide sulfurique, et modifiée par greffage avec un tensioactif anionique, le SDBS. Les résultats obtenus à l'échelle du laboratoire ont mis en évidence le potentiel pratique et économique des matériaux synthétisés, à savoir DD3-Traité et SDBS-DD3. Ces adsorbants ont montré une efficacité remarquable dans la dépollution des eaux usées.

Nous avons concentré nos efforts sur la synthèse des kaolins DD3, DD3-Traité et SDBS-DD3, suivie de leur caractérisation à l'aide de diverses méthodes physico-chimiques. Ces matériaux ont ensuite été évalués pour leur capacité d'adsorption du colorant bleu de méthylène (BM). De plus, les matériaux synthétisés, DD3-Traité et SDBS-DD3, ont été testés dans le cadre du traitement d'un effluent textile industriel. Enfin, le DD3-Traité a été soumis à une modélisation et optimisation à l'aide d'approches d'intelligence artificielle, notamment la régression par processus gaussien (GPR) et l'optimisation par essaim de particules (PSO). Les résultats obtenus peuvent être résumés comme suit :

- Les matériaux DD3, DD3-Traité et SDBS-DD3, préparés sous forme de poudre, ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques physico-chimiques, notamment FRX, FTIR, MEB/EDX, DRX et BET, afin d'évaluer leurs propriétés. Les analyses BET ont démontré l'efficacité du traitement à l'acide sulfurique DD3-Traité, qui a significativement augmenté la surface spécifique, améliorant ainsi les performances du kaolin. Cela est illustré par une surface spécifique de 155,1 m<sup>2</sup>/g et une capacité d'adsorption pour le bleu de méthylène (BM) de 150,43 m<sup>2</sup>/g, comparées à celle du kaolin brut DD3, qui est de 67,60 m<sup>2</sup>/g. En outre, les résultats relatifs au matériau SDBS-DD3 ont révélé que, malgré une réduction de la surface spécifique due au greffage au SDBS (passant de 67,60 m<sup>2</sup>/g à 46,25 m<sup>2</sup>/g), une amélioration substantielle

de la capacité d'adsorption du BM a été observée, atteignant une augmentation de 52,57 %. Ces données mettent en évidence l'efficacité des modifications apportées au DD3, renforçant son potentiel pour des applications d'adsorption dans des contextes environnementaux.

- L'étude a mis en évidence que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les matériaux synthétisés est influencée par divers paramètres, tels que le pH, la température, le temps de contact et la masse d'adsorbant. Les données expérimentales ont été bien ajustées par le modèle isotherme de Langmuir et suivent une cinétique de pseudo-second ordre. Ces résultats suggèrent une adsorption en monocouche et une forte affinité entre le colorant BM et l'adsorbant modifié. Les performances maximales obtenues montrent une capacité d'adsorption de 93,78 mg/g pour le matériau DD3-SDBS, contre 67,60 mg/g pour le DD3-Traité et 44,48 mg/g pour le DD3 brut, démontrant ainsi l'efficacité accrue des modifications apportées.
- L'analyse thermodynamique a montré que l'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur les adsorbants DD3, DD3-Traité et DD3-SDBS est faisable, spontanée et majoritairement endothermique dans la plage de température de 298 à 328 K. Cette observation est confirmée par les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ < 0$ ) observées pour ces processus. Le changement d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) à pH naturel a été mesuré à +8,4 kJ/mol pour le DD3 et +14,05 kJ/mol pour le DD3-Traité. À pH 11, ces valeurs ont augmenté, atteignant respectivement +3,69 kJ/mol et +27,09 kJ/mol, confirmant ainsi la nature endothermique du processus. En revanche, pour le SDBS-DD3 à pH naturel, un comportement exothermique a été observé, avec un  $\Delta H^\circ$  de -14,62 kJ/mol ( $\Delta H^\circ < 0$ ). Les variations de  $\Delta H^\circ$  en fonction des différentes conditions expérimentales mettent en évidence l'impact significatif du pH sur l'énergie d'adsorption. Par ailleurs, toutes les valeurs de  $\Delta H^\circ$  restant inférieures à 40 kJ/mol indiquent que le mécanisme d'adsorption est principalement dominé par des interactions faibles de type physisorption. De plus, l'augmentation positive de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) suggère une augmentation du désordre à l'interface solide-solution, ce qui reflète un processus thermodynamiquement favorable et un mécanisme d'adsorption efficace.
- L'analyse de la qualité des eaux usées issues d'une usine textile a démontré la haute performance des adsorbants DD3-Traité et DD3-SDBS dans le traitement par adsorption. Ces matériaux ont permis une réduction significative des paramètres physico-chimiques étudiés, notamment de la DBO<sub>5</sub> et de la DCO. Le DD3-SDBS et le

DD3–Traité ont atteint des taux de décoloration de 93,62 % et 93,47 % après, respectivement, 15 et 7 minutes de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat.

- L'optimisation des paramètres à l'aide d'approches d'apprentissage automatique (Machine Learning), en particulier la régression par processus gaussien couplée à l'optimisation par essaims de particules (GPR-PSO), a permis de prédire avec une grande précision les performances d'adsorption. Cette méthode s'est révélée efficace pour optimiser le processus d'adsorption du bleu de méthylène (BM) sur le kaolin DD3–Traité. À notre connaissance, il s'agit de la première étude utilisant un modèle d'intelligence artificielle pour optimiser l'efficacité d'un kaolin traité à l'acide sulfurique dans ce contexte spécifique.

Les résultats expérimentaux obtenus sont prometteurs et encouragent à poursuivre ce travail. Ils ouvrent de nombreuses perspectives en vue d'une amélioration et d'une extension éventuelles de cette étude, mettant en lumière l'importance de :

- Étudier la régénération des adsorbants synthétisés afin d'optimiser leur durée de vie et de favoriser leur réutilisation dans des cycles d'adsorption successifs.
- Optimiser les paramètres influençant l'adsorption du bleu de méthylène (BM) à l'aide de méthodologies de plans d'expériences.
- Combiner des approches d'apprentissage automatique avec la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) pour affiner les paramètres déterminants de l'adsorption des effluents à l'aide du matériau DD3–SDBS.
- Perfectionner les procédés d'adsorption tout en évaluant l'efficacité des modifications de surface sur l'élimination d'autres catégories de polluants industriels (organiques ou inorganiques).
- Développer de nouvelles stratégies de modification du kaolin DD3 pour étendre ses performances à l'adsorption de colorants anioniques ou d'autres composés polluants spécifiques.
- Réaliser des essais à plus grande échelle (échelle pilote) pour évaluer la faisabilité du procédé dans des conditions réelles dans le traitement des eaux usées.



***Brevets, Publications et  
Communications***

---

## **Publications, brevets d'invention et communications**

---

### **Brevet d'invention national**

- **Hamri, N.** ; Mouni, L. ; Bollinger, J-C. ; Boukerroui, A. ; Imessaoudene, A. ; Bouchelkia, N. « Elaboration de nouveaux matériaux à base de sous-produit du kaolin par modification organophile : applications dans le traitement des eaux usées », délivré par d'INAPI n° 12288, 2024.
- Bouchelkia, N. ; Mouni, L. ; **Hamri, N.** ; Belkacemi, H. ; Bollinger, J-C. « Elaboration d'un géomatériau par mélange d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de Jujube, d'un sous-produit de Kaolin et du plâtre extra fin ; application à l'élimination du bleu de méthylène », délivré par d'INAPI n° 12822, 2024.

### **Publications scientifiques internationales**



- **Hamri, N.**, Imessaoudene, A., Hadadi, A., Cheikh, S., Boukerroui, A., Bollinger, J. C., ... & Mouni, L. (2024). Enhanced adsorption capacity of methylene blue dye onto kaolin through acid treatment: batch adsorption and machine learning studies. *Water*, 16(2), 243.
- **Hamri, N.**, Imessaoudene, A., Bouchelkia, N., Boudraa, R., Cheikh, S., Bollinger, J. C., ... & Mouni, L. (2024). Innovative surface modification of Kaolinite by direct grafting of an anionic surfactant to improve pollutant adsorption and effluent decontamination. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1-20.

### **Communications scientifiques**

- **Hamri, N.** ; Mouni, L. « Etude de l'adsorption du bleu de méthylène sur le kaolin de Tamazert » (SIEAB-2017), Université de Bouira, 27-28 Novembre 2017.
- Bouchelkia, N.; Ben Azouz, K.; Tahraoui, H.; Belkacemi, H.; **Hamri, N.**; Mameri, A.; Imessaoudene, A.; Bourzama, N.; Ifourah, N., Mouni, L., Characterization and optimization via Plackett-Burman and Box-Behnken designs, international seminar on bioresources and sustainable development (BDD 2023), Université de Bouira, 3-7 Mai 2023.

## Article

# Enhanced Adsorption Capacity of Methylene Blue Dye onto Kaolin through Acid Treatment: Batch Adsorption and Machine Learning Studies

Nadia Hamri <sup>1,2</sup>, Ali Imessaoudene <sup>2</sup>, Amina Hadadi <sup>2</sup>, Sabrina Cheikh <sup>2</sup>, Abdelhamid Boukerroui <sup>1,3</sup>, Jean-Claude Bollinger <sup>4</sup>, Abdeltif Amrane <sup>5</sup>, Hichem Tahraoui <sup>6,7</sup>, Hai Nguyen Tran <sup>8,9</sup>, Abdelrahman O. Ezzat <sup>10</sup>, Hamad A. Al-Lohedan <sup>10</sup> and Lotfi Mouni <sup>2,\*</sup>

- <sup>1</sup> Département de Chimie, Faculté des Sciences Exactes, Université de Bejaia, Bejaia 06000, Algeria; nadia.hamri@univ-bejaia.dz (N.H.)
  - <sup>2</sup> Laboratoire de Gestion et Valorisation des Ressources Naturelles et Assurance Qualité, Faculté SNVST, Université de Bouira, Bouira 10000, Algeria; a.imessaoudene@univ-bouira.dz (A.I.); a.hadadi@univ-bouira.dz (A.H.); s.cheikh@univ-bouira.dz (S.C.)
  - <sup>3</sup> Technology Laboratory of Materials and Process Engineering (LTMGP), University of Bejaia, Bejaia 06000, Algeria
  - <sup>4</sup> Laboratoire E2Lim, Faculté des Sciences et Techniques, Université de Limoges, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France; jean-claude.bollinger@unilim.fr
  - <sup>5</sup> Université de Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR—UMR6226, 35000 Rennes, France; abdelatif.amrane@univ-rennes1.fr
  - <sup>6</sup> Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques, Department of Process Engineering, University of Ferhat Abbas, Setif 19137, Algeria; hichemm.tahraoui@gmail.com
  - <sup>7</sup> Laboratory of Biomaterials and Transport Phenomena (LBMPT), University of Médéa, Nouveau Pôle Urbain, Médéa 26000, Algeria
  - <sup>8</sup> Center for Energy and Environmental Materials, Institute of Fundamental and Applied Sciences, Duy Tan University, Ho Chi Minh City 700000, Vietnam; trannguyenhai@duytan.edu.vn
  - <sup>9</sup> Faculty of Environmental and Chemical Engineering, Duy Tan University, Da Nang 550000, Vietnam
  - <sup>10</sup> Department of Chemistry, College of Sciences, King Saud University, Riyadh 11451, Saudi Arabia; aezzat@ksu.edu.sa (A.O.E.); hlohedan@ksu.edu.sa (H.A.A.-L.)
- \* Correspondence: l.mouni@univ-bouira.dz



**Citation:** Hamri, N.; Imessaoudene, A.; Hadadi, A.; Cheikh, S.; Boukerroui, A.; Bollinger, J.-C.; Amrane, A.; Tahraoui, H.; Tran, H.N.; Ezzat, A.O.; et al. Enhanced Adsorption Capacity of Methylene Blue Dye onto Kaolin through Acid Treatment: Batch Adsorption and Machine Learning Studies. *Water* **2024**, *16*, 243. <https://doi.org/10.3390/w16020243>

Academic Editor: Wenjie Zhang

Received: 15 December 2023

Revised: 1 January 2024

Accepted: 4 January 2024

Published: 10 January 2024



**Copyright:** © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** Algerian kaolinite, sourced from Djebel Debbagh nuance 3 (DD3), was used as a low-cost adsorbent to remove methylene blue (MB) dye from water. Its adsorption capacity was enhanced through sulfuric acid treatment (treated-DD3). In response to the urgent demand for clean water, various technologies have been developed to address dye removal from wastewater. This study, specifically delving into the treatment of textile wastewater, examined the efficacy of treated-DD3 through adsorption processes. The acid treatment increased the surface area and pore volume of DD3. X-ray diffraction showed crystalline phases in both, with treated-DD3 having higher crystallinity. Fourier-transform infrared spectroscopy found no significant differences post-acid treatment. Scanning electron microscopy revealed DD3 had large, stacked particles with low surface area, while treated-DD3 had increased porosity and a smoother surface. Various parameters affecting MB adsorption were studied. The Langmuir and Freundlich models were used for isotherm parameters. Treated-DD3 exhibited a higher MB adsorption capacity (64.58 mg/g according to the Langmuir model) than DD3 (44.48 mg/g). Thermodynamic analysis indicated spontaneous and endothermic MB adsorption onto both DD3-BM and treated-DD3-BM systems under different pH conditions. Treated-DD3 effectively reduced chemical oxygen demand (from 304.056 mg/L to 34.44 mg/L) and biological oxygen demand (from 80 mg/L to 20 mg/L) in real textile wastewater. The adsorbent exhibited rapid removal and decolorization, surpassing 93% within the first 7 min of the experiment. The Gaussian process regression and particle swarm optimization (GPR-PSO) predicted MB adsorption capacity effectively ( $R = 0.9989$ ,  $R^2 = 0.9978$ ,  $\text{adj-}R^2 = 0.9978$ ,  $RMSE = 1.1390$ , and  $MAE = 0.3926$ ).

**Keywords:** Algerian kaolinite; acid treatment; methylene blue; adsorption; Gaussian process regression; particle swarm optimization



## Innovative surface modification of Kaolinite by direct grafting of an anionic surfactant to improve pollutant adsorption and effluent decontamination

Nadia Hamri, Ali Imessaoudene, Nasma Bouchelkia, Reguia Boudraa, Sabrina Cheikh, Jean-Claude Bollinger, Aymen Amine Assadi, Abdelhamid Boukerroui & Lotfi Mouni

**To cite this article:** Nadia Hamri, Ali Imessaoudene, Nasma Bouchelkia, Reguia Boudraa, Sabrina Cheikh, Jean-Claude Bollinger, Aymen Amine Assadi, Abdelhamid Boukerroui & Lotfi Mouni (11 Jan 2025): Innovative surface modification of Kaolinite by direct grafting of an anionic surfactant to improve pollutant adsorption and effluent decontamination, Journal of Dispersion Science and Technology, DOI: [10.1080/01932691.2024.2448761](https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2448761)

**To link to this article:** <https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2448761>



Published online: 11 Jan 2025.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)

## Résumé

Cette étude évalue le potentiel d'amélioration du kaolin algérien (DD3) comme adsorbant économique pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) dans l'eau, à travers deux modifications : un traitement à l'acide sulfurique et un greffage par dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS). Le DD3 traité à l'acide (DD3-Traité) a montré une augmentation de la surface spécifique, du volume des pores et de la cristallinité, atteignant une capacité d'adsorption de 64,58 mg/g, contre 44,48 mg/g pour le DD3 brut, selon le modèle isotherme de Langmuir. En dépit d'une surface BET plus faible, le matériau greffé (SDBS-DD3) a affiché une capacité encore plus élevée de 93,78 mg/g, mettant en évidence l'impact des interactions de surface renforcées. L'analyse thermodynamique a confirmé des processus d'adsorption spontanés et endothermiques pour les deux matériaux, avec une cinétique correspondant au modèle du pseudo-second ordre. En conditions réelles, appliqués au traitement des effluents textiles, les deux matériaux ont permis une réduction notable des polluants : le DD3-Traité a abaissé la demande chimique en oxygène (DCO) de 304,06 mg/L à 34,44 mg/L, tandis que le SDBS-DD3 a obtenu une réduction de 94 %, ramenant la DCO à 28,74 mg/L en quelques minutes. Les deux adsorbants ont également permis une décoloration rapide des effluents, avec une efficacité supérieure à 93 % pour le SDBS-DD3. Ces résultats soulignent le potentiel des kaolins modifiés comme solutions performantes et durables pour le traitement des eaux usées industrielles, le matériau greffé SDBS-DD3 se démarquant par ses performances supérieures en adsorption et en élimination des polluants.

## Abstract

This study explores the enhancement of Algerian kaolinite (DD3) as a cost-effective adsorbent for methylene blue (MB) dye removal from water through two modification approaches: sulfuric acid treatment and grafting with sodium dodecylbenzene sulphonate (SDBS). Acid Treated-DD3 exhibited increased surface area, pore volume, and crystallinity, enhancing its adsorption capacity to 64.58 mg/g, as compared to 44.48 mg/g for unmodified DD3, according to the Langmuir isotherm model. Conversely, SDBS-DD3, despite a reduced BET surface area, achieved an even higher adsorption capacity of 93.78 mg/g, highlighting the role of enhanced surface charge interactions. Thermodynamic analyses revealed spontaneous and endothermic adsorption processes for both modifications, with the kinetics aligning with the pseudo-second-order model. In real textile wastewater treatment, both materials demonstrated substantial pollutant reduction. Acid-treated DD3 reduced chemical oxygen demand (COD) from 304.056 mg/L to 34.44 mg/L, while SDBS-DD3 achieved a COD reduction of 94% within 2 minutes, lowering COD to 28.740 mg/L. Both modifications demonstrated rapid dye decolorization, with SDBS-DD3 achieving 93% removal efficiency within minutes. These findings emphasize the potential of both modified DD3 materials as efficient and scalable solutions for addressing industrial wastewater challenges, with SDBS-DD3 offering superior performance in adsorption capacity and pollutant removal efficiency.

## ملخص

تستعرض هذه الدراسة تحسين الكاولين الجزائري (DD3) كمادة ماصة اقتصادية لإزالة الأزرق الميثيلين (MB) من الماء باستخدام طريقتين للتعديل: المعالجة بحمض الكبريتيك والتغطية بمركب دوديسيل بنزين سلفات الصوديوم (SDBS). أظهر DD3 المعالج بالحامض (DD3-معالج) زيادة في المساحة وحجم المسام والبلورية، مما زاد من قدرته الامتصاصية لتصل إلى 64.58 ملغ/غ، مقارنة بـ 44.48 ملغ/غ للـ DD3 غير المعدل، وفقاً لنموذج التوازن الإيزوثيرمي لانغماير. من ناحية أخرى، على الرغم من انخفاض مساحة سطح SDBS-DD3، فقد حقق قدرة امتصاص أعلى تصل إلى 93.78 ملغ/غ، مما يبرز دور التفاعلات المحسنة للشحنات السطحية. كشفت التحليلات الديناميكية الحرارية عن عمليات امتصاص تلقائية وماصة للحرارة لكلتا الطريقتين، مع توافق الحركية مع نموذج التفاعل من الرتبة الثانية. في إطار معالجة المياه العادمة الصناعية، أظهرت المواد المعدلة تقليصاً كبيراً في الملوثات، حيث قام DD3 المعالج بحمض الكبريتيك بتقليل الطلب الكيميائي على الأوكسجين (DCO) من 304.056 ملغ/لتر إلى 34.44 ملغ/لتر، بينما قام SDBS-DD3 بتحقيق تقليص بنسبة 94% في الـ DCO في دقيقتين، ليخفض الـ DCO إلى 28.740 ملغ/لتر. أظهرت التعديلات أيضاً إزالة سريعة للأصباغ، حيث وصل SDBS-DD3 إلى كفاءة إزالة تزيد عن 93% في بضع دقائق. تؤكد هذه النتائج على إمكانات المواد المعدلة DD3 كحلول فعالة وقابلة للتوسع لمواجهة تحديات المياه العادمة الصناعية، حيث يقدم SDBS-DD3 أداءً متفوقاً من حيث القدرة الامتصاصية وكفاءة إزالة الملوثات.