

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Sétif 1 FERHAT ABBAS

FACULTÉ DE TECHNOLOGIE

THÈSE

Présentée au Département de Génie des Procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Génie Chimique

Par

RADJAI Manelle

THÈME

**Préparation et caractérisation de nouveaux
matériaux mésoporeux pour l'élimination des
colorants**

Soutenue le 19/10/2024 devant le Jury :

DJERBOUA Ferhat	Professeur	Univ. Sétif 1 Ferhat ABBAS	Président
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. Sétif 1 Ferhat ABBAS	Directeur de thèse
CHEBLI Derradji	Professeur	Univ. Sétif 1 Ferhat ABBAS	Examineur
MERROUCHE Abdellah	Professeur	Univ-Mohamed BOUDIAF M'sila	Examineur
REFFAS Abdelbaki	Professeur	Univ-Mohamed BOUDIAF M'sila	Examineur
MAJDOUB Hatem	Professeur	Univ. Monastir	Invité

Dédicaces

À mon père : RADJAI Layachi

Cela a été pour moi une bénédiction divine de t'avoir comme père, toi qui as tout accepté pour que je sois ce que je suis aujourd'hui. Tu m'as inculqué le savoir-vivre, le savoir-être et le savoir-faire. Tu m'as inscrite à l'université et veillé jour après jour à ma réussite. Cher papa, les mots me manquent pour exprimer toute ma gratitude envers toi. Cependant, en tant que ta fille, je te demande humblement pardon pour toutes les fois où j'ai pu te blesser. Papa, qu'ALLAH te garde parmi nous le plus longtemps possible et te bénisse. Amen !

À ma mère : ZITOUNI Noura

Je ne saurais trouver les mots appropriés pour t'exprimer ma reconnaissance en ce jour béni, jour de joie que fait ALLAH. Toi qui me connais mieux que quiconque, toi qui as tout accepté pour moi, maman, ce travail est l'œuvre de tes précieux conseils et de ton attachement infini à l'éducation de tes enfants. Maman, pardon aussi pour mes faiblesses et mes erreurs. Qu'ALLAH, Maître de l'univers, t'accorde grâce sur grâce et te garde près de nous. Amen !

À mon frère et mes sœurs : Randa, Hadjer, Foudil, Assala et Malak

Vous avez été d'un grand soutien pour moi pendant ce long processus. Ce travail est aussi le vôtre.

À mon mari : KEDJOUTI Seddik

À toi, mon amour, mon partenaire de vie, qui m'as toujours soutenue, encouragée et aimée dans chaque étape de ce parcours. Ta patience, ta sagesse et ton amour inébranlable ont été pour moi des sources d'inspiration constantes. Ce travail, ainsi que tout ce que j'ai accompli, te sont dédiés. Qu'ALLAH te bénisse, te protège et t'accorde la réussite dans tout ce que tu entreprends. Je te remercie du fond du cœur pour ta présence à mes côtés.

À mes filles chéries : Meriouma et Assouma

Toute ma réussite sur cette terre vous revient. Qu'ALLAH me donne le temps nécessaire pour vous aimer et vous voir devenir des femmes accomplies.

À tous ceux qui m'ont soutenue, encouragée, et à mes êtres chers :

Merci du fond du cœur pour vos encouragements, votre amour et votre soutien constant. Vous êtes ma force et ma source d'inspiration. Votre présence à mes côtés est un véritable cadeau. Qu'ALLAH vous bénisse et vous accorde le meilleur.

Manelle

Remerciements

Avant tout, je tiens à exprimer ma gratitude envers **ALLAH** pour le courage qu'Il m'a accordé pour mener à bien ce modeste travail jusqu'à son terme. Je reconnais que mon succès résulte non seulement de mon travail acharné, mais également du soutien précieux que j'ai reçu tout au long de mon parcours. C'est grâce à ce soutien constant que j'ai pu avancer et surmonter les défis rencontrés. Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse. J'espère que les liens professionnels et personnels établis au cours de ces années d'études continueront de se renforcer à l'avenir.

Tout d'abord, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, le **Professeur Mokhtar BOUTAHALA**, pour son soutien inestimable et sa guidance constante. Il a été mon encadrant durant toute la durée de mon parcours en **Magistère** et en **Doctorat**. Grâce à ses conseils éclairés, il a orienté mes recherches et m'a soutenue dans les moments les plus difficiles. Son apport scientifique et pédagogique est précieux et irremplaçable. Travailler à ses côtés a été un véritable privilège. Je lui suis profondément reconnaissante pour son accompagnement, non seulement scientifique mais aussi personnel, tout au long de l'élaboration de cette thèse. Merci infiniment.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers le **Professeur Ferhat DJERBOUA**. Monsieur, c'est un grand honneur que vous nous faites en acceptant de présider ce jury lors de ma soutenance de thèse, malgré vos multiples occupations. Vos qualités professionnelles et sociales notamment votre disponibilité et votre amour du travail bien fait font de vous un professeur admiré et respecté de tous. Retrouvez ici Monsieur l'expression de notre sincère reconnaissance.

Je remercie également les **Professeurs Derradji CHEBLI, Abdellah MERROUCHE et Abdelbaki REFFAS** d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour leurs précieux retours. Messieurs, vous nous faites un grand honneur en acceptant de juger ce travail. Par ce geste, vous témoignez de l'importance que vous accordez à la formation de vos étudiants, parmi lesquels nous avons l'honneur de figurer. Vos critiques constructives et vos suggestions ne feront qu'enrichir et parfaire ce modeste travail. Votre approche accessible et bienveillante force notre admiration. Messieurs, soyez assurés de nos plus profonds respects et de notre reconnaissance sincère.

Je souhaite également remercier chaleureusement les membres du Laboratoire de **Génie des Procédés Chimiques de l'Université Sétif 1 Ferhat Abbas** pour leur accueil et leur soutien tout au long de mon travail de recherche. Malgré tous les problèmes qu'on rencontrait au laboratoire, nous nous sommes toujours soutenus et nous arrivions toujours à nous en sortir.

Mes remerciements vont également au **Professeur Hana FERKOUS** pour m'avoir accueillie au sein du **Laboratoire de Physique des Matériaux** de l'Université de Bordj Bou Arreridj, où j'ai pu réaliser une grande partie de mes travaux pratiques. Je lui suis reconnaissante pour son aide précieuse et son soutien constant.

Je suis également très reconnaissante envers le **Professeur Hatem MAJDOUB** et Mademoiselle **Zayneb DJEBALI** du Laboratoire des Interfaces et des Matériaux Avancés de **l'Université de Monastir**, pour leur accueil chaleureux. Je les remercie particulièrement de m'avoir fait découvrir les techniques d'extraction et d'avoir partagé avec moi leurs vastes connaissances. Leur aide m'a également permis de réaliser les caractérisations par les méthodes **BET, TEM** et **FTIR**, qui ont été essentielles à la réussite de ma recherche.

Je tiens également à remercier Monsieur **Guy RAFFIN** de l'Université Claude BERNARD Lyon 1 (France), qui m'a permis de réaliser l'analyse **ATG** dans son laboratoire et pour sa supervision.

Je tiens à remercier vivement toute l'équipe du **CRAPC** (Bousmail), qui m'a permis de réaliser les analyses **MEB** et **BET** au sein de son centre de recherche scientifique. Je leur suis particulièrement reconnaissante pour leur travail exceptionnel et pour le partage de leurs connaissances.

Un grand merci aux **Professeurs Marco Balsamo** et **Alessandro Erto** de l'Université de Naples Federico II (Italie), pour leurs corrections attentives, leurs conseils avisés et leur précieuse contribution à ce modeste travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers ma famille, mes amis et mes proches pour leur soutien indéfectible tout au long de cette aventure. Leur présence, leurs encouragements et leur compréhension face aux exigences de cette thèse ont été essentiels pour moi.

Je souhaite également adresser ma gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail de thèse. Votre confiance, votre expertise et votre soutien constant ont été des éléments fondamentaux de ma réussite. Je suis honorée d'avoir pu bénéficier de votre accompagnement tout au long de cette expérience.

RADJAI Manelle

Sommaire

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des symboles

Introduction générale.....1

Partie A : Etude Bibliographique

I-Toxicité des colorants de synthèse et importance de traitement.....6

I .1 historique.....6

I.2 Définition et classification6

I.3 Application et toxicité6

I.4 Les procédés d'élimination des colorants7

II- L'adsorption et ses mécanismes.....8

II.1 Historique.....8

II.2 Définitions10

II.3 Porosité et importance des matériaux poreux.....11

II.3.1 Historique et importance11

II.3.2 Matériaux adsorbants12

II.3.3 Surface externe et interne.....12

II.3.4 Porosité.....13

II.3.5 Classification des pores.....14

II.3.6 Caractérisation de matériaux poreux par isotherme d'adsorption15

III- Les grands types d'adsorbants.....20

III.1 production et Critère de choix et selection d'un adsorbant.....20

III.2 Biosorbants et Biosorption.....20

III.3 Biosorption21

III.3.1 Définition de la biosorption.....21

III.3.2 Classification des biosorbants..... 22

III.4. Généralités sur la terre de diatomées22

III.4.1 Terres de diatomées.....24

III.4.2 Diatomées.....24

III.4.3 Surface de la diatomite.....	25
III.4.4 Propriétés physico-chimiques de la diatomite.....	26
III.4.5 Production mondiale de la diatomite	27
III.4.6 Littérature sur l'utilisation des diatomites et diatomites modifiées pour l'élimination de divers polluants.....	28
III.5 Généralités sur les fibres cellulosiques.....	31
III.5.1 cellulose.....	33
III.5.2 nanocellulose.....	34
III.5.3 Méthodes de production des NFC.....	36
III.5.4 Littérature sur l'utilisation d'adsorbants à base de cellulose modifiée pour l'élimination de divers polluants.....	37
III.6 Bio composites à base de diatomite et des fibres ou nano fibre cellulosique.....	39

Partie B : Partie Expérimentale

I. Matériels et Méthodes

I.1. Introduction.....	42
I.2. Réactifs et matériaux précurseurs.....	42
I.3. Purification de la diatomite (DT).....	43
I.4. Préparation de nanofibrilles d'holocellulose anioniques (A-CNF).....	44
I.4.1. Pré-extraction à l'eau chaude.....	44
I.4.2. Elimination des Graisses et cires.....	45
I.4.3. Délignification (élimination de la lignine).....	45
I.4.4. Blanchiment : extraction de l'holocellulose.....	46
I.4.5. Production de CNFs par homogénéisation à haute pression.....	46
I.4.6. Oxydation des fibres avec le radical TEMPO	46
I.5. Préparation de nanocomposites A-CNF/DT	49
I.6. Caractérisations des adsorbants.....	49
I.7. Etalonnage et dosage des solutions.....	52
I.8. Etude d'adsorption en systèmes batch	55
I.9. Régénération de nanocomposite A-CNF/DT	62
I.10. Analyse d'erreur	62
I.11. Simulation dynamique moléculaire.....	63

II. Caractérisation des Adsorbants

II .1. Analyse texturale.....	64
II .2. Analyse FTIR	66
II .3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX)	68
II .4. Stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (TGA)	70
II .5. Microscopie électronique à balayage MEB.....	70
.II.6. Le point de charge nulle (pH_{PZC}).....	72

III. Etude de l'élimination du Bleu de méthylène et du Carmin d'Indigo

III.1. Sélection du meilleur nanocomposite pour l'élimination des colorants : IC et MB.....	74
III.2. Effet du pH sur l'adsorption.....	75
III.3. Eude de l'effet de la masse d'A-CNF/DT sur l'adsorption des colorants	78
III.4 Effet de la température sur l'adsorption des colorants modèles et les caractéristiques thermodynamiques	79
III.5 Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption.....	82
III.6 Isotherme d'adsorption.....	86
III.7 Analyse physique statistique	91
III.8. Etudes de la régénération.....	92
III.9. Etude théorique par la méthode de Monte-Carlo.....	93
III.9.1. Configurations d'équilibre	93
III.9.2. Discussion sur le mécanisme d'adsorption	95

Conclusion générale	98
----------------------------------	----

Annexes	101
----------------------	-----

Références

Liste des figures

Partie A : Etude Bibliographique

Figure 1 Industries responsables de la présence d'effluents de colorants dans l'environnement	7
Figure 2 Représentation de l'adsorption physique et l'adsorption chimique	11
Figure 3 Mécanisme d'adsorption sur un Matériau poreux.....	12
Figure 4 Différents types de porosité	13
Figure 5 Répartition Des Usages De La Diatomite Dans Les Différentes Industries En 2017 ..	23
Figure 6 MEB de différents types et tailles de diatomées : (A) Biddulphia reticulata. Coquille entière ou frustule d'une diatomée centrée montrant des valves et des ceintures. (B) Diploneis sp. frustules de diatomées pennées entières dans lesquelles des raphés ou fentes, des valves et des ceintures peuvent être vus. (C) Eupodiscus rayonné. Vue d'une seule valve d'une diatomée centrée (D) Melosira varians. frustule d'une diatomée centrée, montrant les deux valves et quelques bandes de ceinture.....	25
Figure 7 Différents types de liaisons à la surface de la silice.....	26
Figure 8 Répartition géographique de la production mondiale de diatomite en 2017	28
Figure 9 Nombre de rapports publiés sur l'élimination des colorants organiques et des ions métalliques par la diatomite et la diatomite modifiée de 2000 à 2020.....	29
Figure 10 Illustration des diverses méthodes de traitement de la diatomite et de modification de sa surface.....	29
Figure 11 Représentant adsorption du MB sur la diatomite	30
Figure 12 Structure chimique de la cellulose ; n : le degré de polarisation	34
Figure 13 Illustration schématique de la production de CNF et de CNC à partir de parois cellulaires de fibres par traitements mécaniques et chimiques, respectivement	35

Partie B : Partie Expérimentale

I. Matériels et Méthodes

Figure I.1 Photos (A): d'Ammophila arenaria, (B): la poudre de kieselguhr.....	43
Figure I.2 Elimination des Graisses et cires	45
Figure I.3 Représentation schématique des différentes étapes utilisées pour produire les A-CNFs (HHP : homogénéisateur à haute pression).....	48

Figure I.4 Aspect visuels des nanoholocelluloses anionique.	48
Figure I.5 Illustration schématique de la synthèse A-CNF/DT.....	49
Figure I.6 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.	51
Figure I.7 Spectre d'absorption UV-Vis de (a) : IC ($\lambda_{\max}=608$ nm) et (b) : MB ($\lambda_{\max}=659$ nm) (C=5mg/l ; pH neutre)	54
Figure I.8 Droite d'étalonnage de (a) : IC à 608 nm et (b) : MB à 659nm (pH neutre)	54
Figure I.9 Montage de la méthode Batch : Le dispositif est constitué d'un bain thermostaté dans lequel sont placés des erlenmeyers contenant les mélanges adsorbat + adsorbant. ...	57

II. Résultats et discussion : caractérisation

Figure II.1 isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C sur DT et A-CNF/DT.....	64
Figure II.2 Courbe PSD de l'adsorbant A-CNF/DT.....	65
Figure II.3 Spectres infrarouge de DT, d'A-CNF et de A-CNF/DT	67
Figure II.4 Diffractogrammes des échantillons : DT purifiée, fibrilles de Nanoholocellulose (A-CNF), Nanocomposite (A-CNF/DT)	68
Figure II.5 Analyse ATG de DT, A-CNF, A-CNF/DT.....	70
Figure II.6 Topographie de surface de matériaux avec différents grossissements (a, b, c : images MEB de diatomite purifiée ; d, e, f : images MEB de composite ; g, h : observation MEB, TEM de A-CNF et I : distribution de taille de A-CNF ; les cercles rouges indiquer les zones où la matrice de DT peut être vue)	71
Figure II.7 le point de charge nulle (pH_{PZC}) de la diatomite (DT) et du nanocomposite (A-CNF/DT)	72
Figure II.8 L'effet du pH du milieu sur la charge du nanocomposite : a) $pH \leq pH_{PZC}$; b) $pH \geq pH_{PZC}$	73

III. Résultats et discussion : Etude de l'élimination du Bleu de méthylène et du Carmin

d'Indigo par adsorption en batch

Figure III. 1 Efficacité d'élimination du MB et de l'IC par le nanocomposite A-CNF/DT avec différents rapports pondéraux.....	75
Figure III.2 L'effet du pH sur l'adsorption des colorants (carmin d'indigo et bleu de méthylène) par A-CNF/DT($T = 19 \pm 1$ °C, $C_0 = 100$ mg/l, $V = 50$ ml et $m_{ads} = 50$ mg).....	76

Figure III.3 Effet de la masse d'A-CNF/DT sur l'élimination des deux colorants (IC et MB) ($T=19 \pm 1^{\circ}\text{C}$, $C_0= 100 \text{ mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4$ pour les solution d'IC, $\text{pH} = 8$ pour les solution du MB solution, $t = 48\text{h}$).....	78
Figure III.4 Effet de la température sur l'adsorption du BM et l'IC sur A-CNF/DT. ($m=0.05 \text{ g}$, $C_0= 100 \text{ mg/L}$, $V=50 \text{ mL}$, $\text{pH} = 4$ pour les solution d'IC, $\text{pH} = 8$ pour les solution du MB solution, $t = 48\text{h}$).....	80
Figure III.5 Tracé des equations de Van't Hoff pour les processus exothermiques et endothermiques pour IC et MB, respectivement.....	81
Figure III.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants sur le nanocomposite A- CNF/DT selon le modèle PPO et PSO (A) ; modèle DIP (B) ; modèle de DF (C), $\text{pH}_{\text{IC}}=4$; $\text{pH}_{\text{BM}}=8$; $T=19^{\circ}\text{C}$; $m=50 \text{ mg}$; $V= 50 \text{ mL}$	84
Figure 7 Isothermes d'adsorption d'IC et du BM sur l'A-CNF/DT.....	92
Figure III.8 Isothermes d'adsorption IC et MB adaptés au modèle monocouche.	106
Figure III.9 Configurations d'équilibre d'adsorption MB et IC sur des surfaces de cellulose et de silice (deux possibilités de surface de silice. terminaison en silicium et terminaison en oxygène).	94
Figure III.10 mécanisme d'adsorption et les différents interactions adsorbant-adsorbat possible.....	97

Liste des tableaux

Partie A : Etude Bibliographique

Tableau 1 Les six types d'isothermes d'adsorption selon la classification UIPAC.....	16
Tableau 2 Sections efficaces de quelques adsorbats	18
Tableau 3 Teneur en cellulose de différentes espèces végétales	33

Partie B : Partie Expérimentale

I. Matériels et Méthodes

Tableau I.1 Propriétés et caractéristiques des colorants (IC et MB).....	43
Tableau I.2 Propriétés colloïdales des A-CNFs	47

II. Résultats et discussion : caractérisation

Table II.1. Caractéristiques texturales des adsorbants.....	66
---	----

III. Résultats et discussion : Etude de l'élimination du Bleu de méthylène et du Carmin d'Indigo par adsorption en batch

Tableau III.1 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur A-CNF/DT ...	81
Tableau III.2 Paramètres de la cinétique d'adsorption descolorants sur A-CNF/DT selon les modèles non linéaires: PPO, PSO	85
Tableau III.3 Paramètres de la cinétique d'adsorption des colorants sur A-CNF/DT selon les modèles : DIP et DF	86
Tableau III.4 Constantes des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Sips pour les isothermes d'adsorption d'IC et du MB sur A-CNF/DT.....	88
Tableau III.5 Comparaison de la capacité d'adsorption de certains matériaux trouvés dans la littérature vis-à-vis l'IC et le MB avec celles obtenues dans notre étude.	90
Tableau III.6 Cycles d'adsorption-désorption de MB et IC sur A-CNF/DT.	93
Tableau III. 7 Énergies d'adsorption (en kJ/mol) des IC et MB sur surfaces de cellulose ou de diatomite.	95

Liste des Symboles

n_{ads}^m	La capacité d'adsorption de la première couche en contact avec le solide.
P	La pression et P° la pression de vapeur saturante.
m^s	La masse de l'échantillon.
N_A	Le nombre d'Avogadro.
σ	La section transversale de la molécule adsorbée, elle dépend de la nature d'adsorbat.
m_{ads}^{sat}	La masse d'azote adsorbée à la saturation en grammes par grammes d'adsorbant.
M	Masse de l'adsorbant, [g].
$\rho_{N_2,liq}$	La densité de l'azote liquide à 77 K.
V_{pore}	Le volume des pores en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.
V	Volume de la solution de l'adsorbat, [L].
DO	Densité Optique.
I_0	L'intensité de la lumière incidente.
I	L'intensité de la lumière sortante.
l	La longueur du trajet optique [en m ou en cm].
$\mathcal{E}$	le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément [$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$].
C	La concentration du soluté, [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$].
C_e	La concentration à l'équilibre du soluté (adsorbat) étudié en solution, [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$].
C_0	La concentration initiale, [$\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$].
T	Température [K].
t	Temps [min].
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre, [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
q_t	Quantité adsorbée à l'instant t, [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
q_{max}	Quantité adsorbée maximale, [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$].
R%	Pourcentage d'adsorbat fixée à la surface de l'adsorbant, [%].
k_1	Constante de vitesse de réaction de pseudo-premier-ordre, [min^{-1}].
k_2	Constante de vitesse de réaction de pseudo-second-ordre, [$\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$].
k_{fd}	La constante de diffusion à travers un film, [min^{-1}].
K_L	Constante du Langmuir, [$\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$].

R_L	Facteur de séparation de Langmuir.
K_F	Constante du Freundlich, $\left[\frac{mg}{g} \cdot \left(\frac{L}{mg} \right)^{\frac{1}{n}} \right]$.
$\frac{1}{n}$	Constante du Freundlich représente l'intensité de l'adsorption.
K_s	La constante de Sips, $[(l.mg^{-1})^m]$, et m est l'exposant du modèle Sips.
ΔG°	Le changement d'énergie libre de Gibbs, $[kJ.mol^{-1}]$.
ΔS°	Le changement d'entropie, $[J.mol^{-1}. K^{-1}]$.
ΔH°	Le changement d'enthalpie $[kJ.mol^{-1}]$.
R	La constante des gaz parfaits, $[J.mol^{-1}. K^{-1}]$.
R^2	Le coefficient de détermination.
AIC	Le critère d'information d'Akaike.
NVT	Le critères de volume et de température normaux.
DFT	La théorie fonctionnelle de la densité.
TEMPO	Un composé organique $(CH_2)_3(CMe_2)_2NO\bullet$ (2,2,6,6-Tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy.
DTP	La distribution de la taille des pores.
AGU	Unité anhydroglucose.
CNF	nanofibrilles de cellulose, CNC nanocristaux de cellulose et MFC cellulose microfibrillée.
DT	diatomite, terre de diatomées.
A-CNF/DT	le nanocomposite basé sur des nanofibrilles d'holocellulose anioniques et de la diatomite.
<i>UV-Vis</i>	Spectrophotomètre UV-Visible.
BET	Analyse textural de calcule de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmet et Teller.
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.
DRX	Diffraction des rayons X.
MEB	Microscopie électronique à balayage.
PH_{PZC}	Point de charge nulle.
BM	Bleu de méthylène.
IC	Carmin d'indigo.

Introduction générale

Introduction générale

La croissance démographique brutale que connaissent les pays en développement, leurs conditions économiques difficiles, Construction des usines non guidée et chaotique, la Consommation de matériaux non respectueux de l'environnement et souvent non conformes aux normes internationales, entraînent une pollution anarchique, dans tous les secteurs de vie, difficilement contrôlable.

La lutte contre la pollution de l'eau constitue un objectif prioritaire dont la mise en œuvre s'appuie sur une combinaison d'actions d'État, d'organismes publics (collectivités locales, organismes financiers de bassin) et d'organismes privés (notamment industriels).

En fait, la pollution n'est pas un mythe : elle augmente avec les besoins de l'humanité, qui subit les répercussions de ses progrès technologiques et les lacunes de ses progrès scientifiques. C'est sans aucun doute l'un des problèmes les plus graves auxquels les pays industrialisés et urbanisés doivent faire face. Un certain niveau d'alerte est atteint : il alerte sur les dangers qui menacent notre environnement naturel et humain, ainsi que sur le cadre de vie, et rappelle l'importance de préserver la ressource en eau et de ne pas saboter et gaspiller cet élément vital pour les générations futures.

La pollution (ou contamination) de l'eau est la présence dans les masses d'eau de micro-organismes pathogènes et de produits chimiques toxiques liés aux effets de l'urbanisation, des activités agricoles et industrielles. Les conséquences de la pollution des milieux aquatiques sont nombreuses : mortalité massive d'espèces, eutrophisation et effets toxiques à différentes échelles de temps, maladies et perturbations endocriniennes.

De plus, la pollution de l'eau se traduit par une baisse mondiale de la qualité et de la quantité de l'eau potable, entraînant des conflits entre pays partageant des ressources en eau limitées. Parmi les polluants couramment présents dans l'eau, le benzène et les composés phénoliques, les composites chlorés et poly-chlorés, les herbicides, les pesticides, les détergents et tensioactifs, ainsi que les colorants sont les plus persistants et les plus difficiles à éliminer. Les colorants sont largement utilisés dans les industries de l'imprimerie, de l'alimentation, des cosmétiques et cliniques, en particulier dans l'industrie textile, en raison de leur stabilité chimique, de leur facilité de synthèse et de leur variété de couleurs. La demande mondiale de colorants est estimée à plus de 700 000 tonnes par an (*Hashem et El-Shishtawy 2001*). Selon (*Katheresan et al. 2018*) l'industrie textile est l'une des industries les plus gourmandes en eau,

produisant des déchets contenant des molécules organiques récalcitrantes présentant des problèmes de couleur, des concentrations élevées de DBO, DCO et de matières en suspension (*Kaushik et Malik 2009; Al-Fawwaz et Abdullah 2016*).

Plusieurs projets de recherche ont étudié la toxicité de différents types de colorants (mortalité, effets mutagènes et cancérogènes) et ont montré que les colorants basiques sont les plus toxiques (*Feiqiang et al. 2018*). Leur élimination efficace des eaux usées constitue donc un objectif prioritaire pour protéger l'environnement et la santé humaine dans le cadre du développement durable de la société moderne. Les eaux usées polluées par des colorants sont souvent traitées à l'aide de méthodes biologiques, physiques et chimiques, ainsi que la séparation membranaire (*S. Chakraborty et al. 2003*), la dégradation aérobie et anaérobie basée sur des micro-organismes (*Ramalho et al. 2002*), l'oxydation chimique (*Guocheng Zhu et al. 2020*), la coagulation et la floculation (*Le et al. 2020*) et l'osmose inverse (*Al-Bastaki 2004*) sont les principales options. Cependant, ces systèmes ne parviennent pas à éliminer une grande variété de colorants, sont généralement des technologies coûteuses (*Crini 2006*) et présentent certains inconvénients, tels que l'accumulation de boues condensées, ce qui nécessite des coûts de traitement et d'élimination supplémentaires.

Parmi les technologies d'assainissement appliquées à l'élimination des colorants des eaux usées, l'adsorption se distingue comme l'une des techniques de traitement des eaux usées couramment utilisées en raison de sa capacité énorme et puissante à éliminer la plupart des colorants, avec une efficacité généralement supérieure à celle des autres méthodes de purification (*Adegoke et Bello 2015; Hethnawi et al. 2017*). Comparée à d'autres méthodes de traitement des eaux usées, l'adsorption est une excellente technique d'élimination des colorants en raison de sa facilité de conception, de sa facilité de manipulation, de sa flexibilité, de son faible coût, de sa large gamme de propriétés chimico-physiques et microstructurales et de la non-toxicité des adsorbants utilisés (*Kismir et Aroguz 2011*). Le charbon actif est l'un des adsorbants souvent utilisés dans la décoloration des effluents et est cité par l'Agence américaine de protection de l'environnement des États-Unis comme l'un des meilleures technologies disponibles (*Sh. Gohr et al. 2022*). Bien que de nombreux chercheurs aient utilisé le charbon actif pour éliminer une large gamme de colorants des effluents de l'industrie textile, son utilisation quotidienne est associée à des prix de production élevés de la matière première et à la régénération des adsorbants usés.

De nombreux matériaux à faible coût, tels que l'argile (bentonite, kaolinite), les zéolites, les matériaux siliceux, les déchets agricoles et industriels, ainsi que les biosorbants, ont été

étudiés pour développer des adsorbants efficaces et économiques. Récemment, la diatomite modifiée et la cellulose ont suscité un intérêt considérable de la part de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés uniques et de leur grande disponibilité. La diatomite (DT) est une roche sédimentaire siliceuse de type gypse, molle, pulvérulente, terreuse et à grain très fin. Elle est généralement blanche si elle est pure, et chamois à gris in situ, et rarement noire. Elle se forme à partir d'une accumulation de silice hydratée amorphe (SiO_2 , H_2O) (*Khraisheh et al. 2005*), provenant des restes cellulaires de diatomées mortes dans les océans et les eaux douces (*Lewin 1961*). La diatomite possède une excellente structure poreuse, se caractérise par une faible conductivité thermique et une faible densité, et est chimiquement inerte dans la plupart des liquides et des gaz. En 2017, la diatomite a été produite dans 28 pays, les États-Unis devenant le premier producteur mondial, représentant 31 % de la production mondiale de 2,46 millions de tonnes métriques (tm). Le Danemark, avec 18 %, la Chine avec 17 %, ainsi que le Pérou et le Japon, avec 4 % chacun (*GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE et U.S. Geological Survey, 2017*), étaient les autres principaux producteurs. le matériau diatomite peut être utilisé comme isolant, abrasif de polissage doux, source de silice pour le ciment, et principalement comme adjuvant de remplissage pour des applications domestiques (59 % de la consommation domestique) (*Vanden Broeck 1960; Colin S. et al. 2018*). Il sert également de média filtrant pour différents matériaux, allant des peintures aux produits chimiques secs (*Mohd Shukry et al. 2020*).

Des études préliminaires ont montré que la diatomite est un matériau viable et peu coûteux pour l'élimination des métaux lourds (*Al-Degs et al. 2001*) et des colorants réactifs (*Al-Ghouti et al. 2003*) des eaux usées. Des articles de recherche ont également démontré l'importance des divers groupes fonctionnels présents à la surface de la diatomite sur les performances d'adsorption : les groupes OH et les ponts oxygène de l'extrémité du silane agissent comme des sites d'adsorption, comme le confirment les résultats de la spectroscopie FTIR. La distribution des groupes hydroxyles et des ponts silane, qui sont les principaux sites de réaction de surface, peut être introduite pour modifier la surface du diatomite (*Yuan et al. 2006; 2013*). La réactivité de ces groupes a un effet significatif sur la modification de la surface de la diatomite lors des traitements thermiques. (*Khraisheh et al. 2005*) ont montré que le traitement thermique de la diatomite à 980 °C modifie la porosité, la surface, les propriétés de diffusion et l'accessibilité des sites d'adsorption internes. En particulier, ils ont observé une diminution de la capacité d'adsorption des colorants pour la diatomite calcinée par rapport à l'échantillon parent. La surface de la diatomite peut également être modifiée par des méthodes chimiques. Par exemple,

(*Y. S. Al-Degs et al 2000*) ont prouvé que la capacité d'adsorption de la diatomite pour Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} pouvait être significativement améliorée en modifiant la surface avec de l'oxyde de manganèse. (*Xiong et Peng 2008*) ont montré que la diatomite modifiée par la ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ un minéral de fer amorphe, c'est un oxyhydroxyde de fer qui joue un rôle important dans les processus d'adsorption et de traitement des eaux) est utile pour éliminer le phosphore des eaux usées et de l'eau. (*Sprynskyy et al. 2010*) ont démontré la capacité de l'hexadécyltriméthylammonium (tensioactif cationique de formule chimique : $\text{C}_{16}\text{H}_{34}\text{N}$) à améliorer la capacité d'adsorption de la diatomite via l'uranium. Une nouvelle approche discutée par (*Huttenloch et al. 2001*), a utilisé de la diatomite modifiée au chlorosilane ($\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$) pour éliminer les composés aromatiques organiques des eaux usées.

D'autre part la cellulose, la ressource polymère naturelle la plus abondante, est une substance rentable et respectueuse de l'environnement. Elle est largement utilisée comme matière première dans l'industrie papetière pour fabriquer du papier et du carton, et elle s'est révélée polyvalente dans une variété d'applications. Les groupes hydroxyles de la cellulose, tout comme ceux de la diatomite, sont réactifs et peuvent être facilement modifiés par des réactions telles que l'estérification, l'oxydation et l'éthérification. De plus, la cellulose, qu'elle soit modifiée ou non, comme la cellulose cationisée provenant de la balle de riz (*Jiang et Hu 2019*), la cellulose régénérée (*Wang et al. 2021*), les nanoadsorbants cellulosiques obtenus à partir de l'enveloppe fruitière d'un arbre forestier (*Kumar Biswal et al. 2022*) et des nanocristaux de cellulose fonctionnalisés (*Mohammed et al. 2021*) ont été largement utilisés dans l'élimination des colorants. Cependant, les caractéristiques des adsorbants individuels ne sont pas très efficaces pour éliminer les micropolluants. Afin d'augmenter la capacité d'adsorption, des études ont montré que les composites inorganiques-organiques améliorent l'efficacité d'adsorption des micropolluants. Par exemple, le composite de lanthane incorporé dans la carboxyméthylcellulose-bentonite (*Sirajudheen et al. 2020*), le composite carboxyméthylcellulose/alginat/alcool polyvinylique/écorce de riz (*Bhatti et al. 2020*), les gels de polyacrylamide hydrolysé et de nanocristaux de cellulose (HPAM/CNC) (*Zhou et al. 2013*), ainsi que l'alcool polyvinylique/cellulose, ainsi que des aérogels composites de nanocristaux/graphène (PCGA) (*Wu et al. 2019*) ont été utilisés pour l'élimination de différents polluants.

Cependant, des recherches limitées ont été rapportées sur la combinaison de fibres de nanocellulose (CNFs) modifiées et de diatomite (*Dai et al. 2019; Xiao et al. 2014; Yang et al. 2016*), et à notre connaissance, l'incorporation de diatomite (DT) avec des nanofibres

lignocellulosiques modifiées n'a pas encore été étudiée. Dans ce contexte, nous nous sommes fixés comme principal objectif de cette thèse le développement d'une nouvelle stratégie pour produire un biosorbant peu coûteux, respectueux de l'environnement et facilement disponible, le nanocomposite A-CNF/DT, basé sur des nanofibrilles d'holocellulose anioniques (A-CNF), portant des groupes hydroxyle et de la diatomite (DT), par une méthode hydrothermale alcaline simple.

Cette thèse se divise en deux parties principales. Dans la première partie (partie A), nous exposons le contexte dans lequel ce travail a été réalisé, accompagné d'une étude bibliographique. Nous y rappelons les matériaux et les méthodes couramment utilisés pour la dépollution.

Dans la deuxième (partie B), la préparation des différents matériaux employés est décrite. Les techniques expérimentales utilisées, ainsi que les protocoles de préparation des échantillons, sont détaillées, de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus. Tous ces points sont présentés dans le premier chapitre de cette partie. Dans le chapitre II, nous décrivons la caractérisation chimique et physique de nos matériaux. Le chapitre III est consacré à l'étude de l'adsorption en discontinu par le matériau préparé, de deux colorants : le bleu de méthylène et le carmin d'indigo, qui servent de polluants modèles.

Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment en ce qui concerne l'utilisation des bio-adsorbants à plus grande échelle.

Partie A :

Etude Bibliographique

I-Toxicité des colorants de synthèse et importance de traitement

I.1 historique

L'industrie de la teinture textile existe depuis plus de 4 000 ans où les colorants ont été obtenus à partir de sources naturelles ([Ferreira et al. 2004](#)). L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Le grand changement dans les colorants est survenu suite à la découverte de la Mauveine par William Henry Perkin, en 1856, alors qu'il tentait de trouver une voie pour synthétiser la Quinine, un médicament utilisé pour soigner le Paludisme, le fléau de nombreux pays tropicaux ([Benkhaya, M' Rabet, et El Harfi 2020](#)). Ainsi, Henry Perkin, en tentant de synthétiser la quinine, a produit une nouvelle génération de colorant ([Saratale et al. 2011](#)). Plus tard, La production des couleurs a pris son essor chez de nombreux grands producteurs de pigments et de colorants.

I.2 Définition et classification

Un colorant design un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il est caractérisé par un assemblage de groupements chromophores, autochromes et des structures aromatiques conjuguées. Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) ([Benkhaya et al. 2020](#)), en lumière colorée.

La classification des colorants textiles est devenue essentielle en raison de l'augmentation remarquable de type et de nombre de ces derniers. La classification structurale de ces colorants peut être déterminée par les groupes fonctionnels suivants : anthraquinoniques, azoïques, phtalocyanines, xanthènes, indigoïdes, nitros, nitroso, etc ; en tenant compte de leurs structures chimiques ([Benkhaya, El Harfi, et El Harfi 2017](#)) ([Benkhaya et al. 2020](#)). Une autre classification était basée sur la méthode d'application de ces colorants à l'échelle industrielle. Les colorants sont regroupés en dispersés, directs, acides, réactifs, basiques, de cuve ([Anwer et al. 2019](#)) , etc.

I.3 Application et toxicité

La figure 1 montre que l'industrie des colorants constitue un domaine capital de la chimie d'où son importance. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, et des matières plastiques. Ils servent aussi à préparer des peintures, des produits alimentaires et pharmaceutiques, des vernis, comme additifs . Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux, la photographie, la biologie, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques) ([Mourtzinis et al. 2018](#)), etc...

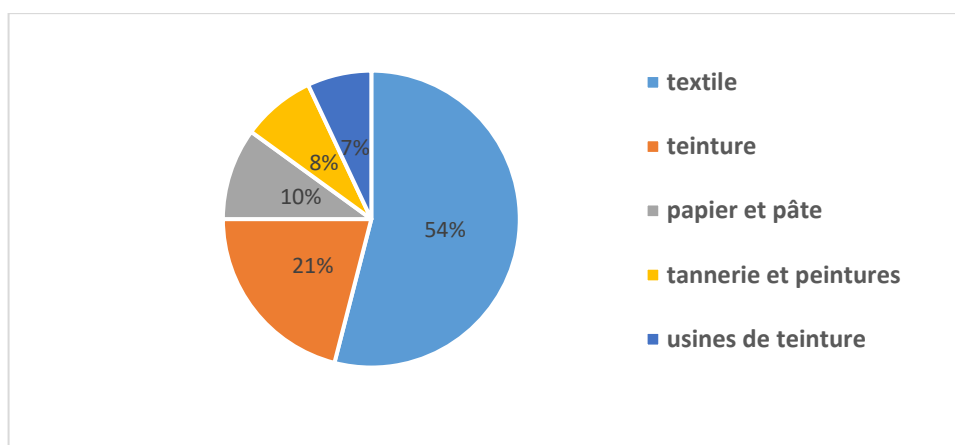


Figure 1 Industries responsables de la présence d'effluents de colorants dans l'environnement (Rauf et Salman Ashraf 2012).

En effet, les colorants synthétiques sont issus de produits pétroliers qui ne sont pas sans effet sur la santé humaine et l'environnement. Par ailleurs, à ce jour, les opérations de teinture nécessitent l'utilisation de très grandes quantités d'eau qui doivent être épurées avant rejet dans la nature. La problématique réside principalement dans le taux de fixation des colorants sur les fibres (variant entre 75 et 95 %) (Florence et al. 2022) qui implique que les effluents des industries textiles sont fortement souillés en colorants résiduels, auxquels il faut ajouter l'ensemble des produits chimiques et auxiliaires utilisés lors des différentes opérations d'ennoblissement. En effet, La production mondiale de colorants textiles est estimée à plus de 10 000 tonnes par an et environ 100 tonnes/an de colorants sont rejetés dans les eaux usées (Semeraro et al. 2015). Étant donné que ces substances toxiques résistent aux procédés de traitements généralement adoptés et résistent également à la biodégradation (M. Le Fustec 1976 ; Robinson et al. 2001). Par conséquent, le textile est aujourd'hui le deuxième secteur industriel le plus polluant au monde.

Les principaux risques des colorants textiles et synthétiques comprennent la pollution de l'eau et des sols, les réactions allergiques cutanées, les émissions de produits chimiques toxiques lors de la fabrication et de l'élimination, ainsi que les impacts sur la santé humaine et l'environnement. On a répertorié et synthétisé de nombreuses études montrant ces risques dans l'annexe 1.

1.4 Les procédés d'élimination des colorants :

À la fin des années 90, les méthodes de décoloration ne comprenaient que des processus primitifs de purification de l'eau tels que l'égalisation (de débit et de concentration) et la sédimentation en raison du fait qu'il n'y avait pas de limite de rejet d'effluent de colorant (Robinson et al. 2001) (Datta Madamwar et al. 2019). Après la constitution de normes de rejet d'effluents de colorants éligibles, des progrès ont été apportés en introduisant des méthodes d'élimination plus efficaces telles que les lits

filtrants (avec membrane constituée d'une grande variété de micro-organismes très actifs : bactéries, Protozoaires, bactériophages, qui dégradent les matières organiques) et le traitement par boues activées (**Mezohegyi et al. 2012 ; Pachaiappan et al. 2022**). Suite à cela, un système de traitement des colorants des eaux usées, rapporté dans les travaux de (**Katheresan, Kansedo, et Lau 2018**), a été introduit. Ce système, connu sous le nom de méthode traditionnelle d'élimination des colorants, a été mis en œuvre par les industries connexes pendant un certain temps jusqu'à ce qu'il soit abandonné en raison de son coût d'exploitation et de maintenance élevé .

Actuellement, de nombreuses recherches sont en cours pour trouver la méthode idéale d'élimination des colorants afin que les eaux usées de colorant puissent être récupérées et réutilisées. Bien que de nombreuses méthodes d'élimination des colorants aient été étudiées au cours des 30 dernières années, à savoir les traitements biologiques, chimiques et physiques (**Tang et al. 2018**), seules quelques-unes d'entre elles sont réellement mises en œuvre par les industries concernées en raison des limites imposées par la plupart des méthodes (**Rafatullah et al. 2010**) (**l'annexe 2** discute la plus part de ces méthodes).

Les méthodes d'élimination physique des colorants ont un pourcentage d'élimination allant de 86,8 à 99 %, dont la méthode d'adsorption se classant en tête de liste (Katheresan et al. 2018).

L'adsorption de molécules organiques telles que celles des colorants s'est révélée être une technique de traitement intéressantes et très efficace, notamment dans le cas de certains colorants récalcitrants et non biodégradable. Par ailleurs l'adsorption peut également être répétée plusieurs fois jusqu'à ce que l'adsorbant soit épuisé. De plus c'est une technologie *simple, moins coûteuse, performante et respectueuse de l'environnement*.

II- L'adsorption et ses mécanismes

II.1 Historique

Il fut un temps dans le développement de la science de l'adsorption où les descriptions théoriques de l'adsorption des gaz sur des surfaces solides étaient basées sur des modèles de surfaces solides hautement idéalisés. L'adsorption a été utilisée, dès l'Antiquité où les propriétés adsorbantes des argiles ou des charbons étaient déjà connues, pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau par exemple. Les premières mesures quantitatives de constituants adsorbés ont eu lieu dans les années 1770 tandis que les premières mesures de chaleur d'adsorption sont publiées quant à elles en 1854. Ce n'est que lorsque le lien va être établi entre une quantité adsorbée sur un solide et une pression environnante que le terme « adsorption » va être introduit par Kayser en 1881 (**Rouquerol et al. 2014**).

En 1907 la première relation décrivant une courbe d'adsorption a été proposée par Freundlich. Puis les études théoriques d'interprétation de données d'adsorption vont se succéder avec (**Zsigmondy 1911**), (**Polanyi, M. 1914**)....ect.

Cette période est appelée l'ère pionnière de la science de l'adsorption. Tout a commencé en 1917 lorsque Langmuir a publié sa célèbre équation d'isotherme. Il était basé sur le modèle d'adsorption d'un site/une molécule – occupation sans interaction entre les molécules adsorbées (**Langmuir 1917**). Jusqu'à la Seconde Guerre mondiale, l'essentiel des travaux théoriques était orienté vers la généralisation de ce modèle pour tenir compte des interactions possibles entre les molécules adsorbées ; commençant avec l'application de l'approche du champ moyen pour développer l'isotherme de Bragg-Williams (**Bragg, W. L et Williams, E. J. 1934**). Ensuite, diverses formes d'approximation ont été introduites. en 1944, cette tendance a atteint son apogée avec la publication de la solution exacte pour les isothermes des molécules adsorbées sur des réseaux réguliers bidimensionnels de sites d'adsorption par (**Onsager 1944**). Cependant, la réalisation la plus célèbre de cette époque fut probablement la généralisation de l'équation de Langmuir par (**Brunauer, Emmett, et Teller 1938**) (BET) pour tenir compte de la possibilité d'une adsorption secondaire sur les molécules déjà adsorbées (la monocouche). L'équation BET est devenue une norme dans la détermination de la surface spécifique des adsorbants, mais été critiquée pour diverses incohérences et lacunes thermodynamiques. Une approche alternative (appelée equation de FHH) bien connue de l'adsorption multicouche a ensuite été proposée par Frankel, Halsey et Hill (**Dąbrowski 2001**).

Comme les isothermes d'adsorption théoriques n'ont pas pu être utilisées avec succès pour correspondre aux données expérimentales, diverses équations empiriques ont été utilisées : l'isotherme empirique de Freundlich était généralement appliquée à des faibles pressions (concentrations) d'adsorbat. En 1927, Bradley a proposé un isotherme hybride appelée Langmuir-Freundlich (**Dąbrowski 2001**). D'autres équations isothermes empiriques incluent les isothermes de Temkin et de Toth ont été établi (**Rudziński, Steele, et Zgrablich 1997**).

À la fin des années trente, Roginsky qui a lancé l'idée que le facteur manquant est l'hétérogénéité énergétique des surfaces solides réelles (**Dąbrowski 2001**). Les travaux de Roginsky ont marqué la fin de l'ère pionnière de la science de l'adsorption dans laquelle les travaux théoriques étaient basés sur des modèles hautement idéalisés de surfaces solides. Cependant, il convient de souligner que c'est Langmuir lui-même qui a introduit le premier l'idée de l'adsorption sur des surfaces solides hétérogènes (**Rudziński et al. 1997**). Après la Seconde Guerre mondiale, l'idée de l'adsorption sur des surfaces solides énergétiquement hétérogènes a suscité un vif intérêt de la part des Américains comme Hill,

Adamson, Halsey, Sips et Zettlemoyer qui, dans les années quarante et cinquante, ont apporté une énorme contribution à ce domaine de recherche (**Dąbrowski 2001**).

La nouvelle période de la science de l'adsorption qui a débuté après la Seconde Guerre mondiale a atteint son apogée dans les années quatre-vingt. Elle peut être caractérisée par (**Rudziński et al. 1997**): la prise en compte de l'hétérogénéité énergétique des surfaces solides réelles, la recherche de solutions analytiques de plus en plus avancées de l'effet combiné de l'hétérogénéité énergétique de surface et des interactions entre molécules adsorbées. Le début des années 90 semble marquer le début d'une troisième ère de développement de cette technologie. selon (**Rudziński et al. 1997**), deux facteurs ont ouvert cette nouvelle ère : le développement des microscopies STM et AFM, qui permettent de « voir » la structure moléculaire de surfaces solides réelles, le développement explosif des simulations informatiques des processus d'adsorption, qui prennent compte de modèles mécanistiques plus détaillés de surfaces solides.

II.2 Définitions

L'adsorption est considérée comme un procédé de séparation efficace pour le traitement industriel et les effluents domestiques. Les méthodes d'adsorption sont universellement utilisées pour la détermination de la surface spécifique des poudres fines et des solides poreux, pour la séparation et la purification des fluides dans des domaines très variés, allant des industries chimiques aux applications environnementales, en passant par l'agro-industrie, la pharmaceutique, et les industries pétrochimiques (séparation des hydrocarbures, traitement de l'air, de l'eau et des effluents pour éliminer les polluants organiques ou inorganiques) (**Toth 2002**), (**Ruthven 2000**). En termes plus précis (selon l'UIPAC, tableau 1), l'adsorption est un phénomène de surface qui se produit lorsque des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat s'attachent à la surface d'un solide appelé adsorbant. La surface du solide comprend les surfaces externes et internes générées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant (**De Boer 1956**), (**Rouquerol 2014**). Ce phénomène met en jeu deux types d'interaction: Les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et Les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

La figure 2 illustre les deux types de processus d'adsorption ; l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

L'adsorption physique : se fait par des forces d'interactions physiques (Forces de Van der Waals, interactions dipolaires, liaison de l'hydrogène et autres ions donnant une priorité additionnelle) (**Xin-**

hui et al. 2012). Elle est parfaitement réversible et se produit sans modification de la structure moléculaire.

L'adsorption chimique : une réaction chimique se produit entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'énergie mise en jeu est alors une énergie de liaison et le processus est alors beaucoup moins réversible, voire souvent irréversible (Manceau et al. 2002).

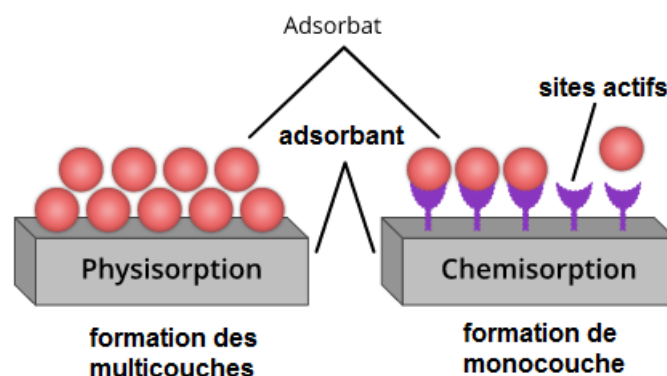


Figure 2 Représentation de l'adsorption physique et l'adsorption chimique

II.3 Porosité et importance des matériaux poreux

II.3.1 Historique et importance :

Avec le nombre rapidement croissant d'applications des matériaux poreux, la caractérisation de leur porosité et de leur surface est essentielle pour exploiter leur plein potentiel.

Depuis quelques années, le développement des matériaux ayant une porosité à différentes échelles connaît un essor croissant. L'intérêt de synthétiser de tels composés vient des propriétés particulières qu'ils offrent et notamment leur capacité à améliorer les régimes diffusionnels (Rudina BLETA 2007). En effet, la présence de macropores permet un accès plus facile aux sites actifs et améliore l'efficacité des processus de diffusion et de transport (figure 3). Les micro- et mésopores apportent une sélectivité en taille et en forme pour des petites molécules et permettent de développer une très grande surface spécifique. Les applications les plus évidentes de ces matériaux concernent les domaines de la catalyse, des procédés de séparation et des adsorbants.

Dès la fin du XVII^e siècle, Fontana (Canosa et Norrehed 2019) et (Scheele et al. 1780) avaient enregistré des expériences d'adsorption de charbons et de différents gaz. Ils ont noté que le charbon était capable d'absorber jusqu'à plusieurs fois son propre volume de divers gaz.

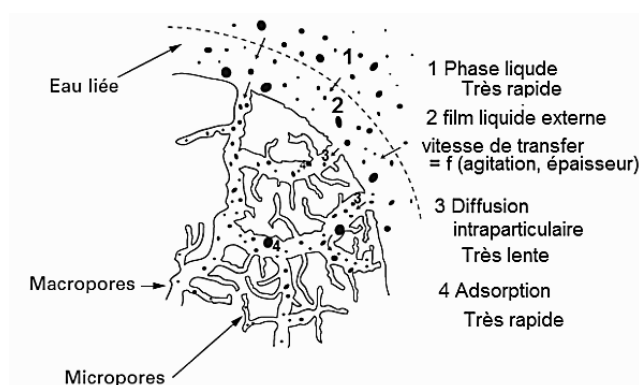


Figure 3 Mécanisme d'adsorption sur un Matériau poreux (Weber 1984)

On s'est vite rendu compte que le volume adsorbé variait d'un charbon à l'autre et d'un gaz à l'autre. En 1814, De Saussure ([Gregg et Sing 1982](#)) suggérait que l'efficacité du solide dépendait de la surface exposée. Mitscherlich en 1843 ([Mulero et al. 2015](#)), soulignait en revanche le rôle des **pores**, non seulement dans le charbon mais dans une vaste gamme d'autres solides. Il est désormais reconnu que ces deux facteurs, **surface et porosité** (ou volume poreux), jouent des rôles additionnels dans les phénomènes d'adsorption ([Gregg et Sing 1982](#)) (voir Figure 3). Ainsi, il en résulte que des mesures d'adsorption de gaz ou de vapeurs peuvent être effectuées pour fournir des informations sur la surface et la structure des pores d'un solide.

II.3.2 Matériaux adsorbants

Sont des matériaux poreux qui ont un volume poreux et une surface interne très élevés où les molécules de fluide (gaz/soluté dans une phase liquide) sont adsorbées ([Liang-Ming Sun et al. 2020](#)). Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement : (1) La surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant). (2) Le volume poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant). (3) La distribution en taille de pores (tailles de pore présentes dans la structure).

II.3.3 Surface externe et interne

De nombreux adsorbants ayant une grande surface sont poreux, et avec de tels matériaux, il est souvent utile de faire la distinction entre la surface externe et la surface interne. La surface externe est généralement considérée comme l'enveloppe enclosant les particules discrètes ou les agglomérats, mais elle est difficile à définir précisément parce que les surfaces solides sont peu lisses à l'échelle atomique. Un compromis suggéré est que la surface externe soit prise pour inclure toutes les saillies, ainsi que la surface de ces fissures qui sont plus larges que leur profondeur. La surface interne comprend alors les parois de toutes les fissures, pores et cavités qui sont plus profondes que larges et qui sont accessibles

à l'adsorbant. En pratique, la démarcation dépendra probablement des méthodes d'évaluation et de la nature de la distribution des tailles de pores. Parce que l'accessibilité des pores peut dépendre de la taille et de la forme des molécules de l'adsorbat, la surface et le volume de la surface interne, déterminés par adsorption de gaz, peuvent dépendre des dimensions des molécules adsorbantes : *effet de tamis moléculaire* (Gold APP Instruments 2016).

II.3.4 Porosité

Le mot pore nait du latin *porus*, de même sens, du grec *poros*, «passage, voie de communication» (Larousse). Ceci dévoile le rôle d'un pore agissant comme un passage entre les surfaces externe et interne d'un solide, permettant à la matière, telle que les gaz et les vapeurs, de passer dans, à travers ou hors du solide. Le charbon actif a été à l'origine de nombreuses observations faites par Bussy (Bussy 1822) (Kadlec 2001) (Oltra, L. G. et al. 2001). Il a signalé que la porosité, même s'il ne pouvait pas la mesurer directement, était extrêmement importante et que le pouvoir blanchissant dépendait de la matière première et des procédés utilisés pour fabriquer le charbon. La porosité a été étudiée de manière approfondie à travers le processus d'adsorption, où l'exposition d'un solide poreux à un adsorbat crée une concentration de l'adsorbat en surface, supérieure à la concentration de l'adsorbat dans la phase gazeuse, ce qui entraîne Un excès de molécules existe dynamiquement à l'interface (liquide/solide).

Quatre termes, présenté dans la figure 4 sont généralement utilisés pour décrire l'accessibilité de la porosité (Mohammed Amin Chemrak 2018):

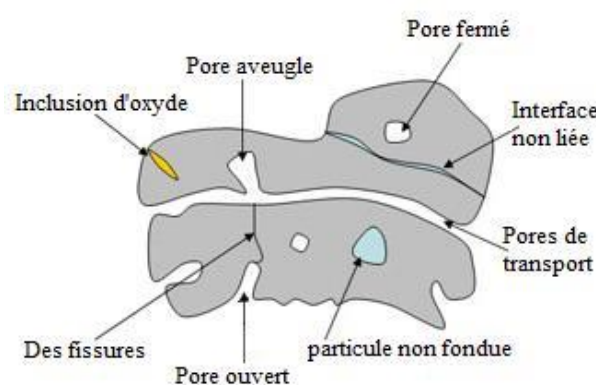


Figure 4 Différents types de porosité

Pore ouvert : un pore qui est relié à la surface externe d'un solide et permet le passage d'un adsorbat à travers le solide.

Pore fermé : un vide à l'intérieur du solide qui n'est pas relié à la surface externe et est donc isolé.

Pores de transport : ils relient différentes parties de la surface externe du solide à la microporosité interne.

Pores aveugles : sont reliés aux pores de transport, mais ne conduisent à aucun autre pore ou surface.

II.3.5 Classification des pores

La plupart des adsorbants solides destinés aux grandes applications industrielles possèdent une structure poreuse complexe constituée de pores de tailles et de formes différentes. Si les pores sont en forme de fente, on peut parler de leur « largeur », mais pour les pores de forme cylindrique, le terme « diamètre » est fréquemment utilisé. La porosité est généralement classée en trois groupes. Selon la recommandation IUPAC (**D. H. Everett 1972**), les **micropores** sont définis comme des pores d'une largeur n'excédant pas 2 nm, les **mésopores** sont des pores d'une largeur comprise entre 2 et 50 nm, mais les **macropores** représentent des pores d'une largeur supérieure à 50 nm. La classification ci-dessus est largement acceptée dans la littérature, les livres, les revues et recherches publiés.

De nos jours, l'expression « nanopore » est utilisée pour englober à la fois les micropores et les mésopores (pores inférieurs à 100 nm) (**Andrew Wiersum 2012**). L'importance des pores dans les processus d'adsorption dépend largement de leur taille. Étant donné que les tailles des micropores sont comparables à celles des molécules adsorbées, tous les atomes ou molécules de l'adsorbant peuvent interagir avec les espèces adsorbées. C'est la différence fondamentale entre l'adsorption dans les micropores et les pores plus grands comme les méso et macropores. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est essentiellement un processus de remplissage des pores dans lequel leur volume est le principal facteur de contrôle (**Dubinin 1982**) (**Cadenhead, Danielli, et Rosenberg 1975**). Ainsi, le paramètre essentiel caractérisant les micropores est leur volume, généralement rapporté à une unité de masse du solide et les caractéristiques de leurs tailles. Cette caractéristique est exprimée par ce que l'on appelle la fonction de distribution des micropores, évaluée principalement à partir des données d'adsorption à faible concentration (**Gregg et Sing 1982**). La détermination de la surface spécifique d'un adsorbant microporeux à partir d'équations d'adsorption généralement acceptées n'est que d'un caractère formel et peut souvent être trompeuse. Dans le cas des mésopores dont les parois sont formées d'un grand nombre d'atomes ou de molécules adsorbantes, la limite des interphases a une signification physique distincte. Cela signifie que la surface adsorbante a également une signification physique. Dans les macropores, l'action des forces d'adsorption ne se produit pas dans tout leur volume vide mais à proximité de leurs parois. Ainsi, l'adsorption mono- et multicouche s'effectue successivement à la surface des mésopores, et leur remplissage se déroule selon le mécanisme de condensation capillaire (**Dąbrowski 2001**). Les mésopores, comme les macropores, jouent également un rôle essentiel dans le transport des molécules adsorbées à l'intérieur du volume microporeux. Le mécanisme d'adsorption à la surface des macropores ne diffère pas de celui des surfaces planes. La surface spécifique des solides

macroporeux est très petite, c'est pourquoi l'adsorption sur cette surface est généralement négligée. La condensation capillaire ne se produit pas dans les macropores.

Comme mentionné par certains chercheurs ([A.J.Groszek 1999](#)), ([Rouquerol et al. 2014](#)) et ([Lowell et Lowell 2006](#)), outre les mesures calorimétriques des chaleurs d'adsorption, l'isotherme d'adsorption constitue une source principale d'informations sur l'adsorption et son mécanisme. Le fait que l'isotherme d'adsorption fasse partie intégrante d'un système d'adsorption spécifique est assez rarement souligné dans la littérature. Cela signifie que toutes les informations dérivées d'une isotherme d'adsorption ne concernent qu'un adsorbant et un adsorbat spécifiques. Au moyen de différents adsorbats et d'un même adsorbant, on peut obtenir des informations assez différentes. Il n'est pas approprié de considérer que certaines d'entre elles sont correctes, mais que d'autres sont incorrectes, à condition que l'isotherme d'adsorption soit déterminée de manière fiable. Les remarques qui précèdent sont vraies pour tous les systèmes d'adsorption réels, mais elles sont particulièrement importantes dans le cas d'adsorbants poreux qui sont pour la plupart industriels et contiennent une grande variété de pores de tailles différentes appartenant à ceux d'une structure mixte.

II.3.6 Caractérisation de matériaux poreux par isotherme d'adsorption

À partir des isothermes d'adsorption, il est possible de déterminer les propriétés physiques telles que la surface, le volume des pores et la distribution de la taille des pores, tandis que la mesure des enthalpies d'adsorption correspondantes peut fournir des informations sur les interactions des molécules adsorbées avec des sites d'adsorption spécifiques. La pertinence des enthalpies d'adsorption sera discutée plus en détail ultérieurement ; ici, deux méthodes courantes d'analyse des propriétés physiques des isothermes d'adsorption seront discutées.

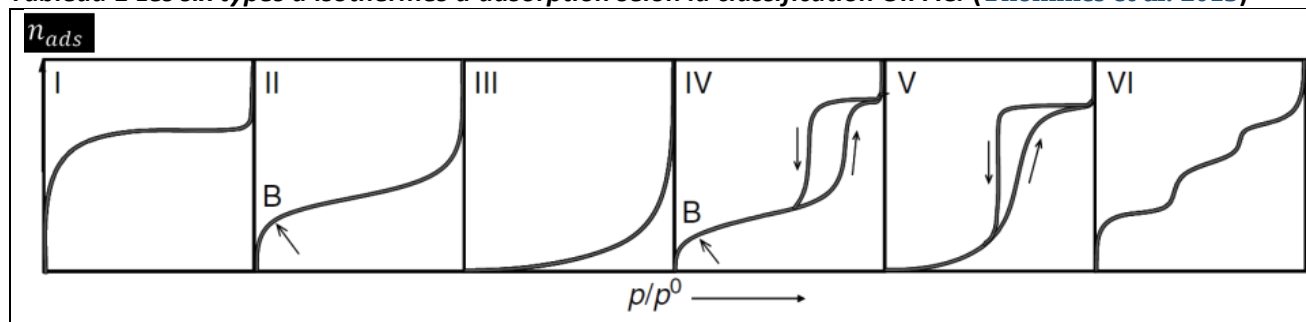
A-Classification de l'IUPAC :

Parallèlement à cette classification, la caractérisation des solides poreux par adsorption est généralement réalisée à l'aide de diazote à sa température de liquéfaction (77,35 K). Cependant, le moment quadripolaire dans l'azote a tendance à interagir avec des sites spécifiques de la surface solide, ce qui peut conduire à des résultats trompeurs. D'autres sondes qui peuvent être utilisées incluent l'Argon, le Krypton et le Xénon à 77,35 K ou à des températures plus élevées telles que 87 K (la température de liquéfaction de l'argon).

Néanmoins, le coût élevé de ces gaz signifie qu'ils ont tendance à être utilisés uniquement dans les cas où les résultats obtenus avec l'azote ne sont pas satisfaisants. L'IUPAC recommande que les isothermes soient représentées graphiquement comme la quantité adsorbée par gramme de solide en

fonction de la pression d'équilibre (Thommes et al. 2015). Les isothermes résultantes ont une grande variété de formes selon les différents phénomènes d'adsorption mis en jeu, la nature et les propriétés de l'adsorbant. Ils peuvent être regroupés en six classes selon leur forme générale, suivant la classification de (Brunauer et al. 1940) connue le plus souvent sous l'appellation de la classification officielle de l'IUPAC. Les types d'isothermes, leur propriétés et caractéristiques sont résumé dans le tableau ci-dessous (Tableau 1).

Tableau 1 Les six types d'isothermes d'adsorption selon la classification UIPAC. (Thommes et al. 2015)



Isotherme de type I : Caractéristique des matériaux **microporeux**, elle correspond à une adsorption monocouche de type **Langmuir**. Cette isotherme est qualifiée de **favorable**, car de grandes quantités sont adsorbées dans les micropores à faible pression. La surface externe n'a qu'une contribution **négligeable**.

Isotherme de type II : Elle illustre l'adsorption de type **BET** (Brunauer, Emmett, Teller) ou multicouche. Cette isotherme est généralement observée pour les solides **macroporeux** ou **non poreux**, qui permettent une adsorption multicouche sans restriction, sur une surface ouverte et stable.

L'isotherme de type III : correspond à une adsorption dite **défavorable**. La condensation capillaire dans les mésopores résulte de l'augmentation des pressions. L'interaction **adsorbat-couche adsorbée** est supérieure à l'interaction **adsorbat-adsorbant**, ce qui est caractéristique des solides **non mouillants**.

Isotherme de type IV : Les interactions **adsorbat-adsorbant** sont plus fortes que celles entre les molécules adsorbées. Elle présente une **hystérésis** à pression relative élevée, due au remplissage et au vidage des mésopores par condensation capillaire.

Isotherme de type V : Les interactions intermoléculaires sont importantes, tandis que l'interaction **adsorbat-solide** est faible. Elle présente des caractéristiques similaires à celles des isothermes de type III à faibles pressions et de type IV à des pressions plus élevées. Ce type d'isotherme est typique des matériaux mésoporeux non mouillants.

Isotherme de type VI (ou isotherme étagée) : Elle correspond à l'adsorption de couches successives et discrètes sur une surface uniforme et très ordonnée, comme celle du graphite. Ce type d'isotherme est relativement rare.

B-surface spécifique et volume des pores

Mesure de Surface Spécifique par BET

La surface spécifique des solides poreux est une caractéristique importante mesurée en cm²/g, souvent déterminée par la méthode BET. Cette méthode repose sur adsorption d'un corps pur témoin à l'état gazeux, mais pratiquement à sa température d'équilibre liquide/ gaz (**Dąbrowski 2001**). Bien que largement utilisée, tandis que pour les solides microporeux, le terme "surface équivalente" (**Andrew Wiersum 2012**) est utilisé pour souligner le fait que la valeur obtenue est basée sur l'hypothèse que le processus d'adsorption dans les micropores s'est produit de la même manière comme sur une surface plane.

Cette théorie repose sur l'adsorption en multicouches n_{ads} , comme décrit par (**Andrew Wiersum 2012**), équation (I.1), où chaque couche suit la théorie de Langmuir. En termes simples, cela signifie que lorsque du gaz est en contact avec un adsorbant, une phase adsorbée se forme, composée de plusieurs couches d'adsorbant. Ces couches se forment lorsque les molécules de gaz se condensent en un état liquide et peuvent également s'évaporer à nouveau. La première couche est généralement formée par des interactions de surface, tandis que les couches suivantes se forment par liquéfaction (**Lowell et Shields 1991**).

$$\frac{n_{ads}}{n_{ads}^m} = \frac{C.P/P^0}{(1-P/P^0)(1-C.P/P^0+C.P/P^0)} \quad \text{Eq (I.1)}$$

avec n_{ads}^m : la capacité d'adsorption de la première couche en contact avec le solide, P la pression et P^0 la pression de vapeur saturante, C : une constante énergétique exponentiellement lié à la différence d'énergie d'adsorption entre la formation de la première couche E_I et les suivantes E_L à une température bien défini, donnée par (**Llewellyn et Maurin 2007**): $C = e^{\left[\frac{E_I-E_L}{RT}\right]}$

L'équation BET est généralement appliquée dans son linéaire :

$$\frac{P/P^0}{n_{ads} \cdot (1-P/P^0)} = \frac{1}{n_{ads}^m \cdot C} + \frac{C-1}{n_{ads}^m \cdot C} (P/P^0) \quad \text{Eq (I.2)}$$

Ainsi, le tracé de $\left(\frac{P/P^0}{n_{ads} \cdot (1-P/P^0)}\right)$ en fonction de (P/P^0) devrait être une ligne droite avec une pente $S = \frac{C-1}{n_{ads} \cdot C}$ et une intersection I avec l'axe des ordonnées. La résolution de ces deux équations simultanément donne (**Andrew Wiersum 2012**):

$$n_{ads} = \frac{1}{(S+I)} \quad \text{Eq (I.3)}$$

$$C = \frac{S}{I} + 1 \quad \text{Eq (I.4)}$$

Une fois la capacité d'adsorption de la monocouche obtenue, il est possible de calculer la surface BET (ou surface BET équivalente) à partir de (**Llewellyn et Maurin 2007**) :

$$a_{BET} = \frac{A}{m^s} = \left[\frac{n_{ads}}{m^s}\right] \cdot N_A \cdot \sigma \quad \text{Eq (I.5)}$$

Où m^s est la masse de l'échantillon, N_A est le nombre d'Avogadro et σ est la section transversale de la molécule adsorbée, elle dépend de la nature d'adsorbat. Le Tableau 1.3 regroupe les valeurs de section efficace pour quelques adsorbats standards.

Tableau 2 Sections efficaces de quelques adsorbats (Gregg et Sing 1982).

Adsorbat	T (K)	Section efficace (nm ²)
Azote	77	0.162
Argon	87	0.138
Krypton	77	0.202
Dyoxide de carbone	195	0.210
benzène	298	0.410

Dans leur travail, (**Brunauer et al. 1938**) ont proposé un intervalle de pressions relatives pour l'obtention de la surface BET est [0,05 - 0,35]. Ceci est valable pour les solides qui ne contiennent pas des micropores ou des sites très actifs, comme par exemple, dans le cas des isothermes de type II ou IV. Cependant, dans le cas des adsorbants microporeux, cet intervalle excède l'intervalle réel de linéarité. Plusieurs zones linéaires sont observées dans l'intervalle d'application et en l'absence d'autres critères, le choix de la région linéaire est purement subjectif. La publication présentée par (**Rouquerol et al. 2007**) « *Is the BET equation applicable to microporous adsorbents ?* » analyse toutes les limitations de la méthode BET appliquée aux adsorbants microporeux. La publication a pour but de

fixer différents critères afin d'éliminer la subjectivité sur le choix de la région linéaire et de cette façon avoir des valeurs comparatives fiables entre les adsorbants microporeux. Ces critères ont été ensuite implantés dans les logiciels d'exploitation des appareils commerciaux classiques de porosimétrie gaz comme l'Autosorb de Quantachrome® ou l'ASAP de Micromeritics® ([Alejandro Orsikowsky Sánchez 2019](#)).

Volume des pores

Le volume poreux d'un matériau est autant une propriété importante en adsorption. Pour les matériaux présentant une isotherme de type I, celle-ci peut être relativement facilement estimée à partir de la capacité de saturation au plateau. En supposant qu'à la saturation tout le volume poreux est rempli d'adsorbat (N_2) et que cette phase adsorbée a la même densité que celle de diazote liquide à 77K, alors le volume des pores peut être calculé à partir de ([Thommes et al. 2015](#)) :

$$V_{pore} = \frac{m_{ads}^{sat}}{\rho_{N_2,liq}} \quad \text{Eq (I.6)}$$

Où m_{ads}^{sat} est la masse d'azote adsorbée à la saturation en grammes par grammes d'adsorbant, $\rho_{N_2,liq}$ est la densité de l'azote liquide à 77 K et V_{pore} est le volume des pores en $cm^3 \cdot g^{-1}$.

Dans les isothermes qui présentent un plateau effectivement horizontal, la quantité adsorbée à la saturation peut être prise à n'importe quelle pression relative dans la section horizontale, cependant dans de nombreux cas, l'isotherme continue d'amplifier légèrement en raison de l'adsorption sur la surface externe de l'adsorbant. Pour cela on sélectionne la pression relative correspondant à la saturation, c'est le dernier point de la région linéaire, utilisée pour l'évaluation de la surface par la méthode BET ([Andrew Wiersum 2012](#)).

D'autres méthodes plus compliquées pour évaluer le volume des pores et la surface externe, telles que la méthode- α_s ou la méthode-t, peuvent être trouvées dans la littérature ([Rouquerol et al. 2014](#)), mais elles ne seront pas discutées ici.

Répartition de la taille des pores

La distribution de la taille des pores **DTP** dans un solide poreux a une très forte influence sur ses propriétés d'adsorption, comme déjà vu à propos de la classification *IUPAC* des isothermes.

Dans le cas des adsorbants cristallines, la **DTP** peut être calculée très précisément à partir des coordonnées des atomes formant la surface des pores ([Kim Choon et al. 2017](#); [Thommes et al. 2015](#)).

Dans le cas des solides non cristallins et désordonnés, diverses méthodes existent pour calculer le **DTP** à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, notamment (BJH) (**Barrett et al. 1951**) et (HK) (**Horváth et Kawazoe 1983**).

Ces dernières années, cependant, l'utilisation de techniques de simulation informatique, telles que le **Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)** et la **théorie fonctionnelle de la densité (DFT)**, s'est avérée pertinente pour générer des isothermes d'adsorption et déterminer les **DTPs**.

III- Les grands types d'adsorbants

III.1 production et Critère de choix et selection d'un adsorbant

On distingue cinq grands types d'adsorbants : les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice, les argiles activées (voir annexe 3).

Il se fabrique environ 150 000 t.an⁻¹ de zéolithes pour adsorption, 400 000 t.an⁻¹ de charbons actifs, 75 000 t.an⁻¹ d'alumines activées, 400 000 t.an⁻¹ d'argiles et 25 000 t.an⁻¹ de gels de silice (**Liang-Ming Sun et al. 2020**).

Le choix d'un adsorbant, plutôt qu'un autre, dépend de beaucoup de critères à commencer par sa surface spécifique, volume poreux, distribution de la taille des pores, fonctions de surfaceetc (voir annexe 3) et ceux directement liés à la capacité d'adsorption et ses propriétés cinétiques. La capacité d'adsorption est elle-même fonction de la concentration de l'adsorbat et des conditions opératoires lors de l'adsorption (température, concentration, etc.). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent aussi être prises en compte : résistance mécanique, chaleur d'adsorption, résistance thermique (lors de la synthèse et de la régénération) ...

D'un point de vue économique, un autre critère très crucial est le prix de l'adsorbant (compte tenu de son abondance et son coût de régénération).

Enfin, le choix d'un adsorbant se fait pour un adsorbat identifié, donc en conclusion des propriétés physico-chimiques de celui-ci. Ce choix est souvent limité à des matériaux poreux dont les plus traditionnels sont nommés au début du paragraphe.

III.2 Biosorbants et Biosorption

L'utilisation des biosorbants pour l'élimination des colorants sont le point chaud de la recherche en raison de leur faible prix et de leur régénération facile. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la

plupart, des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle tels que : les algues marines (Lodeiro et al. 2005), les biomasses microbiennes (Bell et Tsezos 1987), l'écorce de pin (Al-Asheh et Duvnjak 1998), le coton (McKay et al. 1999), la pulpe de betterave (Reddad et al. 2002), les sciures de pin (Özacar et Şengil 2005), la bagasse de canne à sucre (Joseph et al. 2009), les fibres de jute (Banerjee et Dastidar 2005), le noyau d'olive (Fiol et al. 2005), le noix de coco (Phan et al. 2006), les cosse de riz (Kumar et Bandyopadhyay 2006), terre de diatomées (ElSayed 2018; Houyada Nefzi et Latifa Latrous El Atrache 2018; Semião, Haminiuk, et Maciel 2020). Les résultats de ces études et, bien d'autres encore, ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

III.3 Biosorption

III.3.1 Définition de la biosorption

La biosorption, présentée dans la littérature comme un processus efficace et sélectif, est une sous-catégorie d'adsorption, dans laquelle l'adsorbant est une matrice biologique (Aksu et Tezer 2005). Ce processus est indépendant du métabolisme cellulaire (Kratochvil et Volesky 1998) (Semião et al. 2020). Elle peut être réalisée dans une large plage de valeurs de pH comprises entre 3 et 9 et de valeurs de température comprises entre 4 et 90 °C (Michalak et al. 2013).

Les caractéristiques fascinantes de la biosorption par rapport aux méthodes de traitement conventionnelles comprennent : un faible coût, une efficacité élevée, une minimisation des boues chimiques et/ou biologiques, aucun besoin supplémentaire en nutriments, la régénération du biosorbant et la possibilité de récupération des métaux (Kratochvil et Volesky 1998).

En raison de la structure en chaîne commune résultant de la condensation de nombreuses molécules constitutives, les biosorbants sont classés comme biopolymères, pouvant être organiques (cellulose, lignine, tanin, chitine, chitosane) ou inorganiques (argile, diatomées).

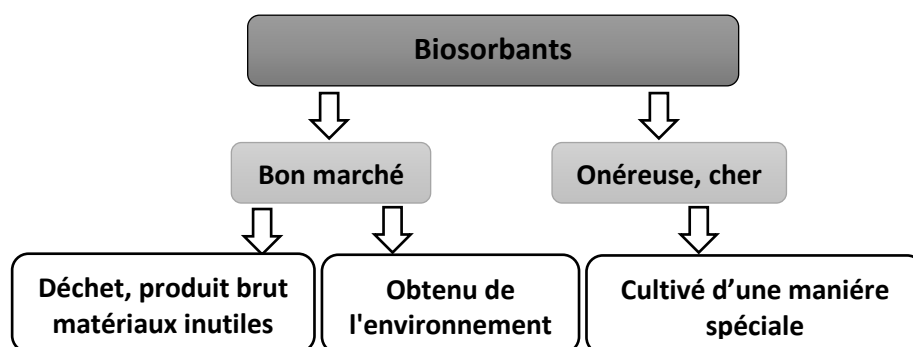


Schéma 1 Source et types de biosorbants utilisés dans la biosorption.

Du fait de leur disponibilité étendue et de leur faible coût d'acquisition, les biosorbants et les polymères dérivés de l'industrie pétrolière sont souvent désignés « *low cost sorbents* ». En effet, selon (Bailey et al. 1999), un sorbant est qualifié de "bon marché" s'il est abondant dans la nature, s'il provient d'un sous-produit agricole ou d'un déchet industriel, et si les dépenses nécessaires pour améliorer ses capacités d'adsorption sont minimales (voir schéma 1) (Michalak et al. 2013).

III.3.2 Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories : les biosorbants d'origine aquatique et ceux provenant du secteur agro-industriel. Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. (Crini 2006) a prouvé que la biomasse possède de très bonnes capacités d'adsorption. Privilégier l'utilisation de biomasse morte permet d'éviter les problèmes liés à la toxicité (Sekhar et al. 1998). Les biosorbants d'origine agro-industrielle regroupent les matériaux d'origine végétale, provenant du secteur agricole ou d'une filière industrielle. Ce sont des matériaux riches en tanin qui, grâce aux groupements polyhydroxy-polyphénol, leur confère une grande efficacité dans la rétention des polluants (Bailey et al. 1999). Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux polymères qui les constituent. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines (Kumar et Bandyopadhyay 2006). Ces dernières années, c'est deux bio-polymères biosourcés : la cellulose et la diatomite ont été largement étudiées en tant que biosorbants natifs ou modifiés.

III.4. Généralités sur la terre de diatomées

Les chimistes du monde accordent actuellement une grande attention au développement de méthodologies utilisant des réactifs/catalyseurs chimiques respectueux de l'environnement, propres, sûrs et peu coûteux. Dans la chimie moderne, l'innovation de nouvelles voies de synthèse devient inefficace sans une approche verte, car la chimie verte ne présente aucune pollution ni aucun risque pour l'environnement. Compte tenu des faits ci-dessus, le développement de systèmes adsorptifs, catalytiques ou de réactifs respectueux de l'environnement est un sujet de grand intérêt. La silice couramment utilisée pour adsorber des polluants des eaux usées se présente généralement sous forme de poudre amorphe. Ces silices proviennent aussi bien des sources synthétiques (onéreuse) que naturelle (bon-marché). La terre de diatomées est une source de silice d'origine naturelle. Cette bio-silice est un matériau inorganique poreux avec une énorme surface et des groupes hydroxyle à la surface. Ses principaux constituants sont (87-91) % de $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ou silices hydratées avec de petites quantités d'oxyde de fer et d'alumine (Calvert 1930).

Cette roche siliceuse à la morphologie unique et naturelle possède d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont très appréciées dans plusieurs domaines d'application (figure 5) principalement dans la filtration, la purification des solvants et la clarification de l'eau (**Hatmaker 1931; Houyada et al. 2018**). En outre, grâce à l'activité des sites actifs superficiels et sa résistance thermique, la diatomite est employée comme supports de catalyseurs. L'usage de ces supports est particulièrement recommandé dans le cas des réactions pouvant avoir lieu dans des conditions sévères de température et de pression (**Stoermer et Smol 2001**). La diatomite naturelle et calcinée est employée pour la fabrication de différents types de produits d'isolation thermique (**FRAINE Youssouf et SELADJI Chakib 2018; Stoermer et Smol 2001**), phonique et réfractaires comme les briques isolantes réfractaires ; les panneaux de construction isolants et ignifuges (élaborés par simple cuisson) ...etc. En agriculture et horticulture, elle est utilisée pour améliorer les caractéristiques des sols (allègement physique, rétention d'eau), et pour des travaux de revégétalisation. Elle est fréquemment citée comme insecticide naturel très efficace permettant d'éliminer les insectes et de lutter contre le paludisme dans les pays tropicaux (**Bradbury 2004; Galović et al. 2017; H.Meradi et al. 2014**). Elle agit pareillement à une barrière physique efficace contre les puces, poux rouges et fourmis (**Vincent, Panneton, et Fleurat-Lessard 2000**). Elle est utilisée aussi dans d'autres applications : comme stabilisant de la nitroglycérine dans la dynamite ou encore dans la fabrication des peintures (augmentation du volume de peinture), la fabrication du papier (aspect brillant des feuilles de papier), la métallurgie, plastiques, abrasif léger (dans les dentifrices par exemple), et d'autres applications spécifiques (utilisation pharmaceutiques, biomédicales et cosmétique... etc.). Il faut aviser aussi que Dans l'industrie chimique, les diatomites servent de matière première pour l'obtention de verre liquide (**Galović et al. 2017; Stoermer et Smol 2001**).

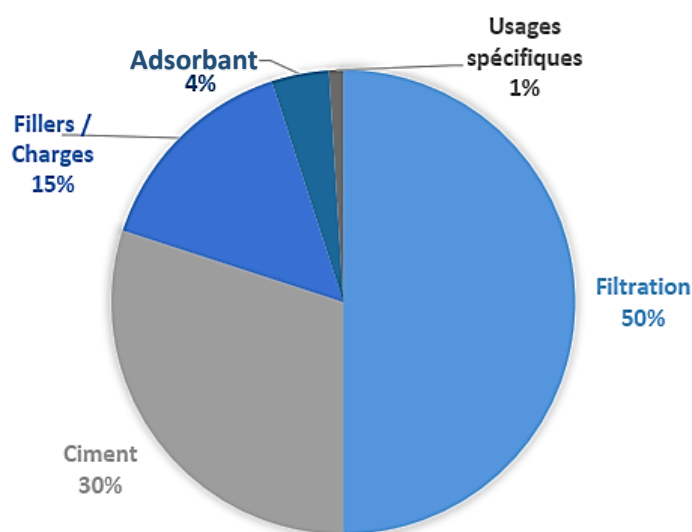


Figure 5 Répartition Des Usages De La Diatomite Dans Les Différentes Industries En 2017 (S. Colin – E. Fournier (BRGM) 2020).

III.4.1 Terres de diatomées

Reconnues comme des roches sédimentaires siliceuses biogénique, les terres à diatomées sont formées par l'accumulation en milieu aquatique des squelettes de plantes ou frustules fossilisés ou bien encore de carapaces siliceuses finement structurées de microorganismes préhistoriques : ce sont les diatomées (Vincent et al. 2000). D'autres termes comme « diatomite » ou « kieselguhr » désignent ces roches légères, peu consolidées et de couleur claire principalement constituées de fins débris de diatomée (Colin S., Charles N., Lefebvre G 2018; Rocher, Ph 1995).

Au fur et à mesure que la substance végétale de l'algue se décompose, les carapaces siliceuses s'accumulent au cours des âges et constituent des gisements (Wang et Wang 2009). On reconnaît deux grands types de gisements : les gisements marins et les gisements continentaux, essentiellement lacustres et situés dans des contextes volcaniques (Calvert 1930).

III.4.2 Diatomées

Les diatomées, Riche en silice minérale, sont des algues unicellulaires de la famille des bacillariophycées se développant en milieux aquatiques, lacustres ou marins sous des formes qui peuvent être fixées au substrat (gisant dans le fond des océans ou des lacs) : « benthiques » ou flottantes (en suspension) : « planctoniques » (Hatmaker 1931). Ces algues microscopiques ont la particularité unique de fixer la silice de l'eau pour développer leur structure solide. Figure 6 clarifie que les diatomées possèdent une structure en nid d'abeilles élaborée ou bien un « gâteau » (Production 1973), présentant des milliers de pores nanométrique (Bradbury 2004; Stoermer et Smol 2001).

Aucune autre forme de silice, naturelle ou synthétique, ne présente une telle structure. Leur anatomie se compose d'une membrane externe, d'une carapace siliceuse ou « frustule ». Cette dernière elle-même se compose de deux demi-parois de cellules ou de valves d'alvéoles reliées par une bande de connexion ou par une ceinture circulaire sous la forme d'un ensemble de deux valves fermées. La structure typique de diatomées montre que la paroi de cellule est perforée de pores de 1 micromètre de diamètre environ. Cette texture de pores est dite « structure primaire ». L'examen de ces pores sous microscope électronique à balayage montre que chaque pore présente à son tour une structure fine dénommée structure secondaire, elle-même perforée de petites cavités appelées structure tertiaire. En raison des différents niveaux de structure de pores de la paroi de cellule, la surface spécifique de la diatomite se situe autour de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (Hadjadj-Aoul 2000).

D'un point de vue morphologique, on distingue les formes penniques à symétrie axiale et les formes centriques à symétrie radiale (figure 6) (Bradbury 2004; Stoermer et Smol 2001). Plus de 12 000 espèces sont actuellement recensées avec une taille pouvant varier de 5 μm à 1 mm (Calvert 1930; Lewin 1961; Stoermer et Smol 2001).

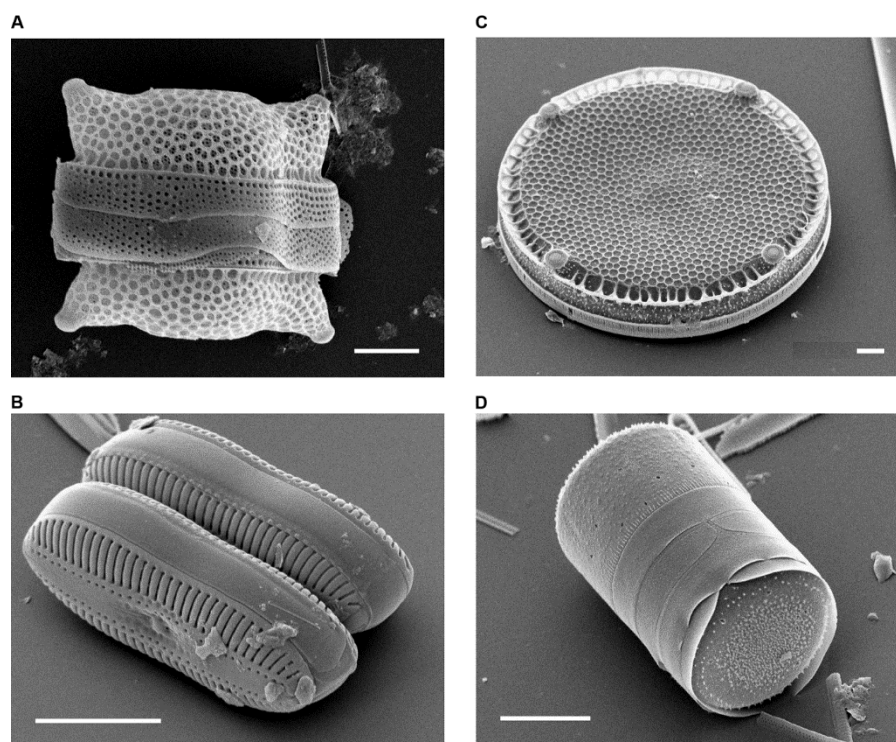


Figure 6 MEB de différents types et tailles de diatomées : (A) *Biddulphia reticulata*. Coquille entière ou frustule d'une diatomée centrée montrant des valves et des ceintures. (B) *Diploneis* sp. frustules de diatomées pennées entières dans lesquelles des raphés ou fentes, des valves et des ceintures peuvent être vus. (C) *Eupodiscus rayonné*. Vue d'une seule valve d'une diatomée centrée (D) *Melosira varians*. frustule d'une diatomée centrée, montrant les deux valves et quelques bandes de ceinture.

III.4.3 Surface de la diatomite

La surface des diatomites brutes est siliceuse à environ 90%. Elle est constituée d'oxyde de silicium (SiO_2). Chaque atome de silicium est associé à quatre atomes d'oxygène. Les atomes de silicium en surface ont tendance à maintenir leur coordination tétraédrique ou octaédrique avec l'atome de l'oxygène. En effet, les atomes d'oxygène complètent leur valence libre par un atome d'hydrogène. Donc La surface de la silice est généralement couverte de groupes hydroxyle OH, qui ont un rôle important dans les propriétés d'adsorption. Naturellement, ces groupes coexistent toujours avec des groupes siloxane Si-O-Si (Vanden Broeck 1960). Souvent le taux de silanols dans le cas des silices amorphe peut être lié au procédé de traitement de la matière brute.

Il convient de noter que ces groupes silanols (Si-OH) sont responsables du caractère hydrophile de la surface de la silice car ils peuvent interagir avec l'eau par une liaison hydrogène (figure 7) (Khraisheh et al. 2005). Le nombre de groupes silanols peut conduire à des surfaces très hydrophiles ou inversement (Iler 1979). Autrement dit, les silanols isolés prédominent ainsi sur la surface déshydratée. Lorsque le degré d'hydratation augmente, le taux de liaison augmente, ce qui diminue la quantité de silanols libres (Al-Ghouti et al. 2003; Iler 1979; Zhao et al. 2019; Zhuravlev 2000).

La diatomite peut posséder une excellente capacité d'adsorption sur les cations et les anions en modifiant le pH de la solution par rapport au pH_{PZC} (pH où la charge nette de la surface est nulle). La diatomite est couramment utilisée comme adsorbant pour la décoloration de l'eau en raison de ses propriétés physiques et chimiques uniques (Sriram et al. 2020). Généralement, les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant se produisent à la surface. Compte tenu de la quantité limitée de groupes ionisés à la surface de la diatomite, la modification de la surface est nécessaire pour éliminer les différents colorants présents dans l'eau. Plusieurs méthodologies de modification de la diatomite, telles que la calcination, l'acidification et la fonctionnalisation et la fonctionnalisation organique.

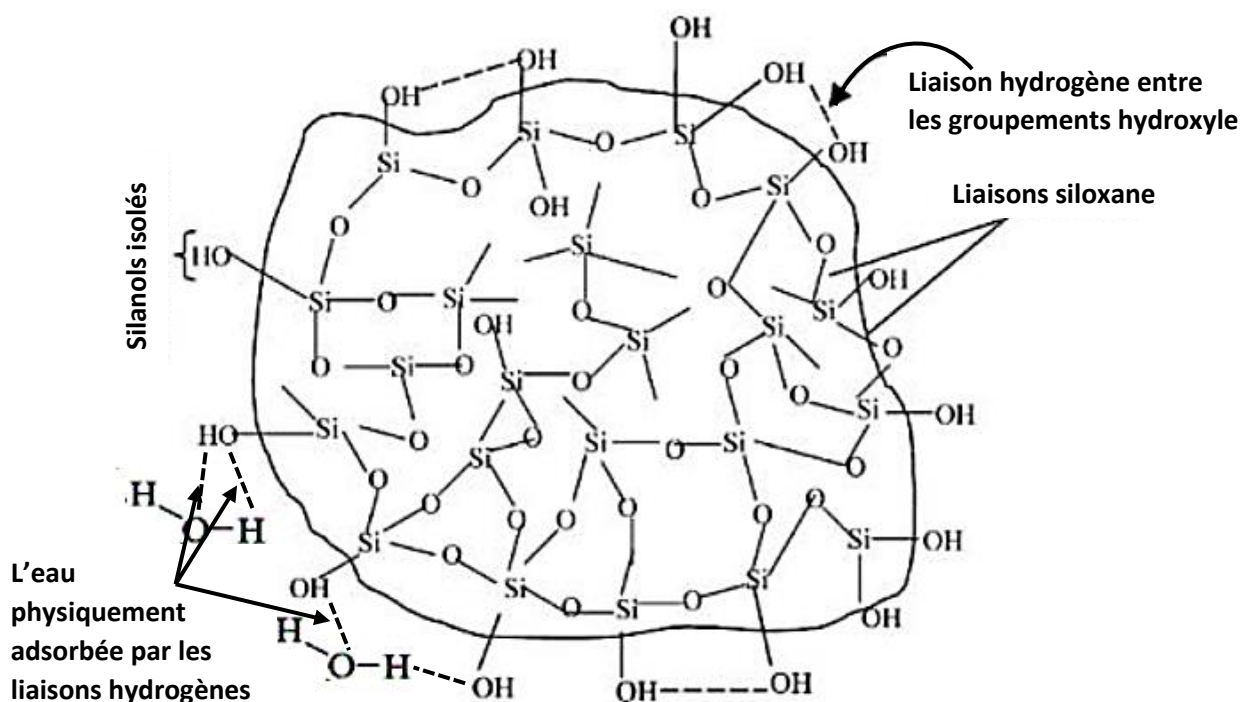


Figure 7 Différents types de liaisons à la surface de la silice.

III.4.4 Propriétés physico-chimiques de la diatomite

L'intérêt de la diatomite pour les différentes applications, citée plus avant, est lié à deux caractéristiques intrinsèques : sa **composition chimique** et sa **structure physique**, dont découlent d'autres propriétés (inertie chimique, réfractarité, porosité, densité, capacité d'adsorption, surface

spécifique, etc.). Ces différentes propriétés peuvent être ajustées en fonction des différentes phases de traitement industriel. (Galović et al. 2017 ; H.Meradi et al. 2014 ; Stoermer et Smol 2001).

La diatomite est une roche très légère (densité de 0,2 à 0,3, soit 200 à 300 kg/m³), très poreuse, contenant de 50 à 70 % d'humidité, friable et dont la couleur claire à l'affleurement varie du gris clair au bleu-vert, voire au blanc, en fonction des altérations, des impuretés qui y sont contenues (matière organique, argiles, etc.) et du degré d'humidité. Après traitement, elle est insoluble dans les solutions acides (sauf l'acide fluorhydrique) ou légèrement alcalines. (Colin S. et al. 2018)

En fonction des espèces, les formes et les structures sont différentes et ont une incidence sur les propriétés physico-chimiques ; par exemple, les formes en aiguilles permettent une filtration plus lente et plus efficace en terme de pouvoir clarifiant.

En résumé, la structure générale de la diatomite lui confère des propriétés en plus : **Porosité élevée** (volume des pores – espace interstitiels des frustules = 85-95 %), le contact entre les éléments constitutifs (frustules) se faisant principalement en des points isolés de leur surface, d'où les propriétés isolantes (faible conductivité thermique : 0,07 à 0,2 kcal/m-h-°C) ; **Grande surface spécifique** pouvant varier de 3 à 38 m²/g ; **Forte capacité d'adsorption des liquides** : jusqu'à 3 à 4,5 fois son propre poids ; **Dureté** (échelle de Mohs) : 4,5 à 6,0 en particules et 1,5 en masse, d'où son pouvoir faiblement abrasif (Colin S. et al. 2018).

À cet égard, la bio-silice (terre de diatomées ou diatomite) , qui est une matrice naturelle, inerte et stable, est considérée comme une alternative verte potentielle dans la synthèse des matériaux adsorbants (Dang et al. 2013).

III.4.5 Production mondiale de la diatomite

Le plus grand producteur de terre de diatomée amorphe en Europe « **Diateor** » a informé dans un article « gisements de diatomites » sur son site (diateor.com) que dans les gisements de diatomite, 1 gramme de roche contient de 150 à 600 millions de valves de diatomées. Environ **1 milliard de tonnes est la réserve mondiale approximative de diatomite**. La figure 8 (Colin S. et al. 2018) montre que 23% de toutes les réserves existantes se trouvent aux États-Unis, 14 % en Chine et 63% pour le reste du monde. Donc les Etats-Unis sont le principal producteur, consommateur et pourvoyeur du marché mondial de la diatomite. D'autre part, la production de l'union européenne a atteint plus de 500.000 tonnes (Hadjadj-Aoul 2000). Imerys, une société française multinationale spécialisée dans

la production et la transformation des minéraux industriels, a déclaré sur son site que la Croissance du marché de la terre de diatomée est de 5% de 2019 à 2025.

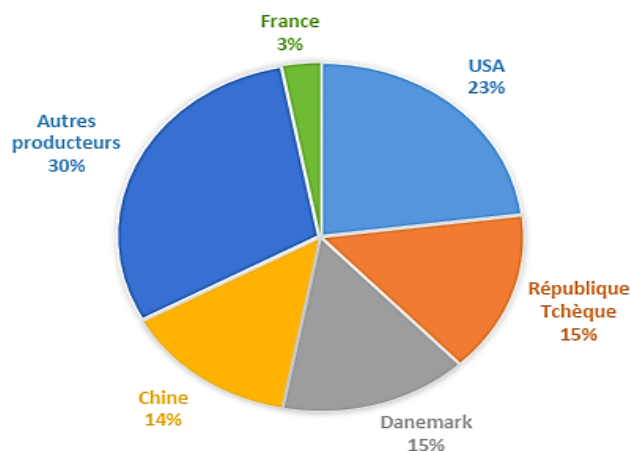


Figure 8 Répartition géographique de la production mondiale de diatomite en 2017 (3 Mt).

L'Algérie se distingue par des ressources potentielles importantes en diatomite. En effet, il en existe de grands gisements de diatomites près de Sig et Mostaganem. Actuellement, ces gisements sont exploités à faible capacité de production.

III.4.6 Littérature sur l'utilisation des diatomites et diatomites modifiées pour l'élimination de divers polluants

La figure 9 ([Sriram et al. 2020](#)) montre un graphique à barres sur l'évolution du DE nu et du DE modifié en surface pour l'élimination des colorants et des ions métalliques de 2000 à 2020. Il indique clairement que l'utilisation de la diatomite augmente considérablement année après année pour les applications de traitement de l'eau, ce qui indique clairement qu'il est un excellent candidat pour les applications spécifiques.

([Sriram et al. 2020](#)) ont résumé avec un schéma représentatif, les différentes techniques de modification de surface et leur application dans l'adsorption de contaminants (voir Figure 10).

([Shawabkeh 2003](#)) ont traité la diatomite avec des acides pour l'appliquer dans l'élimination du bleu de méthylène des eaux contaminées à pH 7 avec un temps d'équilibre proche de 10 minutes. L'échantillon de forme rocheuse obtenue de la terre de diatomées a été homogénéisé, traité avec un mélange de l'acide nitrique 6 N et de l'acide chlorhydrique 6 N et lavée plusieurs fois avec de l'eau pour éliminer l'excès d'acides. De plus, ils ont utilisé du pyrophosphate tétra-sodique ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour éliminer les impuretés présentes dans les surfaces de diatomite. La surface spécifique de diatomite purifiée s'est avérée être de $33 \text{ m}^2/\text{g}$. Dans cette étude, la purification

de la diatomite brute comprend des traitements chimiques plus dangereux en plusieurs étapes. De même, (Hadri et al. 2017) ont utilisé de la diatomite nue sans aucune activation chimique. Elle avait une surface spécifique de 17,3 m²/g. Le temps d'équilibre d'adsorption du MB de cette étude s'est avéré être de 90 minutes avec une capacité d'adsorption maximale de 11 mg/g.

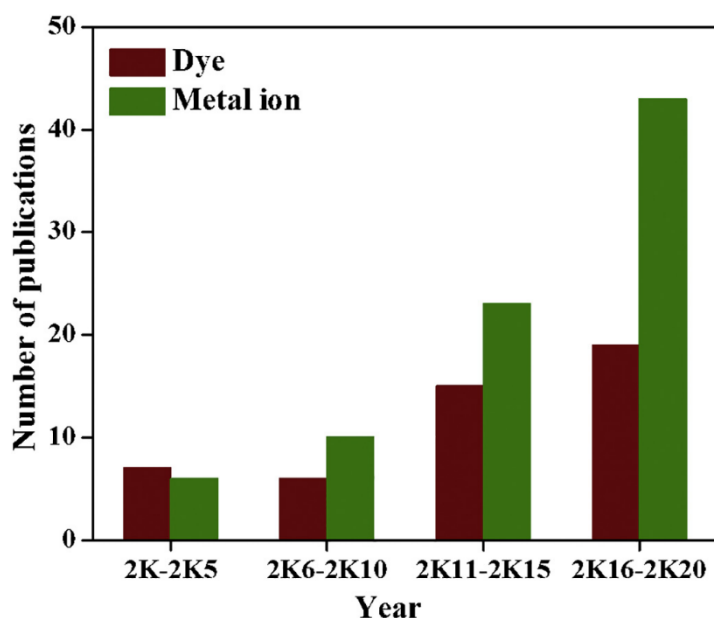


Figure 9 Nombre de rapports publiés sur l'élimination des colorants organiques et des ions métalliques par la diatomite et la diatomite modifiée de 2000 à 2020.

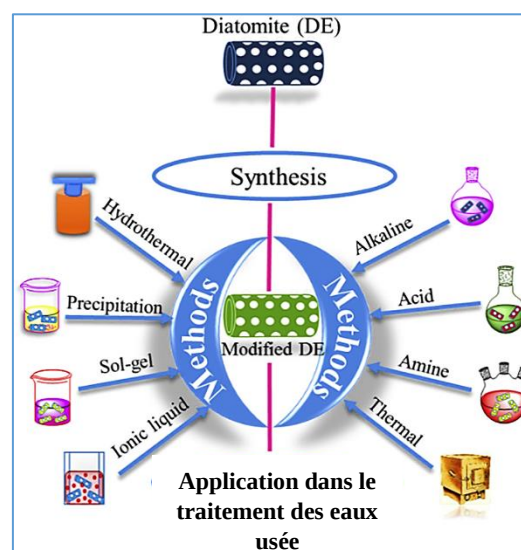


Figure 10 Illustration des diverses méthodes de traitement de la diatomite et de modification de sa surface.

(Al-Ghouti et al. 2003) ont utilisé la diatomite pour éliminer les colorants organiques des déchets textiles dans l'eau à pH 11. La purification de ce biopolymère de silice implique un processus sans acide pour une meilleure application et la surface de ces diatomites était de 27,8. m²/g. L'étude à l'équilibre de ces adsorbants montre un délai de 48 h pour l'adsorption du MB. La valeur de la capacité d'adsorption s'est avérée être de 198 mg/g pour un échantillon réel. Il est important de noter que dans cette étude, les auteurs ont affirmé que l'adsorption du colorant sur la diatomite ne dépend pas de la surface (Li et al. 2014). L'élimination du colorant par cet adsorbant pourrait être basée sur les propriétés structurales des molécules de colorant et des groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant (figure 11). La diffusion des molécules de colorant dans les pores des adsorbants peut être améliorée en augmentant la température de la solution, ce qui améliore l'efficacité de l'élimination. Ainsi, les même auteurs, dans un autre travail (Al-Ghouti et al. 2005), ont étudié la diatomite modifiée par l'oxyde de manganèse en utilisant la méthode de co-précipitation pour éliminer le bromure de méthyle en ajustant la température de la solution (22, 35, 50 et 60 °C) à pH 11.

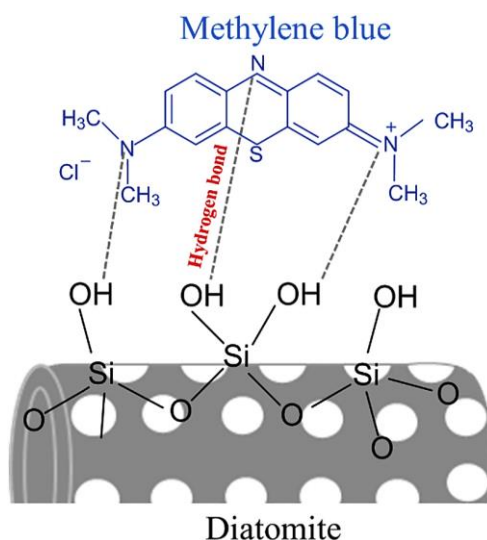


Figure 11 Représentant adsorption du MB sur la diatomite (Al-Ghouthi et al. 2003).

L'augmentation de la capacité d'adsorption est due à l'augmentation de la température de la solution. Cela indique que le processus d'adsorption examiné dans leur étude était un processus endothermique. La température de la solution joue un rôle clé dans l'amélioration de l'efficacité d'adsorption du matériau ainsi que dans la diffusion des molécules de colorant dans les pores de la diatomite modifiée par augmentation de leur énergie cinétique. Alors que, les auteurs ont affirmé que l'accumulation de particules pouvait être réduite à une température plus élevée, améliorant ainsi l'efficacité de l'élimination.

L'approche actuelle consistant à éliminer les colorants à température ambiante est très appréciée. Cependant, si l'application se fait à une température plus élevée, elle présentera certains inconvénients, notamment l'évaporation de la solution.

D'autres oxydes comme : *l'oxyde de manganèse* (Al-Degs, M. A. M. Khraisheh, et M. F. Tutunji 2001; Al-Ghouthi et al. 2005; Caliskan et al. 2011; Khraisheh, Aldeg, et Mcminn 2004), *l'oxyde de fer* (Jang et al. 2006, 2007; Pan, Chiou, et Lin 2010; Wang et al. 2021), *l'oxyde de cuivre* (Knoerr et al. 2011), *l'Oxyde cuivreux* (Tao, Wu, et Sha 2018), *l'oxyde de nickel* (Sheshdeh et al. 2014), *l'oxyde de calcium* (Datsko, Zelentsov, et Dvornikova 2011; Wu, Yang, et Lin 2005) ont été utilisés pour modifier la surface de la diatomite, afin d'adsorber de nombreux polluants. La diatomite avait même été modifiée par des oxydes métalliques binaire : (Chang et al. 2009; Dong et al. 2020).

(Khraisheh et al. 2005) ont rapporté dans leurs recherches l'effet des groupes OH et groupes silanol dans l'élimination des colorants d'une solution aqueuse en utilisant de la diatomite brute et calcinée à 980 °C.

L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) utilisé pour synthétiser les matériaux de silice est généralement coûteux et toxique. Ainsi, (Yu et al. 2018) ont développé de la silice mésoporeuse à partir de la diatomite naturelle, pour l'adsorption du MB à pH 6,6, en utilisant un procédé chimique sans utiliser de TEOS. Les auteurs ont constaté que la surface spécifique s'élevait à 1288 m²/g. La cinétique de ces études montre un temps d'équilibre de 120 min et une capacité d'adsorption maximale de 347,2 mg/g. Ainsi, ce matériau obtenu par un procédé à faible coût présente une capacité d'adsorption plus élevée par rapport à la silice synthétique, comme dans le travail de (Dong et al. 2011), qui impliquait un procédé de synthèse coûteux.

De tout ce qui précède, nous concluons que le processus d'adsorption ne dépend pas uniquement de la surface spécifique de matériau, mais des fonctionnalités de surface et de la charge du point zéro. La surface de la diatomite offre la possibilité de divers types de modifications effectuées par des traitements chimiques, thermiques, microémulsion, etc., ce qui confèrent des fonctionnalités à la surface. La diatomite non modifiée peut facilement adsorber n'importe quel colorant cationique sans modification de surface (en raison des groupes –OH). En outre, le phénomène d'adsorption dépend aussi de la structure du colorant. Autrement dit, l'efficacité d'élimination de la diatomite varie selon les colorants. En résumé, l'utilisation de méthodes simples de traitement de surface de la diatomite a amélioré les performances d'adsorption de cette dernière.

III.5 Généralités sur les fibres celluloses

"Nano" est aujourd'hui le mot à la mode scientifique et TAPPI (Association technique de l'industrie des pâtes et papiers), en tant que la principale organisation technique mondiale en matière de cellulose, a créé une division Nanocellulose. Alors, qu'est-ce que la nanocellulose ?

Depuis que les Chinois ont découvert comment fabriquer du papier en 150 avant J.C, les scientifiques ont réalisé que la cellulose des arbres et des plantes est composée de fibres de taille millimétrique constituées de macrofibres et de microfibres consécutivement plus petites qui contiennent des microfibrilles de taille nanométrique (10⁻⁷-10⁻⁹ mètres) et constituent les éléments de base de la cellulose de toutes sources. Les chercheurs étaient convaincus qu'outre la biodégradabilité, la renouvelabilité et leur durabilité inhérentes, la production des microfibrilles nanométriques ou bien des fibres celluloses aux dimensions nanométriques ajoute des propriétés prometteuses et uniques telles que des caractéristiques mécaniques (résistance), une faible densité, des groupes fonctionnels actifs, comportement d'assemblage, une cristallinité élevée, un rapport surface/volume important et de performances considérablement améliorées. Par exemple, pour fabriquer un papier résistant à partir d'une pâte légèrement battue, simplement en ajoutant de petites quantités de fibrilles de nanocellulose

dotées de leur énorme capacité de liaison aux fibres. Il convient également de noter que, compte tenu de l'importance de ces caractéristiques, elles ont été abordées dans de nombreux ouvrages et revues, mentionnant parmi tant d'autres : (**Charreau, L. Foresti, et Vazquez 2013; Dhali et al. 2021; Dufresne 2017; Eichhorn 2011; Eichhorn et al. 2010; Habibi, Lucia, et Rojas 2010; Klemm et al. 2005; Lavoine et al. 2012; Moon et al. 2011; Pascual, Martín, et IntechOpen (Firm) 2019; Santos et al. 2021**). En raison de sa nanostructure, ces fibres offrent une grande variété d'applications dans différents domaines tels que l'industrie de l'emballage (**Azeredo, Rosa, et Mattoso 2017**), l'industrie du papier (**Bolaski et al. 1962; Ge et al. 2017**), le stockage d'énergie électrochimique (**Chen et al. 2018**), le domaine biomédical (**Biswas et al. 2022; Liu, Willför, et Mihranyan 2017**), mousse et gel (**Antonini et al. 2019; Kargarzadeh et al. 2018**). Soulignons également, l'utilisation de la nanocellulose dans les applications pétrolières comme en témoignent les brevets déposés dans ce domaine (**Westland, JA et al. 1994; Westland, John et al. 1994**) au cours des dernières années. Cette entité chimique a également prouvé son aptitude comme adsorbant pour décolorer les eaux usées textiles et pour séparer les ions métalliques contaminants de l'eau. Et beaucoup d'autres nouvelles applications (**Dhali et al. 2021; Venkat et al. 2019**).

Ainsi, pendant plus de 2 000 ans, la nanocellulose n'était qu'un concept de discussion théorique scientifique – une sorte de « Saint Graal » pour les chimistes spécialisé dans la cellulose. En fait, personne n'avait la moindre idée de ce à quoi devrait ressembler la nanocellulose issue de la pâte à papier.

Ce type de nanocellulose appelé cellulose microfibrillée (MFC) a été produit pour la première fois en 1977 à partir d'une suspension à 3 % de fibres de pâte hachée au laboratoire ITT Rayonier Eastern Research Division (ERD) à Whippany, N.J., États-Unis (**Charreau et al. 2013**). Les auteurs ont utilisé un homogénéisateur appelé Manton Gaulin-type Milk Homogénéisateur qui produisait un cisaillement et un impact élevés, au moyen d'une haute pression (**Herrick et al. 1983; Turbak et al. 1983**). Lorsque la suspension atteignait 80 °C à 8 000 psi, les fibres ont commencé à subir un changement de phase total et se sont transformées en un « gel » translucide et ferme qu'ils ont appelé cellulose microfibrillée (MFC). De toute évidence, à haute température, les forces élevées (pression/cavitation/cisaillement/impact) de l'homogénéisateur agissant en tandem ou séquentiellement avaient brisé les parois cellulaires des microfibrilles et libéré les nanofibrilles souhaitées. Les nanoparticules de cellulose (c'est-à-dire les éléments de cellulose ayant au moins une dimension comprise entre 1 et 100 nm) ont fait l'objet d'une attention croissante au cours des dernières décennies. Cela n'est pas seulement évident dans les articles universitaires, mais également dans le nombre croissant de brevets sur la nanocellulose publiés chaque année (**Charreau et al. 2013**).

III.5.1 cellulose

La cellulose est le polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre. Sa production annuelle est estimée entre 10^{11} et 10^{12} tonnes (Azizian 2004; Dufresne 2006). Cette macromolécule peut être extraite de plusieurs variétés de sources (Nechyporchuk et al. 2016), le bois (feuillus et résineux), les fibres de graines (coton...), les herbes (bambou...), les déchets de biomasse marine (*Posidonia oceanica*). Ce polymère naturel représente environ un tiers des tissus végétaux et peut se régénérer par le processus biochimique de photosynthèse. La cellulose est également produite par une famille d'animaux marins appelés tuniciers (ascidies), par plusieurs espèces d'algues et par certaines espèces de bactéries, d'amibes et de champignons (Lavoine et al. 2012). On trouve aussi de la cellulose sous une forme très cristalline dans certaines algues comme la *valonia ventricosa*. Sur le plan industriel, le bois est la principale source de cellulose (Siró et Plackett 2010) avec une teneur en cellulose de 40 à 50% (tableau 6). Contrairement au coton et/ou au kapok qui sont constitués de fibres de cellulose pure (> 95 %) (Klemm et al. 2005), l'extraction des fibres de cellulose à partir de plantes ligneuses ou non ligneuses nécessite certains procédés chimiques et/ou mécaniques en fonction de la biomasse utilisée. Ils sont définis comme des procédés de mise en pâte (cuisson, blanchiment...) permettant d'obtenir des fibres de cellulose à faible teneur en lignine. Cela peut être fait via un procédé kraft ou au sulfite. Le procédé Kraft est le plus souvent utilisé et repose sur l'utilisation de soude et de sulfure de sodium. (Santos et al. 2021). Le procédé au sulfite utilise du carbonate de sodium et du sulfite de sodium (AH Hemmasi 2012). Dans ce projet de doctorat, les fibres des roseaux de sable (partie paille) sont utilisées comme matière première.

Tableau 3 Teneur en cellulose de différentes espèces végétales (S. Binet et al. 2011).

Espèces végétales	Teneur en cellulose (%)
Coton	95-99
Bois	40-50
Son de maïs	17-20
Paille	50-60
Lin	70-75
Bouleau, bambou, blé	40-50

Quelle que soit sa source, la cellulose est une structure fibreuse blanche, inodore et a une densité d'environ 1.5 g/cm^3 (Santos et al. 2021). Depuis sa découverte par Payen, en 1838, les aspects physiques et chimiques de la cellulose ont été intensivement étudiés (Habibi et al. 2010). Aujourd'hui, sa structure hiérarchique unique n'a plus de secret : la cellulose est un homopolysaccharide linéaire d'unité anhydro-d-glucose liée en -1,4 (Siqueira et al. 2010) avec un degré de polymérisation (DP) d'environ 10 000 pour les chaînes cellulosiques dans la nature et de 15 000 pour le coton cellulosique

natif (**Azizi Samir, Alloin, et Dufresne 2005**). La structure chimique de base de la cellulose, présentée sur la figure 12, montre un dimère appelé cellobiose qui apparaît sous la forme d'un segment répété. Le monomère, appelé unité anhydroglucose (AGU), porte trois groupes hydroxyle. Ces groupes et leur capacité à former de fortes liaisons hydrogène confèrent à la cellulose ses propriétés les plus importantes, en particulier sa (i) structure microfibrillée multi-échelles, (ii) son organisation hiérarchique (régions cristallines ou amorphes) et (iii) sa nature hautement cohésive. Grâce à cette nature, la cellulose a une structure fibreuse (assemblage des chaînes cellulosiques en structures hautement ordonnées) (**Salas et al. 2014**), sans point de fusion et ne se dissout pas facilement dans les solvants aqueux typiques (**Eichhorn et al. 2010**).

Les parties cristallines de la cellulose sont sujettes au polymorphisme et existent sous différentes conformations structurales. Divers polymorphes peuvent résulter de différentes orientations des chaînes cellulosiques et des arrangements spatiaux des liaisons hydrogène au sein d'un réseau (**Brinchi et al. 2013**). Chacun présente un diagramme de diffraction des rayons X distinctif (**Dhali et al. 2021**). Les polymorphes peuvent être globalement identifiés en quatre groupes comprenant les types I, II, III et IV. La cellulose I et II sont les deux principaux polymorphes de la cellulose. Cette étude portera sur la cellulose I, soit la cellulose native, que l'on retrouve majoritairement dans la nature.

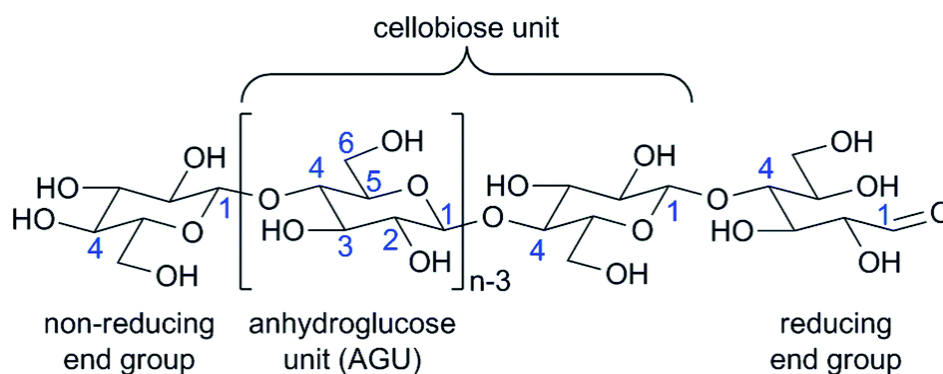


Figure 12 Structure chimique de la cellulose ; n : le degré de polymérisation (**Credou et Berthelot 2014**).

III.5.2 nanocellulose

Comme mentionné précédemment, Les fibrilles de la cellulose contiennent des régions cristallines et amorphes qui peuvent être généralement séparées de la source de cellulose donnée en composants amorphes et/ou cristallins, par des processus mécaniques, chimiques ou une combinaison de processus mécaniques, chimiques ou enzymatiques (**Moon et al. 2011**), donnant des nanofibrilles de cellulose (CNF) ou nanocristaux de cellulose (CNC) (figure 13). Dans la littérature, de nombreuses terminologies ont été utilisées pour décrire les nanoparticules cristallines ressemblant à des bâtonnets (*rod-like nanoparticles*). Les exemples incluent la CNC, les nanoparticules de moustaches (*whiskers*

nanoparticles), la cellulose nanocristalline (*nanocrystalline cellulose NCC*), et même les microcristallites (*Microcrystalline cellulose MCC*). De même, la cellulose nanofibrillée (*CNF*) a également connu de nombreux noms tels que nanofibrilles de cellulose (*NFC*) et cellulose microfibrillée (*MFC*). Les nanocristaux de cellulose et les nanofibrilles de cellulose seront cependant utilisés tout au long de cet article. Cependant, une tentative est en cours pour standardiser les terminologies grâce à l'établissement de termes standard et de leur définition pour les nanomatériaux de cellulose, dirigée par l'Association technologique de l'industrie des pâtes et papiers (TAPPI) (Moon et al. 2011). Afin d'être la plus claire possible dans la suite de cette thèse, revenons sur la définition de ces termes

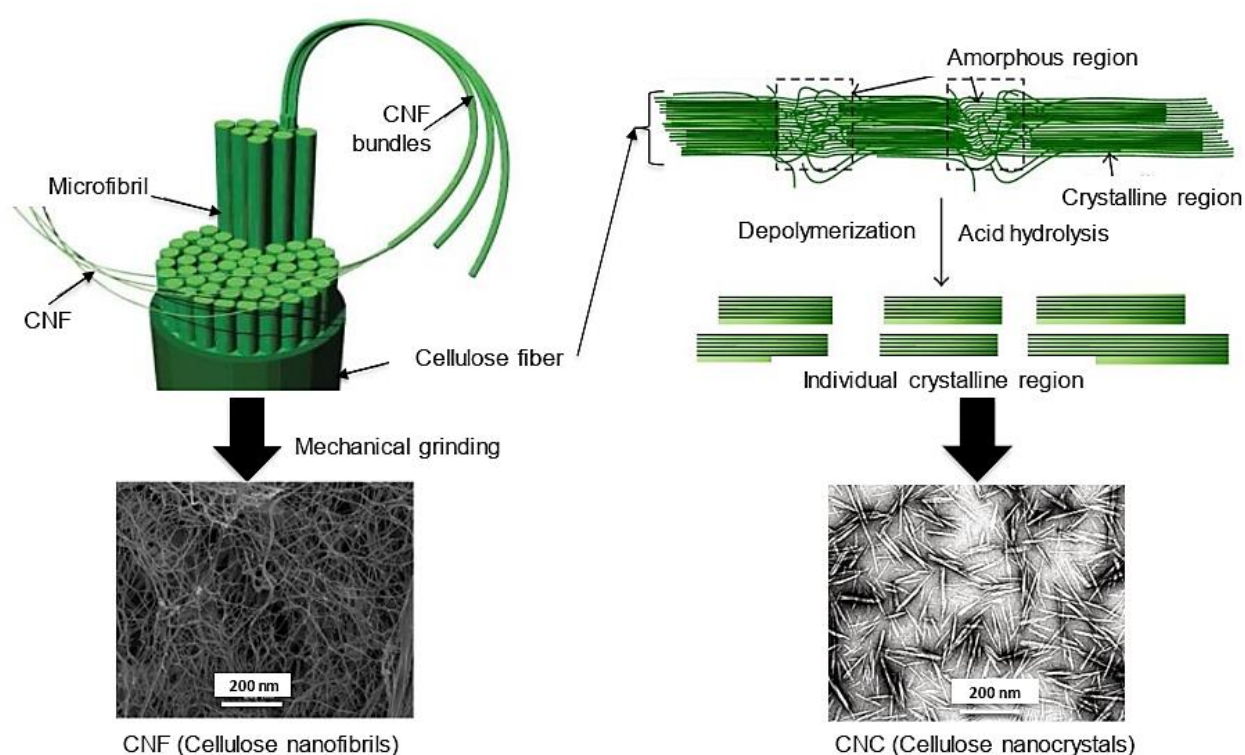


Figure 13 Illustration schématique de la production de CNF et de CNC à partir de parois cellulaires de fibres par traitements mécaniques et chimiques, respectivement (Siddiqui et al. 2011; Zimmermann et al. 2004).

Il existe généralement trois types de nanocelluloses : les nanocristaux de cellulose, les nanofibrilles de cellulose et la cellulose bactérienne. Les deux premiers types de nanocellulose peuvent être préparés en utilisant des approches descendantes. Les CNF sont des fibrilles dont les longueurs et les largeurs sont respectivement de l'ordre du micromètre et du nanomètre et qui forment facilement des réseaux et des structures lorsqu'elles sont dispersées, par exemple, dans des milieux aqueux (Salas et al. 2014). Les CNFs sont généralement préparées par désintégration mécanique (libération de la matrice fibreuse constitutive et des faisceaux de microfibrilles) en utilisant des forces de cisaillement élevées et potentiellement en combinaison avec un prétraitement chimique ou enzymatique pour réduire

la consommation d'énergie (**Zhang et al. 2013**) (Figure 13). Ces nanofibrilles contiennent à la fois des régions cellulosiques amorphes et cristallines (Salas et al. 2014) et peuvent être différenciées des CNC, qui ont un rapport d'aspect plus petit et sont préparées à partir de fibres ou de fibrilles par hydrolyse acide qui dégrade les régions amorphes, produisant des nanoparticules de cellulose hautement cristallines (Figure 13). Les premiers travaux rapportés sur la CNC par (**Nickerson et Habrle 1947**) ainsi que (**Rånby 1951**) décrivaient la production d'une suspension de cellulose colloïdale à partir de différents types de celluloses par hydrolyse acide contrôlée. Inspirées par les performances mécaniques exceptionnelles des composites intégrant la CNC, les CNCs sont apparues sur le devant de la scène à la fin des années 1990 grâce à diverses études, en les utilisant dans des nanocomposites comme matériau de renforcement (Dufresne 2006; Favier et al. 1995). Une étude lancée par (**MARCHESSAULT et al. 1959**) a révélé que la CNC colloïdale présentait également des propriétés cristallines liquides nématiques chirales, ce qui ajoutait une autre dimension au domaine d'étude de la CNC. Ce domaine fait actuellement l'objet d'une grande attention pour créer des matériaux photoniques via la structuration CNC (**Gençer et al. 2017; Lagerwall et al. 2014**). La CNC a été utilisée comme modèle ou matériau de support pour contrôler la taille, la structure et l'organisation de matériaux inorganiques tels que la silice, le titane, l'or, l'argent et les matériaux à base de carbone (**Habibi 2014**). Et de nombreuses autres études montrent réellement que les CNC ont suscité énormément d'attention dans la communauté des matériaux.

D'autre part, La cellulose bactérienne (BC), quant à elle, est préparée selon une approche ascendante, c'est-à-dire en utilisant des bactéries productrices de cellulose telles que *Acetobacter xylinum*. Le processus est un processus extracellulaire dans lequel la chaîne de glucane est d'abord extrudée du complexe de synthèse de cellulose, quitte les pores à la surface de la bactérie puis s'assemble pour former des microfibrilles (**Jasmania, L 2018**). Les nanofibres de cellulose seront plus particulièrement détaillées ainsi que leurs méthodes d'obtention à partir des fibres de cellulose.

III.5.3 Méthodes de production des CNF

La préparation du CNF est plutôt simple puisqu'elle implique l'emploi d'une machine de raffinage pour produire des fibrilles de dimensions nanométriques. La principale question importante à aborder lors de la préparation du CNF est la manière de minimiser la consommation d'énergie. Dans les premiers travaux du CNF, la consommation d'énergie élevée limitait la commercialisation du CNF en raison du coût qui y était associé. Par conséquent, différents prétraitements ont depuis été développés pour réduire l'énergie de désintégration mécanique requise, tels que le prétraitement chimique via la

carboxyméthylation et l'oxydation médiée par TEMPO ou le pré-traitement enzymatique. L'annexe 4 contient une recherche bibliographique sur ces différentes méthodes de prétraitement.

III.5.4 Littérature sur l'utilisation d'adsorbants à base de cellulose modifiée pour l'élimination de divers polluants

Cette partie permet de conclure que la cellulose et les nanofibres de cellulose sont des biopolymères, biosourcés, très polyvalent, facile à fabriquer et à extraire. Compte tenu de leur nature non toxique et de leur polyvalence, les matériaux à base de nanocellulose ont ouvert la voie à leur utilisation dans l'assainissement de l'environnement en tant que flocculants, photocatalyseurs, membranes et adsorbants. La nanocellulose joue un rôle indéniable dans la dépollution de l'environnement (Mahfoudhi et Boufi 2017). Ses propriétés uniques (surface spécifique élevée, caractère hydrophile inhérent et facilité de modification de surface) font de la nanocellulose un matériau idéal à cet effet. Les caractéristiques de surface de la nanocellulose sont modifiées ou adaptées pour maximiser l'adsorption du polluant ciblé.

(Sehaoui et al. 2014) ont confirmé que les CNF fonctionnalisées avec des entités carboxylates adsorbent les ions Cu^{+2} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Zn^{2+} de l'eau contaminée. L'augmentation de l'adsorption de ces ions métalliques de charge positive sur les nanofibres était corrélée à la fois au pH et à la teneur en carboxylate et atteignait des valeurs maximales autour de 135 mg g^{-1} pour les nanofibres de cellulose hautement oxydées.

(Liu et al. 2015) ont montré que les nanocelluloses phosphorylées sont des piègeurs efficaces d'ions métalliques qui adsorbent facilement les ions Ag^+ , Cu^{2+} et Fe^{3+} .

(Karim et al. 2017) ont étudié le potentiel des membranes de microfiltration d'origine biologique pour filtrer les effluents métalliques industriels. Les auteurs ont utilisé des CNC carboxylés pour recouvrir les membranes, ce qui a permis l'adsorption des ions Ag^+ , Cu^{2+} et $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Cependant, (Mautner et al. 2019) ont conçu un substrat poreux en fibres naturelles (substrats en coton) décorer avec des nanofibrilles de cellulose TEMPO-oxydées (TCNF) devrait permettre une capacité d'adsorption élevée vers le Cu^{2+} ainsi qu'une perméance à l'eau élevée. Ces filtres adsorbent jusqu'à 60 mg g^{-1} d'ions métalliques lors d'une filtration continue.

(Septevani et al. 2020) ont signalé une adsorption sélective des ions Pb^{2+} lorsque les CNCs sont greffées avec des fragments sulfoniques chargés négativement. Les nanocelluloses ont également été étudiées pour l'adsorption de polluants organiques.

(**Wei et al. 2019**) ont montré que le greffage de nanocellulose avec de l'acide 2-acrylamido-2-méthylpropane sulfonique donnait naissance aux caractéristiques amphipathiques qui conduisent à une meilleure récupération du pétrole.

Divers matériaux à base de cellulose et nanocelluloses se sont révélés efficaces pour éliminer les colorants d'une solution aqueuse, et les facteurs affectant ce processus seront examinés dans cette section.

(**Liu, Zhu, et Mathew 2019**) ont fabriqué Une couche ultra fine d'oxyde de graphène (GO) sur une membrane en nanofibres de cellulose (CNF) afin d'obtenir une membrane en couches robuste sans agent de réticulation avec un flux d'eau synergique et des performances de séparation plus élevées, étayées par des interactions électrostatiques et hydrophobes et par l'exclusion de la taille moléculaire. Cette membrane en nanocellulose a été utilisée pour l'élimination des colorants de l'eau. (**Liu et al. 2019**) ont affirmé que contrairement aux membranes cellulosiques ou GO vierges, les membranes hybrides GO-CNF présentaient une stabilité mécanique considérablement améliorée à l'état sec et humide.

(**Karim et al. 2014**) ont conçu des membranes composites entièrement biosourcées pour la purification de l'eau. Ces membranes ont été fabriquées avec des nanocristaux de cellulose (CNC) comme entités fonctionnelles dans une matrice de chitosane via un processus de lyophilisation suivi d'un compactage. Le chitosane (10 % en poids) a lié les CNC dans une structure membranaire stable et nanoporeuse d'une épaisseur de 250 à 270 μm , qui a ensuite été stabilisée par réticulation avec des vapeurs de glutaraldéhyde. Des études en microscopie électronique à balayage (MEB) ont révélé des nanocellulose bien individualisées intégrées dans une matrice de chitosane. Malgré le faible flux d'eau ($64 \text{ L m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), les membranes ont réussi à éliminer respectivement 98 %, 84 % et 70 % des colorants chargés positivement comme le Bleu Victoria 2B, le Violet de Méthyle 2B et la Rhodamine 6G, après un contact temps de 24 heures. On s'attendait à ce que l'élimination des colorants soit provoquée par l'attraction électrostatique entre les CNCs chargées négativement et les colorants chargés positivement.

(**Kreze, Jeler, et Strnad 2002**) ont conclu dans leur recherche « Correlation between structure characteristics and adsorption properties of regenerated cellulose fibers » que les colorants, en fonction de leur taille moléculaire et de leurs caractéristiques de solubilité, peuvent pénétrer et être piégés dans les régions amorphes des fibres de cellulose.

Dans d'autres travaux, Les fibres de cellulose de copeaux de bois d'épicéa "*Picea abies*" ont été modifiées par traitement avec HCl, Na_2CO_3 et Na_2HPO_4 (**Janoš et al. 2009**) et les matériaux ont été utilisés pour l'élimination par adsorption des colorants basiques et acides de l'eau. Le traitement des

sorbants du bois avec une solution de carbonate alcalin ainsi qu'avec une solution de phosphate a augmenté la capacité de sorption du colorant basique, le bleu de méthylène, et du colorant acide, l'Egacid Orange. Les capacités maximales d'adsorption de 0,165 mmol/g pour le bleu de méthylène et de 0,513 mmol/g pour l'Egacid Orange ont été rapportées par les auteurs.

Des études similaires ont également été rapportées par (Ho et McKay 1998; Zhou et al. 2013). De la cellulose modifiée avec du méthacrylate de glycidyle et de l'acide sulfosalicylique a été utilisée pour éliminer le colorant cristal violet des solutions aqueuses (Zhou et al. 2013). La capacité d'adsorption maximale était de 0,54 mmol/g et l'adsorption augmentait de 70,8 % par rapport à celle de la cellulose native. De même, des hybrides de dioxyde de titane-nanocellulose ont été préparés et leur activité catalytique a été évaluée pour la photo-dégradation d'un colorant modèle (Liu et al. 2012).

Un nouvel adsorbant fonctionnalisé par carboxylate (CNM) à base de nanocristaux de cellulose (CNC) a été préparé et l'élimination par adsorption de plusieurs colorants cationiques (violet cristallin, bleu de méthylène, vert de malachite et fuchsine basique) a été étudiée (Qiao et al. 2015). Les auteurs ont trouvé des capacités d'adsorption maximales de colorants cationiques variaient de 30,0 à 348,9 mg g⁻¹ suivant l'ordre suivant : CNM > CNC > cellulose brute.

III.6 Bio composites à base de diatomite et des fibres ou nano fibre cellulosique

Ainsi, les composites contenant de la nanocellulose sont continuellement innovés pour être utilisés comme bioadsorbants. L'efficacité de ces bioadsorbants dépend de la nature, la teneur et la densité des groupes fonctionnels et est directement proportionnelle à la surface disponible pour l'adsorption. En raison de leurs dimensions nanométriques, les celluloses nanofibrillées présentent une surface spécifique élevée généralement de l'ordre de 50 à 70 m²/g (Missoum et al. 2013), ce qui augmente considérablement la quantité de groupes hydroxyles de surface disponibles pour la modification de surface et les conditions classiques de greffage. De plus, la chimie de surface du CNF est principalement régie par son procédé de production. En effet, les surfaces hydroxylées similaires à la cellulose native sont obtenues classiquement. La compatibilité de la nanocellulose est la clé de sa fonctionnalisation et de son application pratique.

Chimiquement, ces fibres présentent une structure polymère polysaccharidique dans laquelle la liaison entre les cycles fonctionnels d'anhydroglucose se produit. La haute réactivité et la flexibilité chimique de la structure cellulosique la qualifient pour être efficacement intégrée dans différentes structures hybridées, de nature inorganique ou organique.

L'introduction de ces polysaccharides verts dans des réseaux polymères d'argile inorganique à faible coût a suscité un intérêt croissant pour le développement de bioadsorbants respectueux de l'environnement et à faible coût depuis la dernière décennie

Parmi les études et les travaux de recherche qui ont traité ce sujet, on trouve la modification et la fonctionnalisation de la surface de la diatomite parmi les études qui ont commencé à se développer récemment considérant la diatomite comme un Châssis ou une charpente siliceuse qui peut être greffé par des fibres cellulosiques ou nano cellulosiques. Des recherches limitées ont été rapportées sur la combinaison de fibres modifiées et de diatomite.

Dans les travaux de (Li et al. 2014), un absorbant constitué de billes de cellulose modifiées par de l'anhydride maléique combinées à la diatomite traitée aux alcalis (MCDB) a été préparé dans le but d'éliminer les colorants basiques. Une quantité appropriée de carbonate de calcium a été ajoutée lors de la formation des MCDB pour augmenter la structure des pores dans des conditions acides. Les résultats ont indiqué que les MCDB avaient une forte capacité d'adsorption envers les colorants basiques. La capacité d'adsorption est passée de 51,6 à 116,6 mg/g pour le MB, en fonction de la concentration initiale du colorant. Une tendance similaire a également été observée pour MV, l'adsorption ayant augmenté de 30,5 à 61,1 mg/g.

Le groupe de recherche de (Yang et al. 2016) ont préparé un composite carbone-diatomite à partir de biomasse par la méthode de pyrolyse hypoxique, qui a adopté la diatomite combinée à la cellulose comme matière première. L'analyse SEM a montré que la morphologie poreuse de la diatomite était modifiée par la carbonisation de la cellulose à basse température. Les auteurs ont trouvé que La capacité d'adsorption du MB du composite a été considérablement augmentée (compris entre 39,97 et 49,82 mg g⁻¹).

Dans leur étude "Eco-friendly Nano-Hybrid Superabsorbent Composite from Hydroxyethyl Cellulose and Diatomite", (Mukerabigwi et al. 2016) ont préparé un composite superabsorbant nano-hybride de haute performance par polymérisation par greffage d'acide acrylique dans des chaînes principales d'hydroxyéthylcellulose dans des conditions aqueuses en présence d'argile diatomite comme nano-charge inorganique. Les investigations FTIR, XRD et SEM ont confirmé la synthèse réussie de ce composite nano-hybride de diatomite présentant une porosité élevée en surface. le composite a montré un taux de gonflement maximal de 1174,85 g g⁻¹ dans du H₂O distillé et de 99,55 g g⁻¹ dans des solutions de sel de NaCl à 0,9 % en poids.

(Mujtaba et al. 2021) ont incorporé des CNFs copolymérisés et des nanocomposites CNF/diatomite dans la matrice de chitosane. Les films nanocomposites produits ont été étudiés pour leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques à l'aide des outils analytiques et des tests disponibles et ont été construits pour enrober et emballer des aliments et des fruits et non pas pour l'adsorption.

(Liang et Hu 2021) ont synthétisé le composite de diatomite modifiée par nanocristaux de cellulose magnétique (**MCNCD**). Dans cette étude, la diatomite naturelle a d'abord été modifiée par CNC, puis rendue magnétique en ajoutant du chlorure ferrique et du sulfate ferreux, entraînant la formation d'un composite de diatomite modifié par des nanocristaux de cellulose magnétique (**MCNCD**). Le potentiel du **MNCCD** tel que préparé en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination du colorant cationique (le bleu de méthylène, MB) a été évalué. La régénération/recyclage du **MNCCD** pour l'adsorption du MB a également été étudiée. Les **MNCCDs** peuvent être réutilisés après régénération, avec une capacité d'adsorption de 46,21 mg/g après six cycles.

(Abukhadra et al. 2023) ont évalué le potentiel d'adsorption des ions Cd(II) par des frustules de diatomite zéolitisée (ZD) et de leur produit d'hybridation avec les fibres de cellulose (C/ZD) pour étudier l'impact des processus de modification. Les propriétés d'adsorption ont été illustrées sur la base des paramètres stériques et énergétiques de la modélisation d'équilibre avancée appliquée (modèle monocouche à une énergie). Le processus d'hybridation de la cellulose a augmenté de manière significative les propriétés d'adsorption du Cd (II) à 229,4 mg g⁻¹ par rapport au ZD (180,8 mg g⁻¹) et à la diatomite brute (127,8 mg g⁻¹) pendant l'état de saturation.

Pourtant, à notre connaissance, l'incorporation de diatomite (**DT**) avec des nanofibres lignocellulosiques modifiées n'a pas encore été étudiée pour l'élimination des polluants. Dans cet article, une nouvelle stratégie est présentée pour produire un biosorbant peu coûteux, respectueux de l'environnement et aisément disponible, le nanocomposite, est préparé à partir des nanofibrilles **CNFs**, portant des groupes hydroxyle, et de la terre de diatomées **DT**, par une simple méthode alcaline hydrothermale.

Partie B :

Partie Expérimentale

CHAPITRE. I.

Matériels et Méthodes

I. Matériels et Méthodes

I.1. Introduction

Ce chapitre comporte les points marquants suivants :

Les différents protocoles de préparation des matériaux étudiés et testés dans l'adsorption des colorants.

La présentation des techniques analytiques utilisées pour identifier et connaître les matériaux adsorbants, La microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la méthode Brunauer, Emmet et Teller (BET) pour déterminer la surface spécifique et la porosité des adsorbants, la microscopie électronique à balayage (MEB), les fonctions de la surface et les points isoélectriques.

Présentation de l'outil essentiel de l'analyse des solutions : la spectroscopie UV visible. Les protocoles expérimentaux utilisés pour les expériences de l'adsorption des colorants sur les différents adsorbants en système batch, détermination des concentrations des colorants (concentration initiale et résiduelle), des quantités adsorbées, présentation aussi des protocoles de calcul de variables intervenant dans l'étude de l'adsorption.

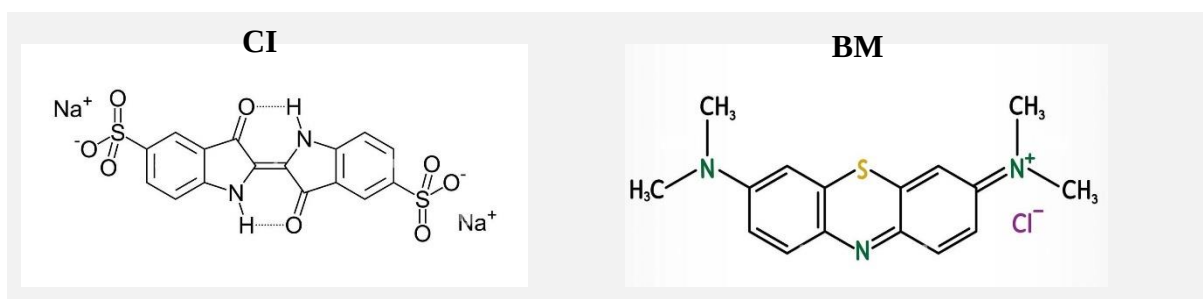
I.2. Réactifs et matériaux précurseurs

L'acide sulfurique H_2SO_4 (99,99 % en poids, densité = 1,84 g/cm³), l'acide chlorhydrique HCl (36 % en poids, densité = 1,18 g/cm³), l'hydroxyde de sodium NaOH (pellets 97.0 % en poids), (2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl ou TEMPO $C_9H_{18}NO$ (99%) ont été fournis par Sigma-Aldrich Chemicals. Tous les produits sont utilisés sans autre purification et sont de qualité analytique. Les deux colorants : carmin d'indigo (IC) et le bleu de méthylène (MB), ont été achetés aussi de Sigma-Aldrich Chemicals. La structure chimique et les propriétés des deux colorants utilisés sont présentées ci-dessous.

Les matériaux précurseurs utilisés dans cette étude sont : **(1)** La diatomite (sigma-Aldrich) ou bien *Kieselguhr*, avec une teneur en silice SiO_2 de 90%, se présente sous forme d'une poudre fine de couleur blanche-jaunâtre et de densité de 0,3 (très légère). **(2)** *Ammophile Arenaria* (roseau des sables), plante herbacée vivace de la famille des Poacées, est utilisée comme l'une des biosources de nanocellulose. Cette plante est la graminée des dunes et des plages côtières du littoral méditerranéen. La partie aérienne de cette plante a été récoltée à l'extrême nord-est de l'Algérie près du Cap Rosa.

Tableau I.1 Propriétés et caractéristiques des colorants (IC et MB).

Colorant	Nomenclature de l'IUPAC	Aspect	λ_{max} (nm)	Masse molaire (g/mol)	Solubilité dans l'eau (g/l) à 25°C	pKa
CI : (indigoïde) Acide ou anionique $\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$	5,5'-Indigosulfonate de disodium	Poudre violet foncé	608	466.35	10 (un peu faible)	12.6
BM : (thiazine) basique ou cationique $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Chlorure de 3,7-bis(diméthylamino)phénothiazin-5-ium	Cristaux bleu foncé	659	319.85	40 (Elevée)	3.8

Structure moléculaire**Figure I.1 Photos (A): d'*Ammophila arenaria*, (B): la poudre de kieselguhr.****I.3. Purification de la diatomite (DT)**

Le minerai naturel de terre de diatomées de haute pureté est rare, et la plupart d'entre eux nécessitent un traitement et une purification avant de pouvoir être utilisés. La méthode d'enrichissement est déterminée par le type et la nature des impuretés minérales, ainsi que par les exigences de pureté du produit. Les méthodes d'enrichissement comprennent :

Méthodes physiques :

- **Méthode humide** : Cela inclut le lavage, la déshydratation par pression et le séchage à l'air chaud.
- **Méthode sèche** : Cela comprend le broyage et le séchage répétés, suivis de la séparation et de la classification.

Méthodes thermochimiques :

- Méthode de lixiviation acide.
- Méthode de calcination.

Les méthodes thermochimiques peuvent éliminer les impuretés organiques et l'eau structurée, améliorant ainsi la pureté de la terre de diatomées.

L'approche établie par (**Zhang et al. 2014**) a été utilisée pour purifier la terre de diatomées (DT) à l'aide d'une technique thermochimique. Sous agitation vigoureuse, 10 g de DT ont été dispersés dans 100 ml d'eau déminéralisée. Le mélange a été chauffé à 100 °C pendant 4 heures, et une solution d'acide sulfurique (50 g, 40 % en poids) a été ajoutée goutte à goutte. Par la suite, 150 ml d'eau déminéralisée ont été ajoutés au mélange acide, qui a été agité pendant encore une heure. Ensuite, la diatomite traitée à l'acide a été filtrée et lavée avec de l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à obtenir un pH de 7. Enfin, pour éliminer les résidus organiques et nettoyer les pores de la DT, les produits lavés et filtrés ont été chauffés à une température douce (450 °C) dans un four à moufle.

I.4. Préparation de nanofibrilles d'holocellulose anioniques (A-CNF)

L'extraction de la cellulose de coproduits agricoles et forestiers est préférentiellement appelée « enrichissement en cellulose », car le produit obtenu n'est pas de la cellulose parfaitement pure, mais plutôt une matière enrichie en cellulose.

À notre connaissance, l'extraction de nanocellulose ou de CNF d'*Ammophila arenaria* a été rapportée la première fois dans la littérature par (**Jebali et al. 2018**). Compte tenu de la grande disponibilité de cette graminée dans différentes régions du monde, *Ammophila arenaria* peut être utilisée comme biomasse pour la production de CNF, ce qui est le cas dans ce travail.

I.4.1. Pré-extraction à l'eau chaude

L'extraction à l'eau est très importante, car elle permet d'éliminer la plupart des sels minéraux, des tanins et des flavonoïdes, tout en accélérant considérablement la délignification, diminuant la teneur en hémicellulose et augmentant la teneur en cellulose (**Duarte et al. 2011**).

Le principe de la détermination repose sur l'extraction solide-liquide (teneur en matières solides de 10 % en poids) à l'aide d'un Soxhlet. En faisant refluer le solvant (l'eau) à travers le dé à coudre à l'aide d'un condenseur et d'un bras latéral de siphon, le cycle d'extraction est généralement répété plusieurs fois. (Jebali et al. 2018).

I.4.2. Elimination des Graisses et cires

Pour éliminer (extraire) les graisse et les cires on remplace le ballon qui contient la solution extraite dans l'expérience précédente par un autre solvant (éther de pétrole). L'extraction a été réalisée durant 24h. La solution extraite devra être claire et exempte de fibres.

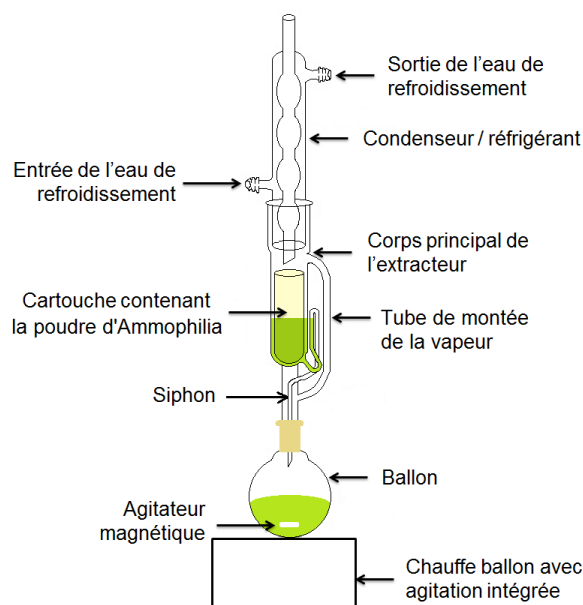


Figure I.2 extracteur de Soxhlet.

I.4.3. Délignification (élimination de la lignine)

Lors de ce traitement, en plus de l'élimination de la lignine, les composés pectiques sont dégradés, et les chaînes d'acide polygalacturonique ainsi que les arabinanes et les galactanes sont solubilisées. Pour cette extraction, l'échantillon préalablement obtenu après l'extraction à l'eau et à l'éther de pétrole a été mis dans un ballon de 2 L contenant 1 L d'une solution de soude à 2 %, dans un bain-marie chauffé à 80 °C pendant 2 heures. L'ensemble a rapidement pris une teinte marron foncé. Après deux heures de traitement, les fibres ont été filtrées sur une toile de 100 µm et lavées abondamment à l'eau jusqu'à atteindre la neutralité du milieu. Au dernier rinçage, la suspension a été tirée sous vide pour essorer. Ce traitement a été répété deux fois jusqu'à ce que les fibres soient bien individualisées.

1.4.4. Blanchiment : extraction de l'holocellulose

Après extraction à la soude la pâte prend une couleur marron, due à la présence des groupes chromophores (liaisons insaturées ou conjuguées), d'où la nécessité de blanchir le résidu. Au cours du blanchiment, les protéines et les molécules phénoliques sont oxydées, solubilisées et éliminées par filtration. Cette étape a été réalisée selon la méthode de (**Wise et al. 1946**) (**Brett et Hillman 1985**). Concrètement, Le traitement a été réalisé dans un bain marie à 70 °C pendant 2 h en utilisant une solution de chlorite de sodium (NaClO_2) à 1,7 % w/v et une solution de tampon acétique (27 g de NaOH dans 500 mL de H_2O distillée, addition de 75 mL d'acide acétique, complété à 1 L avec l'eau distillée). Le mélange utilisé pour l'extraction est NaClO_2 /tampon acétique/ H_2O (1 :1 :3 v/v/v). Ce processus a été répété plusieurs fois jusqu'à ce que le résidu obtenu soit parfaitement blanc. La pulpe blanche obtenue à l'issue du traitement est appelée holocellulose.

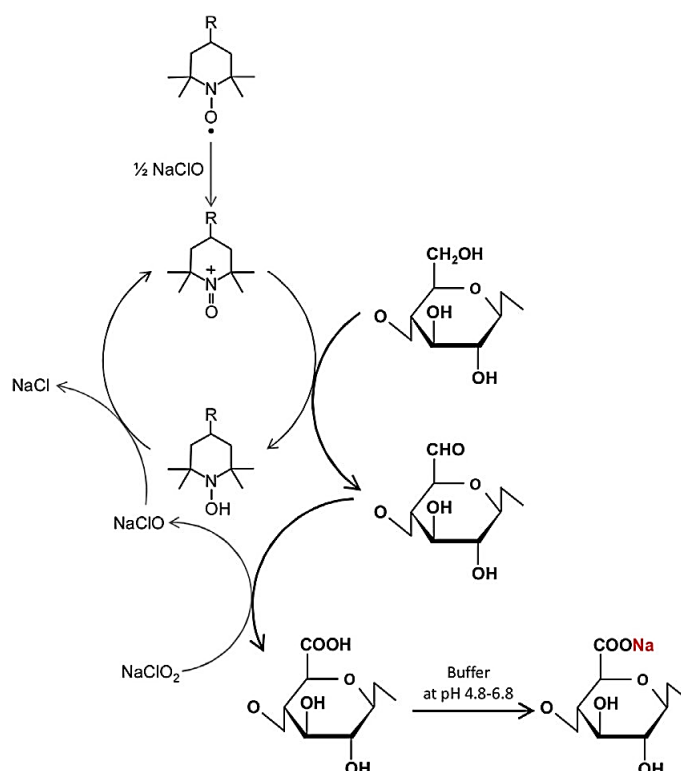
1.4.5. Production de CNFs par homogénéisation à haute pression

La désintégration de la suspension de fibres de cellulose a été réalisée à l'aide d'un homogénéisateur à haute pression GEA (NS1001L PANDA 2 K-GEA, Italie). L'homogénéisation a été opérée en deux étapes. Tout d'abord, la suspension de fibres à 1,5 % en poids a été passée trois fois à une pression de 300 bars (4 350 psi) jusqu'à ce que la suspension se transforme en gel. Ensuite, la fibrillation a été poursuivie avec cinq passages supplémentaires à une pression de 600 bars (8 700 psi). Comme déjà évoqué dans le chapitre précédent, la nanofibrillation mécanique de la cellulose consomme énormément d'énergie et provoque, entre autres, un colmatage au niveau de l'homogénéisateur. Pour remédier à ce phénomène et économiser de l'énergie, il est nécessaire de pré-activer par traitement chimique et/ou enzymatique les fibres cellulosiques. Dans notre cas, nous avons utilisé un traitement d'oxydation des fibres avec le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy).

1.4.6. Oxydation des fibres avec le radical TEMPO

Lors de la réaction d'oxydation des fibres, un système TEMPO/NaBr/NaClO a été utilisé qui a permis de convertir sélectivement les alcools primaires situés sur les carbones C6 des cycles glucose en acides carboxyliques. En fait, l'oxydation induite par TEMPO à pH 10 a été réalisée selon la méthode décrite dans la littérature (**Besbes et al. 2011**). Brièvement, 5 g de fibres, traité précédemment, ont été dispersés dans 500 ml de tampon phosphate de sodium (0,05 mol.L, pH 7) contenant 25 mg de TEMPO et 250 mg de bromure de sodium. 1,13 g de chlorite de sodium (80 %) et 2 mol.L-1 de solution d'hypochlorite de sodium (1,0 mmol) ont

été ajoutés en une seule fois dans le ballon et la suspension a été laissée sous agitation magnétique à 60°C pendant 6 heures. Au cours du processus d'oxydation, la couleur de la pâte modifiée jaunit en raison de la génération de chlore libre. À la fin de la réaction d'oxydation, 100 ml d'éthanol ont été ajoutées et les fibres modifiées résultantes ont été filtrées et lavées plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée. Les nanoholocelluloses anioniques ont été désignées par A-CNFs. Le schéma ci-dessous illustre la réaction en cours.



Les différentes propriétés colloïdales du CNF anionique de la même plante «*Ammophila arenaria* » ont été étudiées par (Jebali et al. 2018) et sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau I.2 Propriétés colloïdales des A-CNFs

	rendement de fibrillation (%)	Teneur en groupe carboxylique (μmol.g ⁻¹)	ζ-potentiel (mV) à pH=7
A-CNF	91±2	574±5	-30

L'oxydation induite par TEMPO a généré des groupes carboxyliques (tableau I.2) et a conduit à un nanofibres chargé négativement.

La valeur du potentiel zêta est négative, d'environ -30 mV. Ce potentiel est suffisant pour stabiliser les suspensions de nanofibres et empêcher leur agrégation pendant le stockage, grâce aux forces électrostatiques répulsives entre les nanofibrilles.

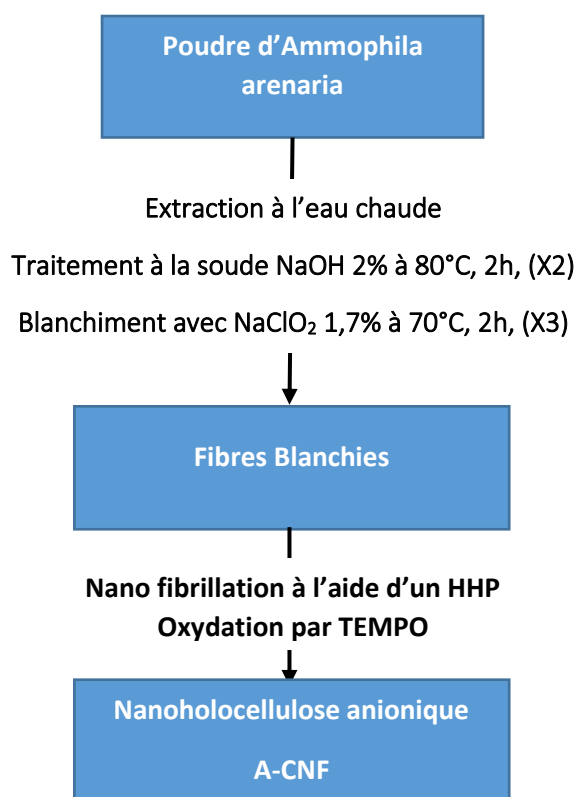


Figure I.3 Représentation schématique des différentes étapes utilisées pour produire les A-CNFs (HHP : homogénéisateur à haute pression)



Figure I.4 Aspect visuels des nanoholocelluloses anionique.

En résumé (**figure I.3**): Des nanofibrilles anioniques de holocellulose (A-CNF) ont été produites à l'aide de la méthode développée par (**Jebali et al. 2018**). La poudre des tiges d'Ammophila arenaria a été traitée par un procédé naturel de fabrication de pâte à base de soude NaOH pour extraire les fibres de cellulose puis blanchie au NaClO₂ pour obtenir l'holocellulose. Ensuite la cellulose a été isolée de l'hémicellulose par solubilisation différentielle dans KOH. Le produit résultant a été subit une oxydation médiée par TEMPO en utilisant du (2, 2, 6, 6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxyl en tant que prétraitement chimique suivie d'une désintégration mécanique à l'aide d'un homogénéisateur (NS1001L PANDA 2 K-GEA, Italie). Le but de ce prétraitement est double : d'une part facilite la désintégration des fibres et augmente le rendement de la fraction nanométrique, et d'autre part maîtriser la charge de surface des nanofibres qui en découlent.

L'aspect visuels des nanoholocelluloses anionique est représenté sur la figure I.4.

I.5. Préparation de nanocomposites A-CNF/DT

Les nanocomposites A-CNF/DT ont été synthétisés selon un processus simple et évolutif sans ajout de tensioactifs (voir Figure 4). Le DT purifié (10 g) a été dispersé dans 100 ml de solution de NaOH (6 M) et agité à 100 °C pendant 2 h pour dissoudre partiellement la silice dans une synthèse typique. Différentes fractions massiques d'A-CNF ont été adoptées dans le nanocomposite (15 % à 65 % du poids total : DT+A-CNF), et les échantillons ont été traités individuellement dans un autoclave en acier inoxydable recouvert de téflon pendant 24 h, puis préservé à une température de 220°C et sous une pression de 3 MPa pendant 24 heures supplémentaires. L'échantillon a ensuite été centrifugé, lavé à l'eau pure et séché à 80 °C pour produire des nanocomposites A-CNF/DT.

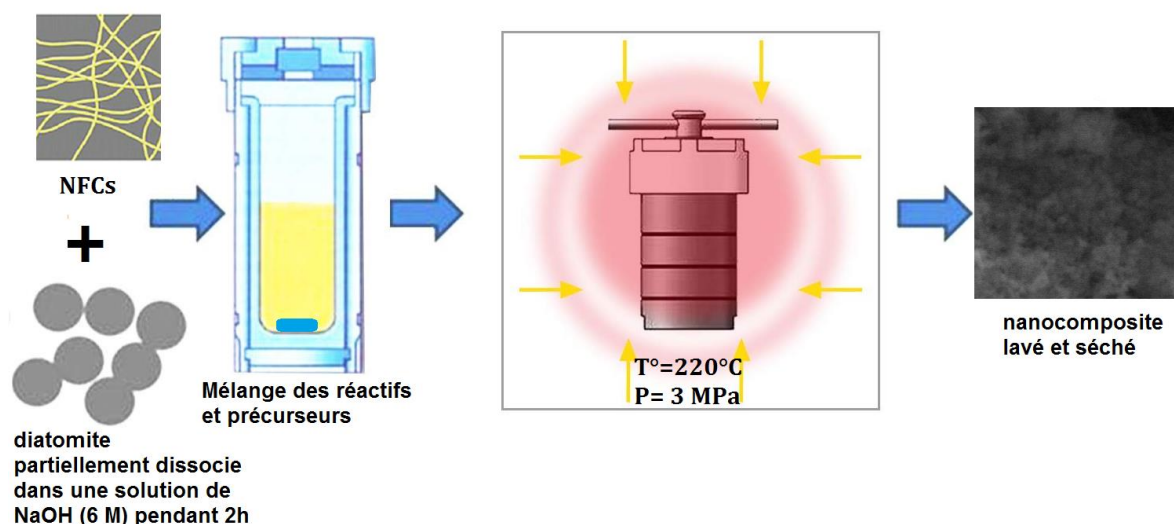


Figure I.5 Illustration schématique de la synthèse A-CNF/DT.

I.5. Caractérisations des adsorbants

Cette partie contient une description des différentes techniques analytiques texturales et structurales de caractérisation. Ces techniques ont été appliquées aux matériaux étudiés, dont le but est de mieux comprendre leurs propriétés structurales, morphologiques et physico-chimiques. Les méthodes utilisées sont :

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge a toujours été un outil puissant pour l'identification des groupes fonctionnels présents à la surface des matériaux organiques et inorganiques responsables du phénomène d'adsorption. Les analyses infrarouges de DT, A-CNT et A-

CNT/DT ont été effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre de marque IRTF 8400S SHIMADZU, piloté par un microordinateur, en utilisant la technique des pastilles de KBr dans la gamme des nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} .

Détermination de la surface spécifique et de la porosité par méthode BET

Les caractéristiques structurales du DT et de l'A-CNT/DT secs ont été estimées à partir des résultats d'adsorption-désorption d'azote (N_2) sur ces échantillons à 77,3 K. Les résultats obtenus sont exprimés en volume d'azote adsorbé-désorbé (cm^3/g) en fonction de la pression relative (P/P_0). À partir des isothermes d'adsorption et de désorption, il est possible, comme nous l'avons déjà vu dans la partie précédente, de déterminer, par des calculs appropriés, la surface spécifique BET (m^2/g) de l'échantillon ($0,05 < P/P_0 < 0,35$), le volume total des pores (à $P/P_0 = 0,98$) et le diamètre des pores. Les opérations de conditionnement des échantillons et les mesures sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique statique (analyseur d'adsorption Micromeritics ASAP 2010). Les analyses ont été réalisées sur 66,8 mg d'A-CNF/DT et 71,6 mg de DT, préalablement dégazés sous vide ($P < 0,1 \text{ Pa}$) à 120 °C pendant une nuit.

Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Dans ce travail, pour détecter les phases cristallines ou amorphes, les échantillons solides (DT, A-CNF et A-CNF/DT) sont préparés sous forme de poudre aplanie dans un mortier puis placé, individuellement, dans une coupelle. À l'aide d'un diffractomètre Brucker AXSD8 (raie Ka du cuivre = 1,5418 Å), un faisceau de rayons X est envoyé sur chaque préparation l'une après l'autre, et un détecteur qui fait le tour de l'échantillon permet de mesurer l'intensité du faisceau diffracté dans la direction du détecteur. L'enregistrement des données permet d'obtenir un diffractogramme caractéristique de la structure cristalline analysée, qui donne l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle du détecteur. Formellement, les directions dans lesquelles les interférences sont constructives peuvent être déterminées simplement par la formule de Bragg (Eq I.1) :

$$2. d. \sin \theta = n. \lambda \quad \text{Eq (I.1)}$$

où : d est la distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques, θ est la demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre la direction du faisceau incident et celle du détecteur), n est l'ordre de diffraction ($n=1,2,3,\dots$), λ est la longueur d'onde des rayons X ($\lambda=1,5418 \text{ Å}$).

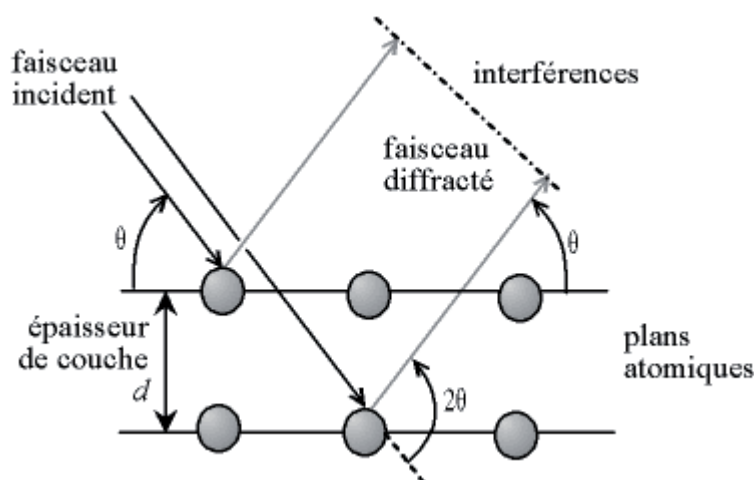


Figure I.6 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives.

Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

MEB est employée pour connaître la morphologie (forme, dimension, arrangement de particules, etc.), la topologie de surface (relief, texture, forme de porosité, etc.) et permet de caractériser la surface et de déterminer la composition chimique d'un matériau à l'étude. Ces propriétés sont très importantes pour étudier le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat. Dans cette étude, Les analyses de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été effectuées en utilisant un instrument FEI Inspect S 50.

Analyse par microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET ou TEM) permet d'observer à grande résolution (1 à 2 Å) des échantillons très minces et contenant des petits constituants tels que des nanofibrilles cellulosiques, etc. Cette technique de microscopie permet également d'analyser la composition de l'échantillon à l'échelle atomique. Dans cette étude on a examiné morphologies, la longueur et la fibrillation des Nanoholocellulose anionique (A-CNFs) par cette technique en utilisant un microscope électronique de type (HITACHI H-7000).

Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Afin de confirmer l'incorporation des fibres cellulosiques dans la matrice diatomite, des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été menées pour la diatomite nue, pour les fibres cellulosique et pour le composite. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un thermogravimètre (série TA Instruments Q50) sous flux d'air atmosphérique avec un débit de 90 ml/min au niveau de l'échantillon et une vitesse de chauffage de 5 °C/min dans la plage de 30 à 1 000 °C.

Détermination des points isoélectriques (pH_{PZC})

Cette technique permet de déterminer le pH au point de charge nulle (Point of Zero Charge ou PZC) d'un matériau placé en solution aqueuse. C'est le pH correspondant à une interface solide/solution dont le potentiel électrique présente une charge totale de surface nulle (Moreno-Castilla 2004). La plupart des auteurs comme (Lopez-Ramon et al. 1999; Mourão et al. 2011; Carrott et al. 2001) s'accordent pour conclure à une diminution du PZC lorsque la teneur en oxygène à la surface augmente ce qui tend à confirmer que la basicité des surfaces est plutôt liée aux sites riches en électrons π plus qu'à des fonctions oxygénées de surface. Néanmoins, l'étude de (Carrott et al. 1995) ont montré que les concentrations respectives des groupements acides et basiques n'expliquaient pas à elles seules la valeur du PZC, mais qu'intervenait également la force de ces fonctions.

Pour déterminer le pH_{PZC} du DT et de l'A-CNF/DT, des tests de pH ont été réalisés selon la méthode d'addition de sel de (Bakatula et al. 2018) en utilisant une solution de NaCl 0,1 M à 25 °C. Dans chaque test, l'échantillon adsorbant (0,2 g de DT ou ACNF/DT) a été mélangé avec 0,2 L de solution de NaCl 0,1 M dans un flacon fermé. Le pH de la suspension a été ajusté à une plage de pH initiale de 2 à 12 en utilisant des solutions de HCl ou de NaOH. Pour déterminer le pH final, les suspensions ont été agitées en continu pendant 48 h à 150 tr/min. Les valeurs de pH initiales ont été tracées par rapport aux valeurs $\Delta pH = pH_f - pH_i$. Le pH_{PZC} a été défini comme le pH initial auquel le ΔpH est nul.

1.6. Étalonnage et dosage des solutions

Spectrophotométrie UV-visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-visible (200nm - 800nm).

Cette technique nous a permis d'effectuer le dosage en utilisant la loi de Beer-Lambert, qui montre la relation linéaire et proportionnelle entre l'absorbance et la concentration dans la plage des faibles concentrations et est donnée par :

$$DO = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Eq (I.2)}$$

I_0 : l'intensité de la lumière incidente, I : l'intensité de la lumière sortante, C : la concentration de la substance (mg/L), l : la longueur du trajet optique (en m ou en cm), ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹) est le

coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément. La quantité $\epsilon.l$ est déterminée par un étalonnage aux longueurs d'onde $\lambda_{\max}$, pour chaque molécule, sélectionnées avant chaque série de mesure.

Conditions expérimentales et Calcul des quantités adsorbées

Pour les deux colorants étudiés, une solution mère de concentration de 1000 mg/L pour chaque colorant a été préparée. À partir de cette solution, une série de solutions de concentrations voulues bien déterminées ont été préparées par dilution successive et qui sont utilisés plus tard dans les expériences d'adsorption.

Les adsorbants ont été retirés de la phase liquide par centrifugation à 5 000 tr/min pendant 10 min après chaque expérience d'adsorption. La concentration résiduelle de colorant (MB ou IC) a été déterminée à l'aide du spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 (à 608 et 659 nm pour IC et MB, respectivement, en utilisant les courbes d'étalonnages (Absorbance (DO) = f(C)).

Les capacités d'adsorption spécifique à l'équilibre (q_e) et à tout instant (q_t) ont été calculées en utilisant les équations (I.3) et (I.4) :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m_{ads}} \quad \text{Eq (I.3)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m_{ads}} \quad \text{Eq (I.4)}$$

Le pourcentage d'efficacité d'élimination (R%) des colorants par les différents adsorbants a été évaluée comme suit :

$$R\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100 \quad \text{Eq (I.5)}$$

Où C_t (mg/l) est la concentration du colorant à l'instant t (min) dans la solution, C_0 est la concentration initiale du colorant, m_{ads} (g) la masse de l'adsorbant, V (mL) le volume de l'adsorbat.

Courbes d'étalonnage

Les courbes d'étalonnage de l'absorbance (DO: Densité Optique) en fonction de la concentration en bleu de méthylène ou en Carmin d'indigo, ont été obtenues en employant des solutions de concentrations comprises entre [0,5 ; 10] mg/l pour le bleu de méthylène (MB) et entre [1 ; 50] mg/l pour le Carmin d'indigo (IC), sachant que La longueur d'onde est fixée au

maximum d'absorbance à 659 nm pour le MB et 608 nm pour le IC (Figure I.7). Les cuves utilisées pour les mesures d'absorbance sont de 1 cm de longueur.

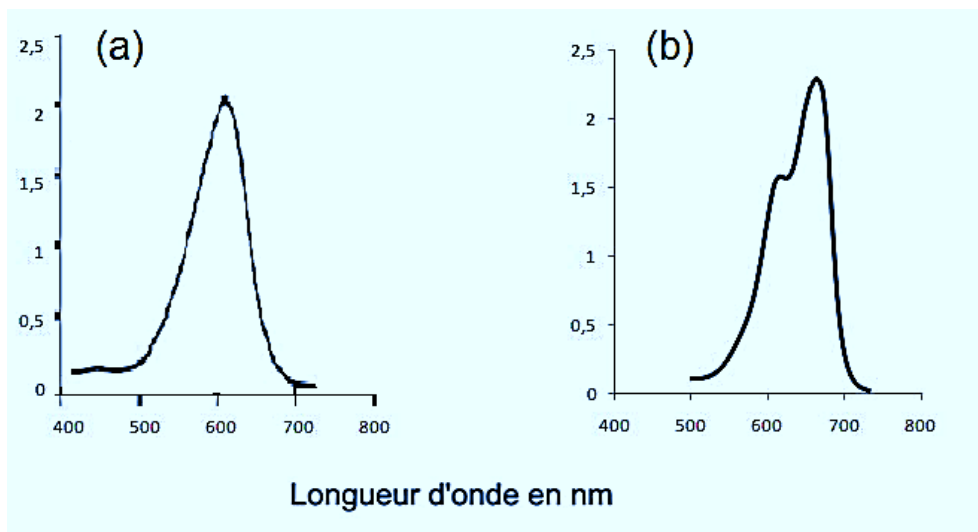


Figure I.7 Spectre d'absorption UV-Vis de (a) : IC ($\lambda_{\max}=608$ nm) et (b) : MB ($\lambda_{\max}=659$ nm) ($C=5\text{mg/l}$; pH neutre)

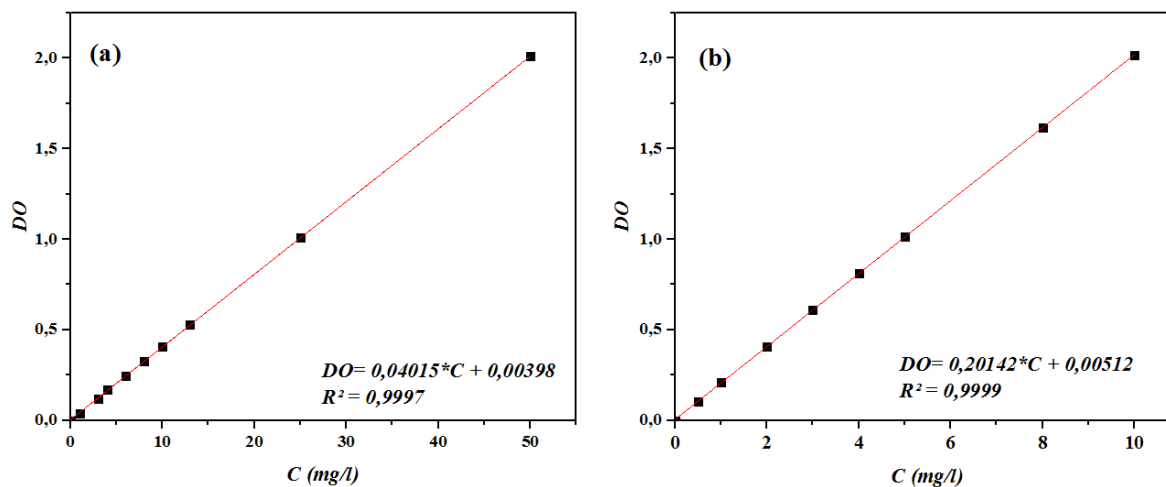


Figure I.8 Droite d'étalonnage de (a) : IC à 608 nm et (b) : MB à 659nm (pH neutre)

Les données expérimentales reportées sur les figures I.8(a) et I.8(b), indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec des coefficients de corrélation proche de 1 ($R^2 \approx 0.999$). Les droites obtenues sont, pour l'IC et le MB, respectivement :

$$DO = 0,04015 \cdot C + 0,00398 \text{ et } DO = 0,20142 \cdot C + 0,00512$$

1.7. Etude d'adsorption en systèmes batch

Dans cette étude, des expériences ont été effectuées pour étudier l'adsorption des deux molécules polluantes modèles : le bleu de méthylène (MB) et le carmin d'indigo (IC), en utilisant les nanocomposites issu de deux biopolymère (l'un est organique et l'autre inorganique) à l'aide d'une synthèse hydrothermale et la terre des diatomées purifié.

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse d'adsorbant dans une solution de concentration connue d'adsorbat et de volume bien déterminé. Dans le cadre de notre travail, les expériences d'adsorption qui ont été réalisé sont :
-L'effet des paramètres expérimentaux tels que : les concentrations initiales des colorants, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température du milieu. Les expériences ont été laissées 48h pour assurer l'équilibre.

-Les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre l'adsorbant et la solution polluée à l'équilibre.

-Ensuite, les isothermes d'adsorption ont été effectuées dans les conditions optimales de pH, de masse d'adsorbant et de température dont le but d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos couples (colorants-charbon actif).

Influence des paramètres expérimentaux

Le nanocomposite modifié DT (A-CNF/DT) a été utilisé pour les essais d'adsorption. Le pH est le paramètre le plus important dans le processus d'adsorption puisqu'il affecte à la fois la charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Donc, initialement, l'effet de la solution pH sur l'élimination du MB et de l'IC des solutions aqueuses a été étudié. Une série d'expériences de sorption ont été mené en variant le pH initial de la solution de 2 à 12. Le pH a été ajusté par l'acide chlorhydrique (HCl) ou l'hydroxyde de sodium (NaOH) (pH mesuré avec un instrument WTW inoLab pH 7110). Les expériences ont été réalisées en mettant 0,05 g de A-CNF/DT dans 50 ml de solutions de colorant à 0,1 g/L ; le système a été agité à 150 tr/min pendant 48 h pour assurer l'équilibre à une température de $19 \pm 1^\circ\text{C}$.

Dans le cadre de ce travail, l'effet de la température a également été étudié. Dans un bain thermo-régulé à 20 °C, 30 °C, 40 °C et 50 °C, deux Erlenmeyers ont été placés, contenant un mélange de 0,05 g de A-CNF/DT et une solution de MB dans le premier, et d'IC dans l'autre, avec une concentration égale à 100 mg/L pour chaque température. Le pH a été maintenu à 8 pour le MB et à 4 pour l'IC pendant 48 h.

La dose d'A-CNF/DT est un paramètre important dans le processus d'adsorption en raison de sa forte influence sur la capacité d'un adsorbant de fixer un adsorbat à une concentration initiale donnée. Cet effet peut être utilisé pour prédire le cout du charbon actif par unité de solution traitée et aussi pour éviter la dissipation de la masse. L'influence de la dose d'A-CNF/DT a été examiné en utilisant plusieurs masses d'adsorbant (0,01 à 0,1 g) dans 50 ml de solutions IC ou MB à 0,1 g/L à pH 4 et 8, respectivement.

Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption, d'une part, et les isothermes, d'autre part, permet de prévoir le mode de fixation et, surtout, de contrôler la conception et le dimensionnement des ouvrages assurant l'épuration des eaux usées colorées par adsorption. Le taux de transfert du colorant à partir de la solution jusqu'à l'adsorbant nécessite de savoir la nature de rétention des molécules du colorant : adsorption sur la surface ou diffusion dans les espaces internes de l'adsorbant (**Y. S. Ho et McKay 1998**). Nous nous sommes intéressés particulièrement à étudier les équilibres relatifs à la cinétique et la thermodynamique de l'adsorption pour prévoir le mode de fixation. Néanmoins, il est en général nécessaire de faire au préalable une étude cinétique de l'adsorption pour établir le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre

➤ Protocole expérimentale

L'étude de la cinétique d'adsorption a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de MB ou de IC depuis la mise en contact adsorbant-adsorbat (suivre la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps) jusqu'à l'équilibre. Pour cela, Les essais de cinétique ont été réalisés dans des erlenmeyers de 100 ml à température ambiante ($19 \pm 1^\circ\text{C}$) aux pH bien spécifié (pH=4 pour IC, pH=8 pour MB), en mélangeant des volumes de 100 ml de solutions de colorant à des concentrations variant de 50 à $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, avec des masses de 0,05 g de matériau adsorbant mis dans 0,05 L de solution aqueuse d'IC ou de MB. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur avec un bain d'eau thermostaté à une vitesse d'agitation de $150 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$ (figure I.9). Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps définis (allant de 5 min jusqu'à 240min) et après séparation adsorbant-adsorbat, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie selon la méthode décrite précédemment.

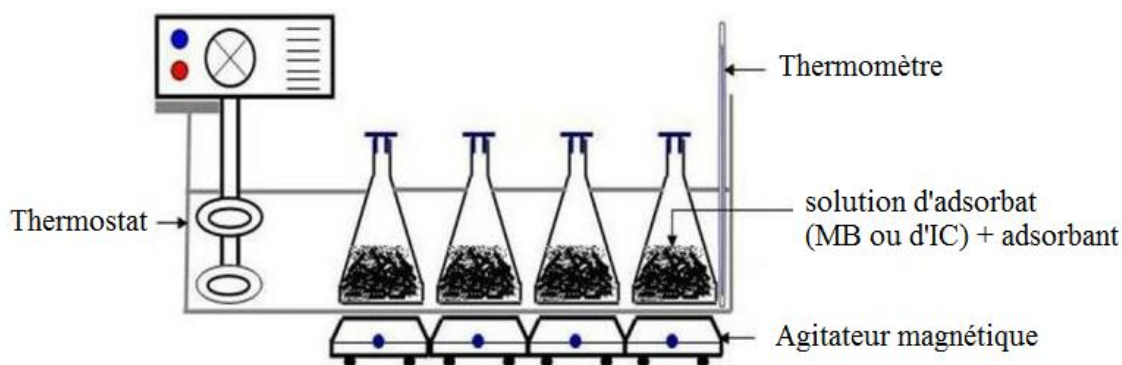


Figure I.9 Montage de la méthode Batch : Le dispositif est constitué d'un bain thermostaté dans lequel sont placés des erlenmeyers contenant les mélanges adsorbat + adsorbant.

➤ Modélisation des cinétiques d'adsorption

Il a été rapporté dans la bibliographie que le processus fréquent dans l'adsorption des colorants sur les biosorbants est le processus chimique (Y. S. Ho et McKay 1998; Ofomaja 2007) à travers la complexation ou l'échange ionique avec les charges présente sur la surface de l'adsorbant. Cette hypothèse n'empêche pas d'envisager d'autres processus régissant l'interaction entre les molécules du colorant et l'adsorbant, qui pourraient se dérouler simultanément en faisant intervenir le transport du colorant à partir du volume de la solution vers la surface du solide, la diffusion du film liquide entourant les particules de l'adsorbant ou encore la diffusion intraparticulaire (Y. S. Ho et McKay 1998).

Alors, La modélisation de la cinétique d'adsorption permet d'identifier les mécanismes qui contrôlent l'adsorption d'un polluant par un adsorbant en fonction du temps de contact. Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le colorant dans notre cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être soit indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, l'adsorption elle-même soit physique ou chimique. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Les ordres concernant l'adsorption sur les biomasses les plus cités dans la littérature sont :

Le pseudo-premier ordre exprimé par l'équation de Lagergren (**Srivastava et al. 2006**) :

$$q_t = q_e \cdot (1 - \exp^{-k_1 t}) \quad \text{Eq (II.6)}$$

Le pseudo-second ordre exprimé par l'équation suivante (**Y. S. Ho et McKay 1999**) :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e^2 k_2 t} \quad \text{Eq (II.7)}$$

Avec q_t et q_e (mg.g^{-1}) : les quantités adsorbées aux temps t (min) et à l'équilibre respectivement. Et k_1 (min^{-1}), k_2 ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$) : constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (PPO) et pseudo-second ordre (PSO), respectivement.

Il faut signaler ici qu'en général, les formes non linéaires des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont plus adaptées que les formes linéaires pour ajuster les données expérimentales. (**Lin et Wang 2009**) ont expliqué dans leur travail que la cinétique expérimentale peut avoir été faussée par la linéarisation des équations cinétiques et les formes non linéaires des équations cinétiques doivent donc être principalement utilisées pour obtenir les paramètres d'adsorption.

Le modèle de la diffusion interparticulaire (DIP) et le modèle de diffusion à travers un film (DF) ont été aussi utilisés :

Le Modèle de (DIP) (**Weber et al. 1963**) : $q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C$ Eq (II.8)

Le Modèle de (DF) (**Boyd et al. 1947**) : $-\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = k_{fd} \cdot t$ Eq (II.9)

où C (mg.g^{-1}) est la constante de diffusion interparticulaire en relation avec l'épaisseur du film ; k_{id} ($\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-0.5}$) est la constante de vitesse de diffusion des solutés à l'intérieur de l'adsorbant ; k_{fd} (min^{-1}) est la constante de diffusion à travers un film.

Isotherme d'adsorption en solution

Outre (**Langmuir, I 1915**) et Freundlich (1906) (**Debord et al. 2023**), plusieurs auteurs comme Temkin (1941) ; Fowler-Guggenheim (1965) ; (**Hill 1946**) ; De Boer (1953) (**Ferrandon et al. 2005**) et récemment : (**Jossens et al. 1978**) ; (**Van Vliet et al. 1980**) et (**Zarrouki 1990**) (ce dernier a transposé les modèles utilisés dans le domaine de l'adsorption des gaz sur les solides à la phase liquide) ont cherché à établir des relations entre la concentration d'un soluté en phase liquide avec sa concentration en phase solide qui dépend de

la température, de la nature de l'adsorbat, de l'orientation et de la perfection du réseau cristallin et de la propriété chimique de la surface du matériau. La représentation la plus utilisée est l'isotherme d'adsorption.

Une isotherme d'adsorption en phase liquide exprime pour un couple adsorbat-adsorbant à une température donnée, la capacité statique (à l'équilibre thermodynamique) d'adsorption définie précédemment (q_e), en fonction de la concentration à l'équilibre du soluté (adsorbat) étudié en solution (C_e). Les isothermes permettent non seulement d'étudier l'équilibre entre deux phases : la phase liquide qui contient le soluté et la phase solide qui représente l'adsorbant, mais aussi de donner une idée sur l'affinité des adsorbants envers des différents types de molécules polluante comme le MB et l'IC. Elles constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption.

De nombreux auteurs, dont (Giles et al. 1974), ont proposé une classification des isothermes d'adsorption basée, à la fois, sur leurs formes et sur leurs pentes à l'origine. Les études de (Hinz 2001) et plus récemment celles de (Limousin et al. 2007) présentent une synthèse plus ou moins détaillée de cette classification :

Les formes "L" (ou type Langmuir) et "H" (dite haute affinité) sont les plus observées, généralement dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse (Bembnowska et al. 2003). La forme "H" est un cas spécifique de la forme "L" avec une pente à l'origine très élevée. Ce qui signifie que le soluté présente une forte affinité pour le solide. Ces isothermes sont de forme convexe ce qui indique une saturation progressive du solide jusqu'à la saturation où la pente de l'isotherme est constante (un palier).

La forme "S" (dite sigmoïdale) présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, lorsqu'une première couche de soluté est d'abord adsorbée suivie par l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires.

La forme "C" (dite de partition constante) est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. C'est souvent le cas le plus rencontré dans le domaine de l'adsorption sur les argiles.

➤ Protocole expérimentale

Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. Pour

cela, les isothermes d'adsorption de MB et IC sur le nanocomposite ont été déterminées à 25 °C, afin de comprendre la répartition de l'adsorbant entre les phases liquide et solide à l'équilibre.

À un pH approprié (pH = 4 pour IC, pH = 8 pour MB), des isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant 0,05 g d'A-CNF/DT dans 50 ml de solutions de colorant avec des concentrations de départ allant de 5 à 1 000 mg/l. 25°C. La dispersion a été maintenue à température constante et sous agitation (150 tr/min) pendant 2 h afin d'atteindre l'équilibre.

➤ **Modélisation des isothermes d'adsorption : conditions d'équilibre**

La modélisation a pour but d'ajuster des données expérimentales par des modèles théoriques et un bon accord entre les deux indique que le phénomène observé se déroule selon le mécanisme décrit par le modèle utilisé. Ceci permet aussi de déterminer les paramètres gouvernant le mécanisme mis en jeu comme l'affinité et les interactions (éventuelles) entre adsorbat-adsorbant (comme on l'a discuté ci-dessus), les constantes d'équilibre adsorbat-adsorbant et les capacités d'adsorption maximale d'un adsorbant pour un adsorbat sélectionné... etc.

Les données d'équilibre obtenues expérimentalement ont été analysées en utilisant les modèles à deux paramètres, à savoir les équations d'isotherme de Langmuir (Equation II.10 et II.11) et celle de Freundlich (Equation II.12), ainsi que les modèles à trois paramètres, à savoir l'équation de Sips (Equation II.13). Le coefficient détermination R^2 est le facteur déterminant l'applicabilité du modèle mathématique, s'il s'approche de l'unité, le modèle décrit bien les données expérimentales.

Isotherme de type Langmuir : C'est un modèle simple très répandu basé sur certaines hypothèses. Il suppose que l'adsorption est en monocouche sur une surface homogène. Tous les sites sont identiques et ont la même énergie et ne pouvant retenir chacun qu'une seule molécule. L'interaction adsorbat/adsorbat étant considérée nulle et l'énergie de liaison reste constante. L'équation exprimant ce modèle est la suivante ([Santos et Boaventura 2016](#); [Ely et al. 2011](#); [Giles et al. 1974](#)):

$$q_e = \frac{q_{max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq (II.10)}$$

Où q_{max} est la capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg.g^{-1}), K_L la constante caractéristique de Langmuir associée à l'énergie de la réaction d'adsorption (L.mg^{-1}).

L'analyse de l'isotherme de Langmuir s'appuie à la fois sur les coefficients de corrélation avec lesquels les paramètres de Langmuir K_L et q_m ont été évalués et sur le facteur de séparation de Langmuir (R_L), tel que (**Langmuir 1917**)

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Eq (II.11)}$$

Où C_0 est la concentration initiale (mg/L). La valeur de R_L indique le mode d'adsorption. Pour $R_L > 1$: l'adsorption n'est pas favorable, pour $R_L = 1$: l'adsorption est linéaire, pour $0 < R_L < 1$: l'adsorption est favorable et dans le cas où $R_L = 0$ le processus d'adsorption est irréversible.

Isotherme de type Freundlich : Ce modèle initialement empirique tient compte de l'hétérogénéité de la surface. L'adsorption est de nature physique et les interactions entre molécules adsorbées sont possibles. L'équation exprimant ce modèle est la suivante (**Fayoud et al. 2015; Pascaud 2012; Debord et al. 2023**):

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq (II.12)}$$

$K_F \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \cdot \left(\frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^{\frac{1}{n}} \right)$ et n Sont les constantes de Freundlich. Elles se réfèrent respectivement à la constante d'adsorption de Freundlich et le paramètre d'hétérogénéité. Selon cette théorie, si $n > 1$, alors l'adsorption est favorable.

Isotherme de type Sips : Le modèle de Sips est désigné parfois sous l'appellation « Koble-Corrigan ». Ce modèle est un hybride des modèles de Langmuir et Freundlich qui peut être utilisé pour caractériser des systèmes d'adsorption hétérogènes et prédire la formation d'une monocouche d'espèces adsorbées sur une large gamme de concentrations initiales en adsorbats et pour des surfaces hétérogènes d'adsorbants. L'équation de Koble–Corrigan (K-C) est de la forme suivante (**Tzabar et ter Brake 2016; Sips 1948**):

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{(K_S C_e)^m}{1 + (K_S C_e)^m} \quad \text{Eq (II.13)}$$

Où K_S est la constante de Sips ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{g}^m$) et m est l'exposant du modèle Sips.

Thermodynamique d'adsorption

Les paramètres thermodynamiques, y compris le changement d'énergie libre de Gibbs (ΔG° , kJ/mol), le changement d'entropie (ΔS° J/mol. K) et l'enthalpie (ΔH° kJ/mol) ont été calculées à l'aide des équations suivantes :

$$k = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq (II.14)}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k \quad \text{Eq (II.15)}$$

$$\text{Log} \left(\frac{1000 \times q_e}{C_e} \right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad \text{Eq (II.16)}$$

Où : K est la constante d'équilibre (L/g), T (K) est la température absolue d'adsorption, R (8,314 J/mol. K) est la constante universelle des gaz parfaits.

I.8. Régénération de nanocomposite A-CNF/DT

Pour rendre le processus d'adsorption rentable et peu onéreux, il est très important que l'adsorbant possède des propriétés significatives telles qu'une capacité d'adsorption élevée et la capacité d'être régénéré et donc être réemployer plusieurs fois dans le processus d'adsorption. Les adsorbants ayant ces caractéristiques sont considérés comme rentables et applicables à l'échelle industrielle. Des essais cycliques d'adsorption-régénération ont été effectués sur l'adsorbant A-CNF/DT. À cet effet, 100 mg d'adsorbant A-CNF/DT ont été placés dans des solutions IC ou MB à 100 mg/L et agités pendant 3 h à température ambiante (étape d'adsorption), ensuite l'échantillon a été filtré, lavé à l'eau et séché à 50 °C. Ensuite, un milieu désorbant a été créé en utilisant une solution de NaOH dans un mélange d'éthanol et d'eau (50/50 V %). Pendant 3 h à 60 °C, l'A-CNF/DT saturé en colorant a été immergé dans 50 ml d'agent désorbant. Le nanocomposite a été rincé à plusieurs reprises avec de l'eau et soumis à un nouveau cycle d'adsorption après que le cycle de désorption ait été effectué deux fois. Pour trois cycles d'adsorption/désorption, l'efficacité d'élimination des polluants a été mesurée. Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées en triple (n = 3) et chaque mesure a été répétée au moins trois fois.

I.9. Analyse des erreurs

Une analyse de régression non linéaire a été utilisée pour déterminer les paramètres du modèle isotherme et cinétique. Elle a été réalisée en utilisant une méthode d'essais et d'erreurs à l'aide du logiciel Origin Pro (2018). Les paramètres ont été calculés en maximisant le coefficient de détermination R^2 (équation II.17) et en minimisant la valeur du critère d'information d'Akaike (AIC) (équations II.18, II.19 et II.20) (Djebri et al. 2020).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{N=1}^N (q_{e,t.exp.N} - q_{e,t.cal.N})^2}{\sum_{N=1}^N (q_{e,t.exp.N} - \bar{q}_{e,t.exp.N})^2} \quad \text{Eq (II.17)}$$

$$AIC = N \cdot \ln\left(\frac{SSE}{N}\right) + 2K \quad \text{Eq (II.18)}$$

$$SSE \text{ (error sum of squares)} = \sum (q_e - q_e^{cal})^2 \quad \text{Eq (II.19)}$$

Si le nombre de points de données est inférieur à 40, nous devons alors utiliser l'AIC corrigé. Il est défini comme suit :

$$AIC_{corrected} = AIC + \frac{2K(K+1)}{N-K-1} \quad \text{Eq (II.20)}$$

Où $q_{e,t.exp}$ et $q_{e,t.cal}$ sont la capacité d'adsorption expérimentale à l'équilibre ($q_{e.exp}$) ou à tout instant ($q_{t.exp}$) et la capacité d'adsorption calculée à l'équilibre ($q_{e.cal}$) ou à tout instant ($q_{t.cal}$) à partir des modèles, respectivement. N est le nombre de points de données et K est le nombre de paramètres.

I.10. Simulation dynamique moléculaire

Les modules VAMP et Adsorption Locator, tous deux inclus dans les progiciels Materials Studio, ont été utilisés pour les calculs chimiques. Les géométries détendues de IC et MB ont été optimisées en utilisant le module VAMP basé sur la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), avec des paramètres adaptés aux petites structures moléculaires ([Ouksel et al. 2017](#); [Bourzami et al. 2019](#); [Ouksel et al. 2020](#)), la théorie optimisée par DFT des structures ont été réalisées pour être utilisées comme configurations initiales pour l'adsorption. De plus, les adsorptions d'IC et MB ont été modélisées en adoptant l'approche de Monte-Carlo, en utilisant le module de localisation d'adsorption. Une surface d'adsorption de 3x3 et 4x3 correspondant aux dimensions de (31,14* 24,60 Å²) et (21,92 *19,66 Å²) pour la cellulose et la silice, respectivement, a été choisie, avec une épaisseur de trois couches. Ces surfaces ont été générées à partir de la structure cellulosique (code de base de données COD 4114994) ([Nishiyama et al. 2003](#)) et SiO₂ hexagonal (code de base de données AMCSD 0000789) ([Louise et al. 1980](#)). De plus, la dalle sous vide a été fixée à 15 Å et la largeur de l'interface adsorbant-adsorbat a été imposée pour être <10 Å ; ces dimensions sont largement suffisantes pour accueillir les molécules adsorbées. Enfin, les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées avec une phase temporelle de 0,1 fs et un pas de simulation de 50 ps, en sélectionnant les critères de volume et de température normaux (NVT).

CHAPITRE. II.

Caractérisation des Adsorbants

II. Résultats et discussion : caractérisation

Le présent chapitre s'intéresse à l'interprétation des résultats de la caractérisation des matériaux préparés au cours de cette étude pour mieux identifier leurs propriétés texturales, morphologiques et physico-chimiques. Les méthodes utilisées sont : l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB), la détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmet et Teller (BET), la détermination des points isoélectriques et les fonctions de surface.

II.1. Analyse texturale :

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de DT et A-CNF/DT à -196°C et la distribution correspondante de la taille des pores sont présentées sur les figures II.1 et II.2. Les paramètres texturaux de DT et A-CNF/DT sont récapitulés dans le tableau II.1.

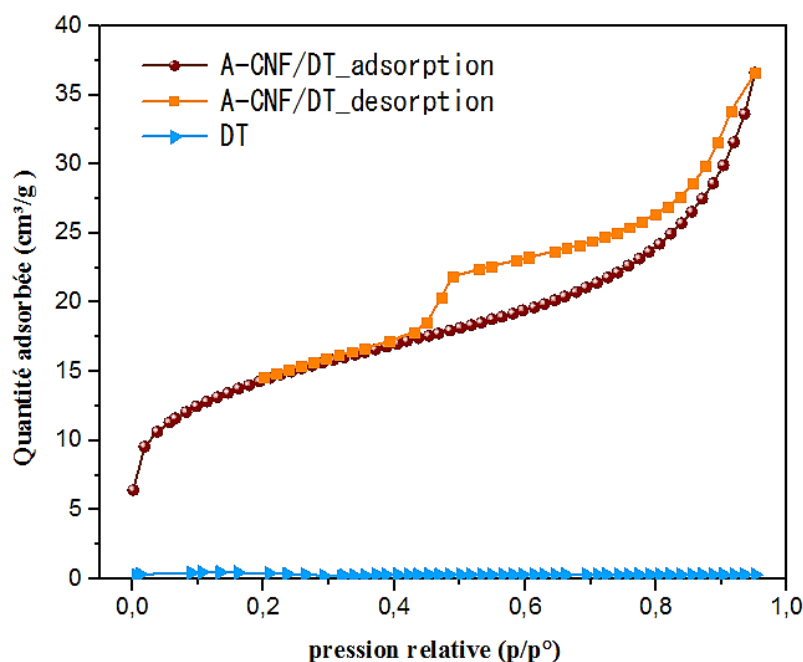


Figure II.1 isothermes d'adsorption/désorption d'azote à -196°C sur DT et A-CNF/DT.

L'isotherme d'adsorption N_2 du nanocomposite est de type IV, selon la classification IUPAC (SING, Kenneth SW 1985), prenant en compte la boucle d'hystérésis et caractérisant un sorbant contenant à la fois des micropores et mésopores. Le passage du remplissage des micropores à l'adsorption multicouche est affirmé par l'inflexion ouverte se produisant à une pression relative faible de l'ordre de 0.05, suivi d'un phénomène de remplissage par condensation capillaire, qui s'accompagne d'une augmentation brutale du volume adsorbé de

N₂. À pression relative élevée, ces isothermes présentaient également une hystérésis de type H3, indiquant la présence de pores largement ouverts (env. 200 Å : voir la figure II.2) permettant un transport facile des polluants à travers le réseau de pores adsorbants. Ce type de boucle est susceptible de produire des pores en forme de fente avec une structure non rigide et de créer des agrégats de particules en forme de feuille (Zhou et al. 2011; France Schmit 2014).

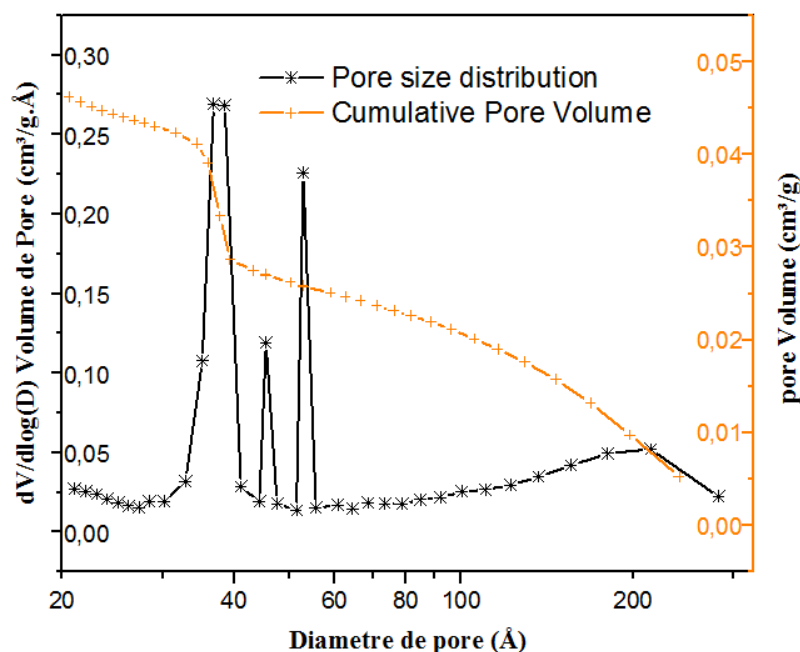


Figure II.2 Courbe PSD de l'adsorbant A-CNF/DT.

Les courbes de distribution de la taille des pores (PSD) sont obtenues par différenciation des courbes de volume poreux cumulé. Généralement, dans le cas de tous les adsorbants contenant un volume considérable en pores de rayon supérieur à 300 Å, il est difficile de déterminer avec précision le volume total des pores à partir de l'isotherme d'adsorption (Joyner et al. 1951).

Pour des pressions relatives comprises entre 0,42 et 0,96, la distribution de la taille des pores (PSD) et le volume des pores ont été déterminés en traitant les données d'adsorption de N₂ à l'aide de la méthode Barret-Joyner-Halenda (BJH) (Lippens 1964). La courbe PSD est multimodale avec de petits mésopores aux pics de pores à 4 – 6 nm et des plus grands aux pics de pores d'env. 20 nm. Les petits mésopores correspondent aux pores du CNF, tandis que les plus grands mésopores correspondent aux pores formés entre les nanofibres incorporées. Comme le montre le tableau II.1, la surface spécifique passe de 0,6172 m²/g pour le DT jusqu'à 49,6 m²/g pour l'A-CNF/DT, tandis que le volume des pores augmente de 0,0038 à 0,0462 cm³/g (environ une augmentation d'un ordre de grandeur). Les deux paramètres étant cruciaux

pour l'applicabilité du nanocomposite (A-CNF/DT) dans les processus d'adsorption des deux colorants.

Table II.1. Caractéristiques texturales des adsorbants

adsorbant	S_{BET}^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)	D_p^c (nm)
A-CNF/DT	49.6	0.0462	4-5
DT	0.6172	0.0038	-

^a surface BET. ^b volume Totale des pores. ^c diamètre moyen des pores

II.2. Analyse FTIR :

La figure II.3 montre les spectres FT-IR de : la diatomite purifiée, les nanofibrilles d'holocellulose anioniques et le nanocomposite (A-CNF/DT), dans la plage spectrale de 400 à 4 000 cm^{-1} . Le spectre A-CNF montre des bandes d'absorption typiques des CNF : dans la région hydroxyle (3000-4000 cm^{-1}), une bande vers 3340 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison (O-H) de la cellulose (C-OH), en addition des vibrations des groupes hydroxyles dans l'eau physiquement adsorbée (H-OH). De plus, il est possible de noter le mode de vibration d'élongation (étirement de la liaison) de : (CH_2) et (CH_3) à 2990-2850 cm^{-1} (**Jebali, Nabili, et al. 2018; Qua et Hornsby 2011**), $\delta(\text{OH})$ à 1670 cm^{-1} , $\nu(\text{C}=\text{C})$ vibration d'étirement dans le noyau aromatique à 1643 cm^{-1} . L'étirement des liaisons dans les groupements (CH_2) et (CH_3) se trouve à 1428 cm^{-1} la déformation des groupements : $\delta(\text{CH})$, $\delta(\text{CH}_2)$ et $\delta(\text{CH}_3)$ est situé autour 1370 cm^{-1} . On peut distinguer aussi vibration d'étirement de (C-O) et vibration de flexion ou balancement de (OH) et de (CH_2) autour de 1334 cm^{-1} . Déformation angulaire dans les liaisons des groupements : (CH) et (CH_2) à 1316 cm^{-1} . Les liaisons dans (C-OH) et (C-CH) s'étirant à 1199 cm^{-1} . La liaison (C-C) se caractérise par élongation asymétrique autour de 1158 cm^{-1} . Les liaisons du cycle glucosidique (C-O-C) s'étire asymétriquement dans le plan à 1105 cm^{-1} . 1051 cm^{-1} est attribué à l'étirement de (C-O) et (C-C) ou à la flexion (C-OH) (**Sangeetha et al. 2019**). L'élongation symétrique de la liaison (C-OH) dans les alcools secondaires est à 1033 cm^{-1} . La bande déterminante des alcools primaires se trouvent au niveau de la bande chevauché (des pics superposée) autour de 991 cm^{-1} . On reconnaître un étirement asymétrique de ($\text{C}_1 - \text{O} - \text{C}_4$) à 899 cm^{-1} (**Qua et Hornsby 2011; Kokol et al. 2015; Sheltami et al. 2012; Abba et al. 2018**).

Le spectre FT-IR du DT montre des empreintes digitales typiques de matériaux siliceux dans le domaine compris entre 2000 et 400 cm^{-1} . Le spectre a montré Quatre pics dominants vers 1290-1000 cm^{-1} , 938, 793 et 467 cm^{-1} représentant les vibrations des atomes d'oxygène

intertétraédriques dans la structure SiO₂. Ces pics correspondaient respectivement au : étirement asymétrique des ponts (Si-O-Si) (**Suraja et al. 2011**), vibration d'étirement symétrique des groupement silanols (Si-OH) ou l'étirement des atomes d'oxygène non pontant (Si-O⁻) d'élongation de (Si-OH) (**Xia et al. 2008**), vibration d'étirement asymétrique de Si-O (**Yang et al. 2016**), mode de vibration de flexion (balancement) (**Yang et al. 2016; Xia et al. 2008**). Les vibrations d'étirement (O-H) des groupements (Si-OH) et de l'eau physiquement adsorbée H-OH étaient responsables de la bande d'absorption à 3666 cm⁻¹ (**Benselka-Hadj Abdelkader et al. 2011**).

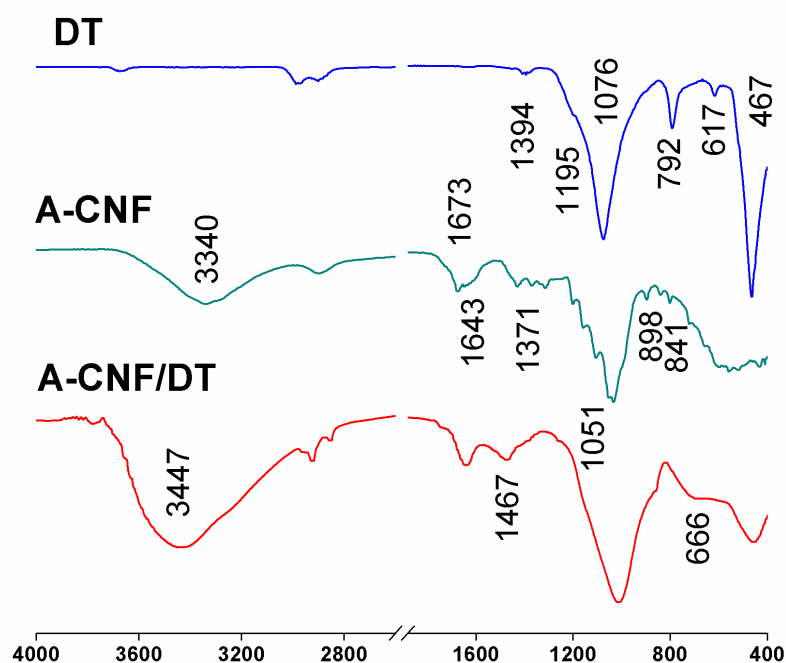


Figure II.3 Spectres infrarouge de DT, d'A-CNF et de A-CNF/DT.

Pour le spectre des nanocomposites (A-CNF/DT), moins de différences ont été trouvées par rapport à celui obtenu pour le DT. Ainsi, il n'y a eu aucun changement significatif dans les groupes fonctionnels associés au chargement des CNF sur la matrice DT. L'apparition de nouveaux pics provenant des CNF confirme son incorporation dans le nanocomposite final. Les étirements asymétriques et symétriques du groupe méthylène sont représentés par les bandes à 2925-2850 cm⁻¹. Le pic à 1467 cm⁻¹ a été attribué à la déformation du groupe méthyle (CH₂) et à l'étirement de la liaison (C-H). Un pic à 666 cm⁻¹ a été attribué à la flexion hors plan du (C-OH) (**Sangeetha et al. 2019**). Des changements dans la configuration du réseau de liaisons hydrogène peuvent avoir fait passer la bande de 1 673 cm⁻¹ (dans le spectre des CNFs) à 1 637 cm⁻¹ (dans le spectre composite). De plus, il est simple de voir comment la bande autour de 3447 cm⁻¹ est devenue large et intense en raison de la biomasse (Un excès de groupes

hydroxyles dans l'A-CNF malgré son faible pourcentage massique dans le nanocomposite, qui est égal à 25% en poids.). En revanche, les bandes à 466 cm^{-1} et 793 cm^{-1} (contribué aux vibrations des atomes d'oxygène de la structure SiO_2) étaient réduites lorsque le carbone de la biomasse augmentait (Kierzek et al. 2015). Les chevauchements de bandes, dont certaines sont comptées : les bandes d'étirement (Si-O-Si), (C-OH) et (C-O-C), aboutissent à un pic autour de 1014 cm^{-1} . Pour confirmer cette hypothèse, des techniques de caractérisation supplémentaires (XRD, SEM, ATG) ont ensuite été réalisées.

II .3. Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) :

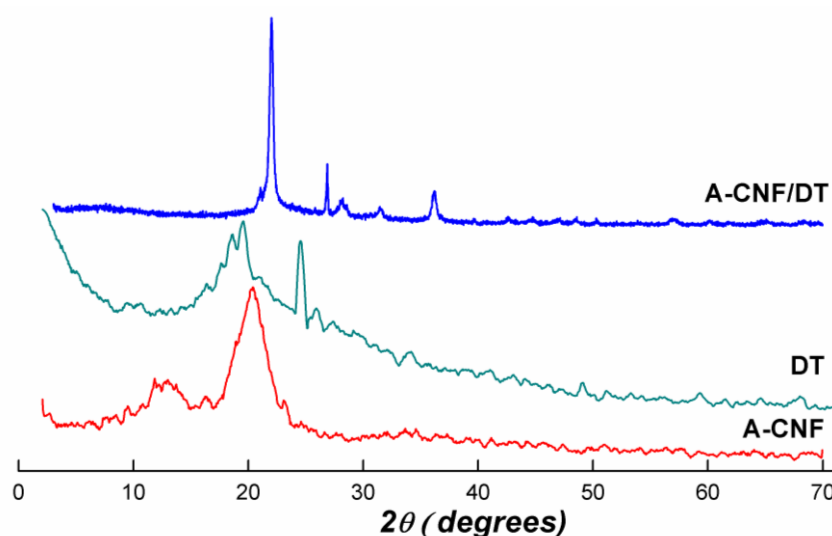


Figure II.4 diffractogrammes des échantillons : DT purifiée, fibrilles de Nanoholocellulose (A-CNF), Nanocomposite (A-CNF/DT).

Le comportement cristallographique des fibres nano-cellulosiques, de la terre de diatomées et de nanocomposite ont été étudié par diffraction des rayons X (DRX). Pour établir les zones cristallines et amorphes, les diffractogrammes ont été déconvolués en utilisant le profil gaussien. La figure II.4 représente les diffractogrammes de diffraction des rayons X de la diatomite purifiée : DT, des fibrilles de Nanoholocellulose : A-CNF et le nanocomposite A-CNF/DT. Les diffractogrammes obtenus présentent d'assez larges raies de diffraction. Ceci est dû à la taille nanométrique des échantillons selon la formule de Scherrer (Pawar et al. 2007; Artemyev et al. 1998)

Le diffractogramme obtenu pour les nanofibres de cellulose présente l'allure typique de la cellulose I. Les signaux à $2\theta = 15.05^\circ$ et 16.4° sont ceux des plans équatoriaux principaux

indexés (110) dans la maille monoclinique à deux chaînes (Sugiyama et al. 1991; Jebali et al. 2018). Ces deux pics sont assez marqués et distincts l'un de l'autre pour une forte cristallinité.

Les pics de diffraction de l'A-CNF à environ $2\theta = 22.5^\circ$, 16° sont en corrélation avec les arrangements cristallins ordonnés, plans 020 et 101 (Liu et al. 2015), en raison de la formation de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires (Jiang et Hsieh 2015; Jebali, Granados, et al. 2018; Mattonai et al. 2018), qui affirme aussi la diffraction typique de la cellulose I (Kokol et al. 2015).

La phase amorphe archétypale d'opale caractéristique du DT brut a été observée sous la forme d'un large centre de pic de diffraction à 2θ d'environ $21,8^\circ$ (Yang et al. 2016; ZHENG et al. 2013; Ibrahim et al. 2012). Le motif DT présentait également de faibles pics appartenant au minéral cristobalite [Cr] à $2\theta = 36,1^\circ$, $28,2^\circ$, indiquant la présence d'une petite quantité de cristobalite (Arik 2003; Khraisheh et al. 2005). Le pic de diffraction de la phase quartz a pu être détecté à 2θ d'environ $26,5^\circ$ (Yuan et al. 2013). De même, il est clair que le diffractogramme du nanocomposite A-CNF/DT est très similaire à celui de l'échantillon DT, bien que les diffractions soient caractérisées par une plus grande intensité et une plus petite largeur suggérant un ordre cristallin accru de la diatomite lors de la formation du nanocomposite. De plus, un nouveau pic de diffraction de la phase cristobalite (état de basse énergie) est apparu dans le motif près de $2\theta = 31,4^\circ$, indiquant que la phase opale (état de haute énergie) était largement cristallisée, probablement en raison de la haute énergie (haute température et haute pression du processus de synthèse hydrothermale) absorbée par l'échantillon DT (Hu et al. 2013). Cette énergie est également responsable de la rupture des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires et modifie la microstructure de l'A-CNF. Par conséquent, les nanofibres de cellulose ont été transformée en carbone amorphe (Yang et al. 2016) et sa large bande caractéristique n'est pas distincte dans le nanocomposite final (notamment le pic aux alentours de $2\theta = 16^\circ$). Ces résultats confirment que tandis les deux échantillons (DT et A-CNF) ont été secoués uniformément pendant le processus de synthèse hydrothermale, l'A-CNF a été uniformément adsorbé et incorporé sur la matrice poreuse de l'opale de diatomite. Les pics de diffraction nets et l'absence de pics non identifiés dans ces diffractogrammes XRD suggèrent la grande pureté et la cristallinité du nanocomposite synthétisé.

II.4. Stabilité thermique par analyse thermogravimétrique (TGA) :

Le comportement thermique de la DT purifié, de l'A-CNF et du nanocomposite A-CNF/DT a été déterminé par analyse thermogravimétrique (TGA) (Figure II.5). La diatomite (DT) n'exhibe aucun changement de masse dans l'analyse TGA, mais présente une oxydation à partir de 600 °C, ce qui confirme la pureté de la diatomite traitée. Pour l'échantillon A-CNF/DT, deux étapes sont remarquées.

Lors de la première étape, il y a une perte de masse d'environ 20 % par rapport à la masse initiale, de la température ambiante (22,9 °C) à 600 °C. Cela signifie que le composite brûle facilement, ce qui confirme la présence de carbone amorphe, en accord avec les résultats de la DRX. Il convient de souligner que le même résultat a été observé pour la courbe des CNFs dans le même intervalle, avec une perte de masse de 99 %.

Lors de la deuxième étape, la perte de masse est suivie d'une oxydation identique à celle observée dans la courbe de la diatomite, ce qui confirme l'incorporation de l'A-CNF dans la DT. La perte de masse dans le nanocomposite correspond quasiment à la biomasse incorporée dans la terre de diatomées lors de la synthèse hydrothermale du nanocomposite. Ultérieurement, ce nanocomposite, avec cette charge, a été sélectionné pour les expériences d'adsorption.

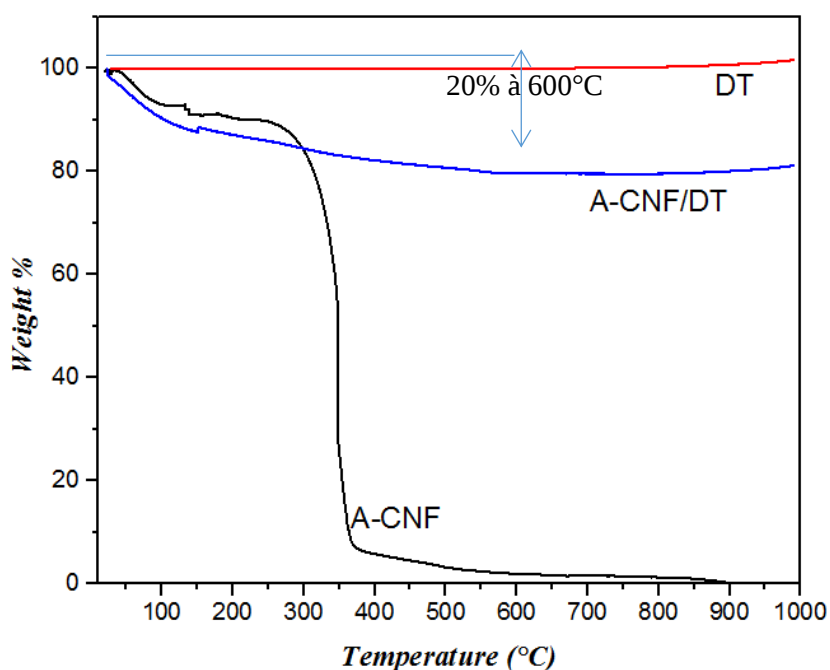


Figure II.5 Analyse ATG de DT, A-CNF, A-CNF/DT.

II.5. Microscopie électronique à balayage MEB :

Les micrographies SEM de DT et A-CNF/DT ont été étudiées pour détecter tout changement dans la structure morphologique survenant lors de la formation du nanocomposite.

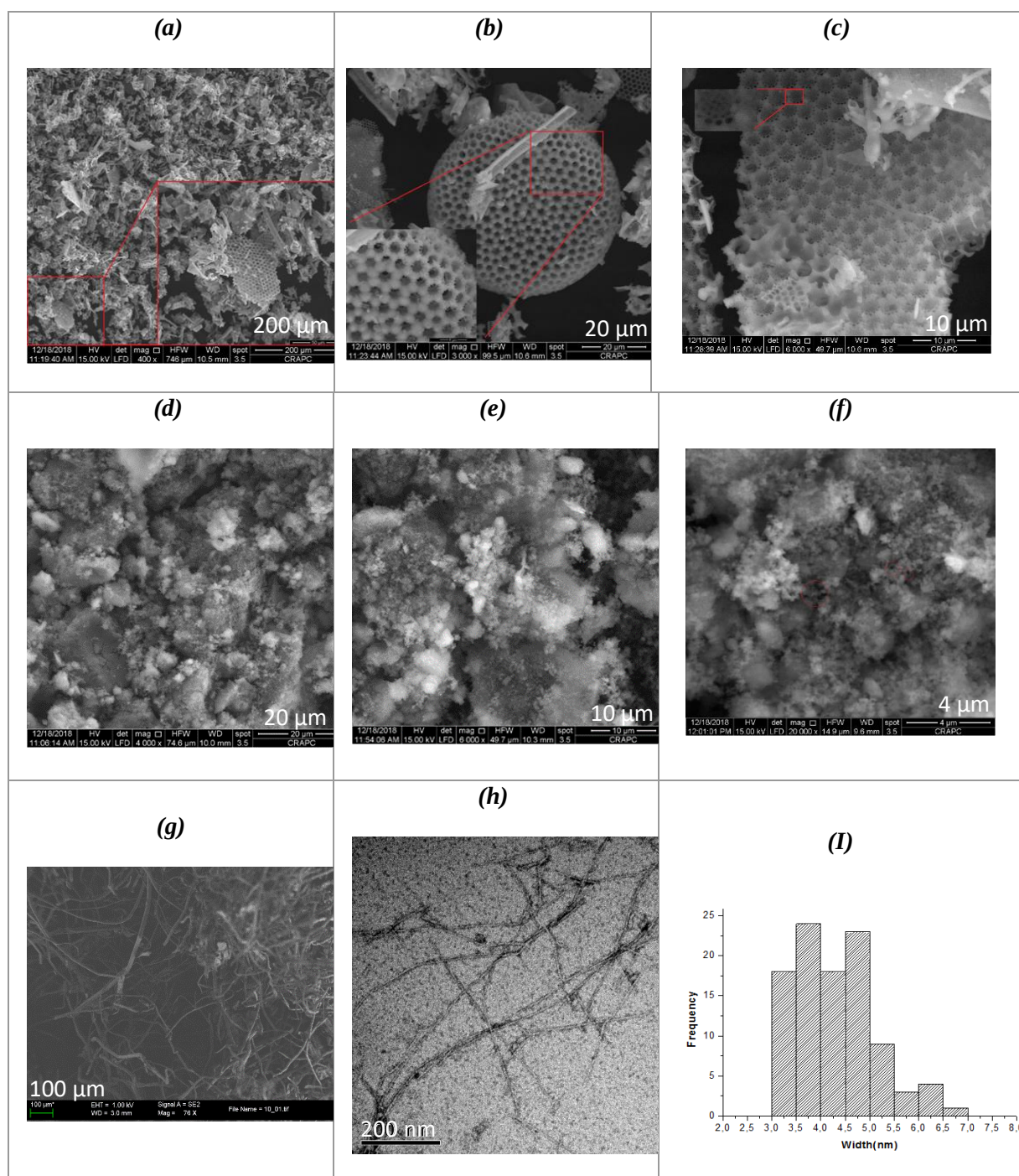


Figure II.6 Topographie de surface de matériaux avec différents grossissements (a, b, c : images MEB de diatomite purifiée ; d, e, f : images MEB de composite ; g, h : observation MEB, TEM de A-CNF et I : distribution de taille de A-CNF ; les cercles rouges indiquer les zones où la matrice de DT peut être vue).

Comme le montre la figure II.6.a, l'échantillon DT expose une variété de formes rigides. Les diatomées sont divisées en deux catégories principales, discoïdes et allongées ([Al-Degs et al. 2001](#)). La figure II.6.b présentait une forme de disque d'un diamètre d'environ 57 µm. Un arrangement organisé de macropores de taille submicrométrique (en dessous du micron) d'environ 700 à 1 000 nm et 100 à 400 nm a été observé sur la figure II.6.c. Un autre arrangement

de mésopores peut être vu (Figure II.6.c) avec un diamètre d'environ 20 à 50 nm. Cette structure poreuse caractéristique de l'opale amorphe permet à l'A-CNF de se greffer à la surface du DT brut. Les micrographies TEM de l'A-CNF ont montré diverses structures de fibres rectangulaires longues, mesurant environ 3 à 5 nm de largeur (figures II.6.g et II.6.h). Les images SEM du composite (A-CNF/DT) révèlent que la surface du DT brut était chargée de petits granules ressemblant au pollen (Figures II.6.d, II.6.e et II.6.f) dispersés dans la matrice des diatomites. Ces particules agrégées sont probablement d'A-CNF (forme blanche), ce qui confirme que la synthèse des nanoparticules a été réalisée et dénote l'efficacité du processus hydrothermale. Il convient de mentionner que les CNFs trouvés à la surface de l'A-CNF/DT ont apporté des avantages en termes d'amélioration des performances d'adsorption (voir l'étude cinétique). Ces résultats sont cohérents avec les spectres FTIR, les diffractogrammes XRD et l'analyse porosimétrique.

II.6 Le point de charge nulle (pH_{PZC}) :

Rappelons que Le point de charges nulles pH_{PZC} est la valeur du pH du milieu aqueux à laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) des surface adsorbantes est nulle (c'est-à-dire surface équilibrée). Dans les phénomènes d'adsorption, le pH_{PZC} est un paramètre critique, notamment lorsque des forces électrostatiques interviennent, comme dans le cas de la biomasse (Belaid et Kacha 2011).

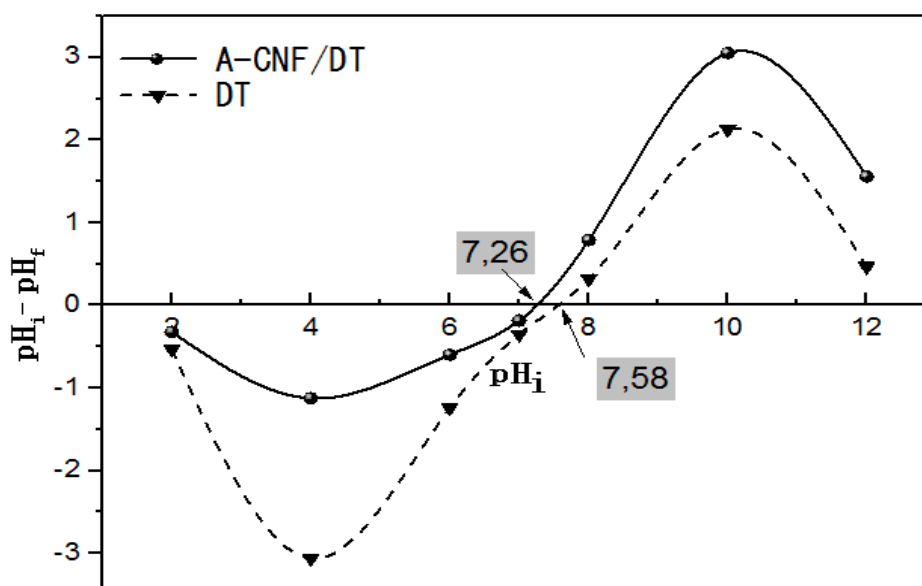


Figure II.7 le point de charge nulle (pH_{PZC}) de la diatomite (DT) et du nanocomposite (A-CNF/DT).

La valeur pH_{PZC} du nanocomposite (A-CNF/DT) est du même ordre que la valeur pH_{PZC} de DT purifié : 7,58 pour la DT, (Khraisheh et al. 2005) ont trouvé le mêmes résultats, et 7,26

pour l'A-CNF/DT, (voir Figure II.7), suggérant ainsi que l'ajout d'A-CNF ne modifie pas de manière significative les propriétés acido-basiques du DT. Ce résultat s'explique par la présence de groupes fonctionnels (-OH) à la surface des deux matériaux. La présence de groupes carboxyle (-COOH) dans le CNF a provoqué une légère diminution du pH_{PZC} (0,5 d'unité de pH). L'étude du pH_{PZC} peut être utilisée comme paramètre qualitatif dans l'évaluation de la charge de surface du nanocomposite A-CNF/DT. Cette charge est provoquée par la dissociation des groupes fonctionnels de surface (figure II.8), qui se traduit par une accumulation préférentielle d'espèces chargées à l'interface solide-liquide. À $pH < pH_{PZC}$ (réaction a), la surface amphotère des particules A-CNF/DT est chargée positivement, tandis qu'à $pH > pH_{PZC}$ (réaction b), elle est chargée négativement.

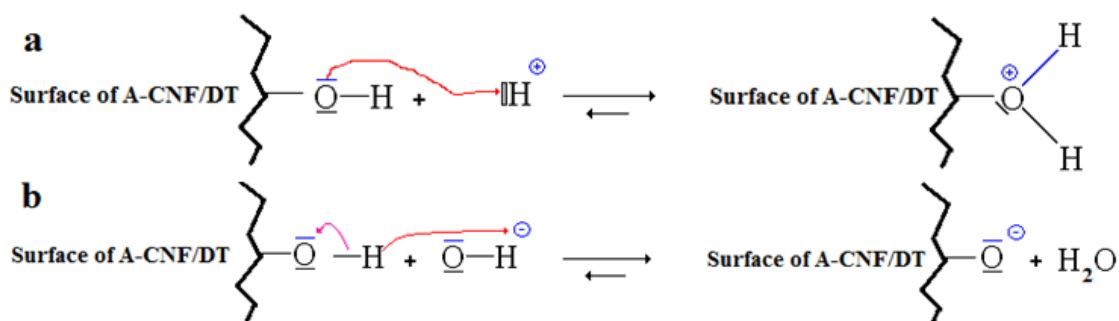


Figure II.8 L'effet du pH du milieu sur la charge du nanocomposite : a) $pH \leq pH_{PZC}$; b) $pH \geq pH_{PZC}$.

À la fin de ce chapitre, il a été constaté que l'incorporation de nanofibres de cellulose dans la matrice de diatomées par une synthèse hydrothermale simple avait été réalisée avec succès. Toutes les analyses de caractérisation étaient concordantes et ont confirmé le succès de cette synthèse.

CHAPITRE. III.

Etude de l'élimination du
Bleu de méthylène et du
Carmin d'Indigo

III. Résultats et discussion : Etude de l'élimination du Bleu de méthylène et du Carmin d'Indigo par adsorption en batch

Dans ce chapitre, nous étudierons les propriétés d'adsorption du nanocomposite (A-CNF/DT) vis-à-vis du bleu de méthylène, chargé positivement, et du carmin d'indigo, chargé négativement, en tant que modèles de colorants organiques. L'effet de différents paramètres (temps de contact, concentration initiale en colorant, pH, température, et masse d'adsorbant) sur l'adsorption sera également examiné.

L'application de différents modèles pour décrire les résultats expérimentaux des isothermes et des cinétiques de sorption, ainsi que l'étude thermodynamique de l'équilibre d'adsorption, permettra de préciser la validité et, surtout, les limites d'application de ces modèles. Cela contribuera à générer une base de données sur la sorption en termes de vitesse, de nature de liaison et de capacité d'adsorption. De plus, cette modélisation aidera à identifier les mécanismes de sorption des différents colorants par le matériau utilisé.

Nous terminerons ce chapitre par une présentation de la régénération de nanocomposite, ainsi que par la modélisation de l'adsorption des colorants en adoptant une approche Monte Carlo, en utilisant le module de localisation d'adsorption.

III.1. Sélection du meilleur nanocomposite pour l'élimination des colorants : IC et MB

Une analyse préliminaire a été consacrée à l'identification de l'adsorbant présentant une composition optimale en termes de nanofibrilles d'holocellulose anioniques et de fractions massiques de diatomite à utiliser pour les tests d'adsorption. Des nanocomposites de diatomite (DT) chargés de plusieurs proportions d'A-CNF (15 %, 25 %, 35 %, 45 %, 55 % et 65 %) ont été comparés pour l'élimination des colorants bleu de méthylène (MB) et carmin d'indigo (IC) à 20 °C, en adoptant une solution avec une concentration initiale de 100 mg/L de polluant.

Les résultats rapportés dans la figure III.1, exprimés en termes de quantité adsorbée q_e (mg/g), montrent que les échantillons de nanocomposites présentent une amélioration significative des performances d'adsorption par rapport à la diatomite brute, tant pour le MB que pour l'IC. En particulier, les résultats ne suivent pas une tendance monotone avec l'augmentation de la fraction d'A-CNF dans le nanocomposite. Ainsi, l'A-CNF/DT avec 25 % en poids d'A-CNF s'est avéré être le meilleur adsorbant parmi les échantillons testés, affichant

une efficacité d'élimination de 94,84 % (55 mg/g) pour l'IC et de 77,11 % (25 mg/g) pour le MB.

L'effet non monotone de la fraction d'A-CNF peut être justifié par le fait que les nanofibres de cellulose ressemblent à des bacilles ou à des vers, avec des groupes hydroxyles et carboxyles répartis sur les NFC, ce qui leur permet de se localiser soit latéralement, soit verticalement sur les sites actifs de la diatomite. Ainsi, 25 % en poids d'A-CNF pourrait représenter la solution optimale, équilibrant l'évolution de la porosité (voir aussi le Tableau II.2) et la concentration des sites actifs diffus sur la structure de surface de la diatomite.

Cela indique que l'effet synergique a été généré par la combinaison d'A-CNF et de DT, et que l'effet d'adsorption a été significativement amélioré par rapport à leurs effets d'adsorption individuels. Par conséquent, le nanocomposite A-CNF/DT contenant 25 % en poids d'A-CNF a été sélectionné comme adsorbant pour toutes les études

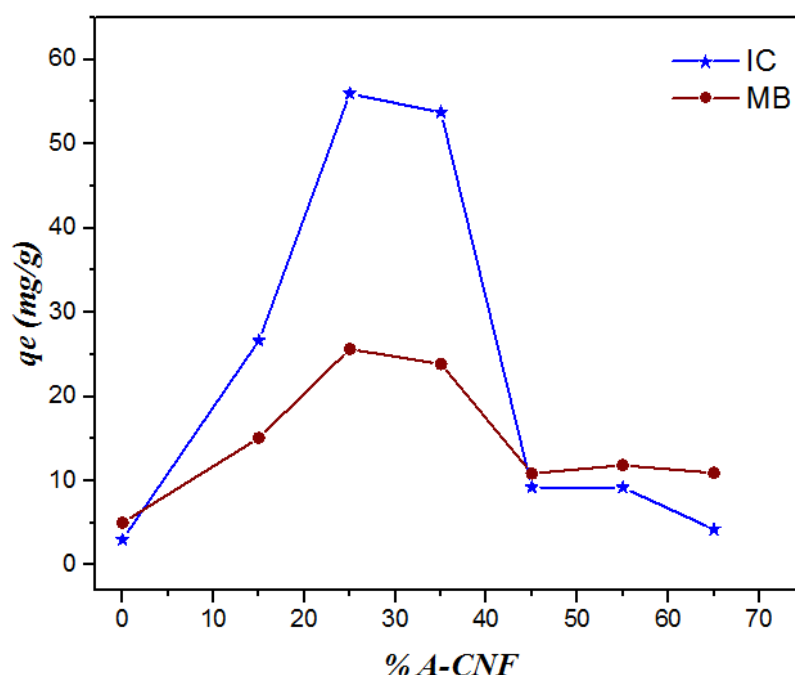


Figure III. 1 Efficacité d'élimination du MB et de l'IC par le nanocomposite A-CNF/DT avec différents rapports pondéraux.

III.2. Effet du pH sur l'adsorption :

Le pH joue un rôle primordial dans l'étude des phénomènes d'adsorption des colorants, car il influence l'état d'ionisation de la surface de l'adsorbant ainsi que les structures moléculaires des adsorbats, affectant par conséquent les interactions électrostatiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Il est donc essentiel d'examiner l'influence du pH de la solution sur l'adsorption. Pour

cela, plusieurs essais d'élimination du bleu de méthylène (MB) et du carmin d'indigo (IC) à partir de solutions à concentrations précises ont été réalisés dans une plage de pH allant de 2 à 12. Les résultats sont présentés sur la figure III.2.

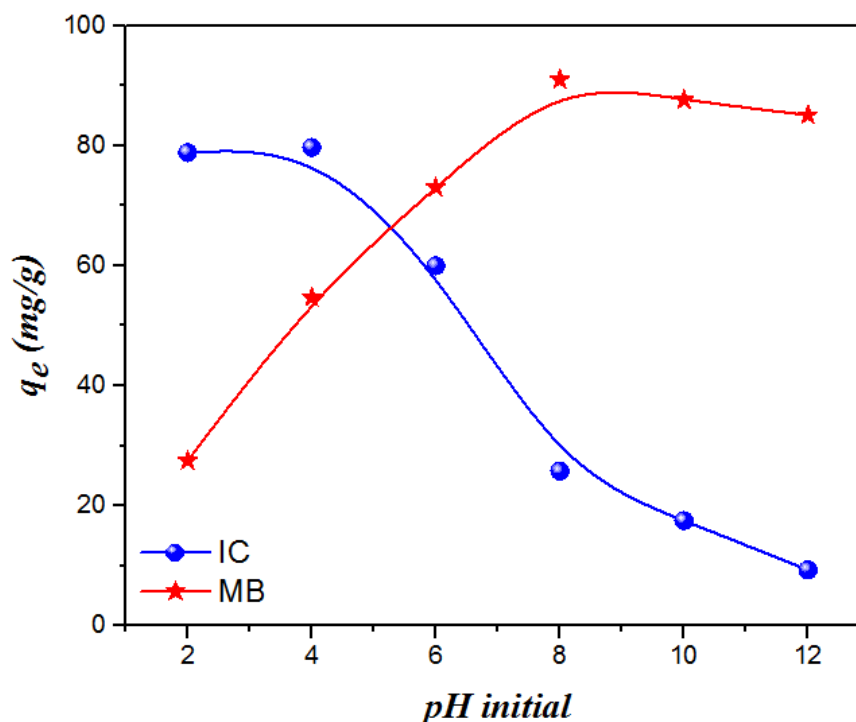


Figure III.2 L'effet du pH sur l'adsorption des colorants (carmin d'indigo et bleu de méthylène) par A-CNF/DT ($T = 19 \pm 1$ °C, $C_0 = 100$ mg/l, $V = 50$ ml et $m_{ads} = 50$ mg).

Le pH_{PZC} de l'A-CNF/DT s'est avéré être de 7,26. À $pH < pH_{PZC}$, la surface est chargée positivement ($SOH + H^+ \rightarrow SOH_2^+$) et favorise l'adsorption d'IC, et à $pH > pH_{PZC}$, la surface est chargée négativement ($SOH \rightarrow SO^- + H^+$) et favorise l'adsorption de MB. Dans le cas du MB, la capacité d'adsorption a diminué de 90,9 à 27 mg/g à mesure que le pH de la solution passait de 8 à 2.

La tendance à la baisse de la capacité d'adsorption avec la réduction du pH peut être liée à deux facteurs principaux : (i) un excès d'ions H^+ , qui entrent en compétition avec la forme cationique du colorant bleu de méthylène (MB^+) pour les sites d'adsorption à pH acide ; (ii) à mesure que la densité de charge de surface positive de A-CNF/DT augmentait, la répulsion électrostatique entre le colorant chargé positivement (MB^+) et la surface de A-CNF/DT s'intensifiait, c'est-à-dire qu'une diminution du pH ($pH < pH_{PZC} = 7,26$) de la solution entraînait des performances d'adsorption réduites. Pour un $pH > pH_{PZC}$, une attraction électrostatique entre

la surface chargée négativement de l'A-CNF/DT et les cations de bleu de méthylène (MB^+) favorise l'adsorption.

Il convient de noter aussi que La quantité de MB adsorbée est liée à sa constante de dissociation pK_a qui est de 3.8. Où Lorsque le pH est < 3.8 , la plupart du MB existe sous forme moléculaire (autrement dit, neutre), et cette forme n'est pas capable de construire des liaisons hydrogénés (puisque la surface de l'adsorbant est déjà protoné à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) et ne possède aucune fonction oxygénée. Les interactions de dispersion π - π des chaînes latérales aromatiques du MB pourraient affecter la capacité d'adsorption du bleu de méthylène sur le nanocomposite dans la plage de pH de 2 à 3,8.

D'après ces résultats, on peut prévoir que l'adsorption du bleu de méthylène sur A-CNF/DT est principalement électrostatique. La même tendance pour l'effet du pH sur l'adsorption du bleu de méthylène par d'autres matériaux a été rapportée par ([Dong et al. 2011](#); [Mohan et al. 2002](#); [Janos 2003](#); [Janoš et al. 2009](#); [Benhouria et al. 2015](#); [Boukhalfa et al. 2019](#) ainsi que [Dai et al. 2019](#)). Ces auteurs considèrent que c'est l'ionisation (due au pH de la solution) des groupes fonctionnels de l'adsorbant et du colorant qui est responsable de l'adsorption du bleu de méthylène chargé positivement.

À l'inverse, pour l'IC (figure III.2), un pH plus faible (2 à 4) entraînait une capacité d'adsorption plus élevée (environ 80 mg/g), qui diminuait de façon monotone à mesure que le pH augmentait. Le carmin d'indigo est un colorant anionique (IC^-), ce colorant anionique et les groupes ($-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$) protonés ($-\text{OH}_2^+$ et $-\text{COOH}_2^+$) de A-CNF/DT ont une interaction électrostatique attractive favorable à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ ([Mubarak et al. 2017](#) ; [Fatombi et al. 2019](#)). À $\text{pH} = 12$, la capacité d'adsorption d'IC chute jusqu'à 9 mg/g ce qui est presque un ordre de grandeur inférieur au résultat obtenu à $\text{pH}=2$. Dans ce cas, l'indigo carmine ($\text{pK}_a= 12,6$) se charge négativement pour des pH fortement basiques. Il en est de même pour le nanocomposite ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$) et la répulsion entre l'anion indigo carmine et les nanoparticules de A-CNF/DT diminue la capacité d'adsorption du colorant IC.

Il est également à noter que lorsque le pH est inférieur à la constante de dissociation d'IC qui est de $\text{pK}_a(\text{IC}) = 12.6$ ([A. El-sayed et al. 2015](#)), la majeure partie d'IC existe sous forme moléculaire. Dans ce cas, d'autres interactions, telles que les liaisons hydrogène générées par les oxygènes des fonctions cétones, les deux groupes sulfonates et les interactions de dispersion π - π , sont responsables de l'adsorption du carmin d'indigo sur les nanocomposites A-CNF/DT.

Une tendance similaire a été observée dans la littérature concernant l'adsorption d'IC (Fatombi et al. 2019; Barka et al. 2008; Alahiane et al. 2013; Mittal, Mittal, et Kurup 2006; Harrache et al. 2019) sur divers matériaux adsorbants. En effet, nos résultats sont en accord avec la majorité des études qui montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est inférieure ou proche au pKa (Chiou, Peters, et Freed 1979; Peel et Benedek 1980; Karickhoff et Howley 1997; J. P. Gao et al. 1998). De plus, pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable (Jossens et al. 1978; Labouyrie et al. 1997; Newcombe, Hayes, et Drikas 1993; Hu et al. 1998).

III.3. Etude de l'effet de la masse d'A-CNF/DT sur l'adsorption des colorants

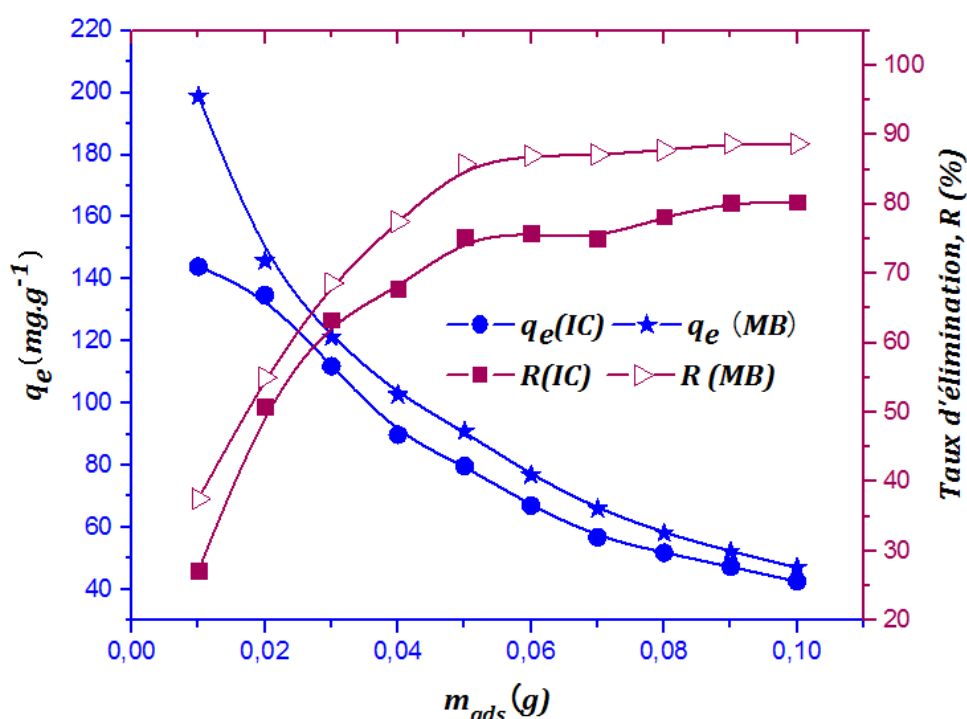


Figure III.3 Effet de la masse d'A-CNF/DT sur l'élimination des deux colorants (IC et MB) ($T=19 \pm 1^\circ C$, $C_0=100$ mg/L, $V=50$ mL, $pH=4$ pour les solution d'IC, $pH=8$ pour les solution du MB solution, $t=48h$).

Pour optimiser la masse du nanocomposite A-CNF/DT nécessaire à l'adsorption des colorants, l'élimination de l'indigo carmine et du bleu de méthylène est réalisée avec différentes masses d'adsorbant, allant de 0,01 à 0,1 g, pour une solution de 50 ml à une concentration de 100 mg/l. La figure III.3 montre qu'avec l'augmentation de la dose d'adsorbant (A-CNF/DT), la capacité d'adsorption passe de 198,9 mg/g et 144 mg/g à 47 mg/g et 42 mg/g pour les colorants MB et IC, respectivement. Cela pourrait s'expliquer par la relation mathématique inverse entre la quantité adsorbée et la masse d'adsorbant (équation I.4, chapitre I, partie B). D'autre part, plusieurs auteurs, comme (Alencar et al. 2012; Benhouria et al. 2015; Sayah, Bakhti, et Fagel

2017) considèrent que les interactions de surface entre les particules d'adsorbant entraînent une aggrégation, ce qui augmente la longueur du chemin de diffusion (Crini et Badot 2008). Ces agglomérats réduisent le nombre de sites d'adsorption disponibles, ce qui signifie qu'un excès de masse entraîne une diminution de la surface de contact et engendre des effets d'inhibition. En effet, on peut même observer une compétition entre les fibres retenant des fractions de colorant et les fibres libres de l'adsorbant, qui attirent ce dernier et le font revenir en solution (Belaid et Kacha 2011).

La courbe du taux d'élimination montre qu'une masse de 60 mg d'A-CNF/DT est capable de fixer un maximum de colorant de l'ordre de 80 % pour l'IC et 90% pour le MB. Les quantités de colorant fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour garantir un nombre adéquat de sites d'adsorption.. Il est donc utile et économiquement pratique de définir une dose optimale d'adsorbant (≤ 60 mg) afin d'éviter un surdosage inutile. Dans la suite du travail, et pour déterminer les capacités d'adsorption en saturant tous les sites probables, nous avons choisi de travailler avec des masses d'adsorbant de 50 mg.

III.4 Effet de la température sur l'adsorption des colorants et les caractéristiques thermodynamiques

La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. L'augmentation de la température accroît l'énergie cinétique des molécules dans la solution, modifiant ainsi le taux de diffusion de ces molécules à travers la couche limite externe et dans les pores internes des particules adsorbantes, en raison de la diminution de la viscosité de la solution. De plus, la variation de la température influence la capacité d'adsorption à l'équilibre. Dans ce contexte, l'élimination du MB et de l'IC par A-CNF/DT, à un pH optimal, a été étudiée sur une plage de températures comprise entre 20 et 50 °C (Figure III.4).

Lorsque la température a été augmentée de 20 à 50 °C, l'adsorption du carmin d'indigo a chuté de manière spectaculaire, passant de 75,6 à 17,6 mg/g, indiquant que l'adsorption d'IC sur A-CNF/DT est exothermique et préférée à des températures plus basses. Plusieurs auteurs (Fatombi et al. 2019; Anjos, Vieira, et Cestari 2002; A. Prado et al. 2004; Barka et al. 2008; De Oliveira Brito et al. 2010; Jiwalak et al. 2010) ont rapporté dans leurs travaux que l'adsorption d'IC sur différents adsorbants, tels que le chitosane, la soie, la laine et les coquilles de noix du Brésil, suivait un comportement similaire à celui de nos résultats.

Pour une même augmentation de température, la capacité d'adsorption du MB augmente légèrement de 84 à 96 mg/g, montrant que le processus est endothermique. Cela est très probablement dû à l'effet d'adsorption-désorption de l'eau, qui peut influencer l'élimination du composé cible (Bruuer 1986). (Li et al. 2014; I. D. Mall et S. N. Upadhyay 1995; 1998; De et Basu 1999) ont trouvé des résultats similaires.

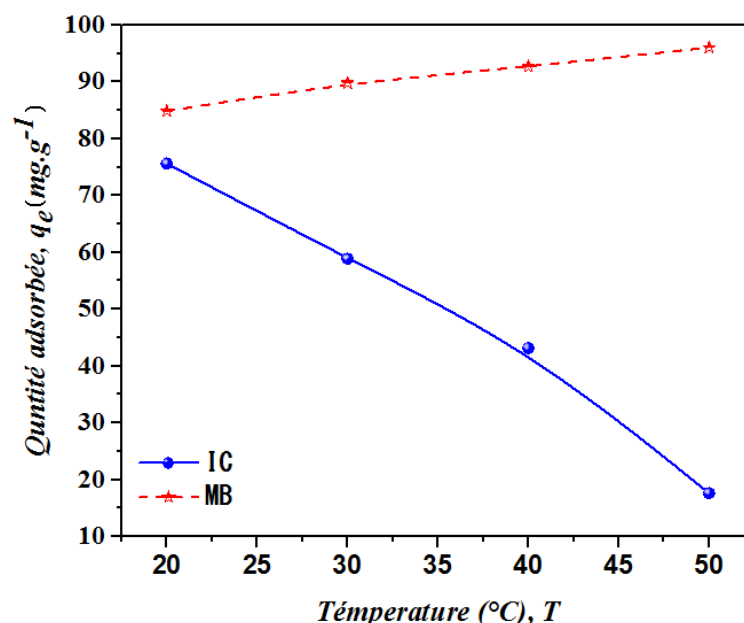


Figure III.4 Effet de la température sur l'adsorption du MB et l'IC sur A-CNF/DT ($m=0.05$ g, $C_0= 100$ mg/L, $V=50$ mL, $pH = 4$ pour les solution d'IC, $pH = 8$ pour les solution du MB solution, $t = 48$ h).

En général, les processus d'adsorption ne sont pas effectués à des températures élevées car cela augmenterait les coûts d'exploitation (Huang et al. 2017). Ainsi, la température ambiante a été adoptée pour toutes les expériences ultérieures de cette étude.

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre standard ΔG° , l'enthalpie standard ΔH° et l'entropie standard ΔS° ont été calculés à l'aide des équations de Gibbs et Van't Hoff (Bouberka et al. 2005) (Figure III.5) :

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln k_d \quad \text{Eq (III.1)}$$

$$\log \frac{1000 \cdot q_e}{C_e} = \left(\frac{\Delta S^0}{2.303 \cdot R} \right) - \left(\frac{\Delta H^0}{2.303 \cdot R} \right) \frac{1}{T} \quad \text{Eq (III.2)}$$

ΔG° (J/mol.K): celle-ci représente l'énergie libre de Gibbs. Sa valeur négative signifie que la réaction est thermodynamiquement possible.

ΔH° (kJ/mol) représente l'enthalpie standard qui exprime l'énergie d'interaction entre les molécules et la surface d'adsorbant, une valeur négative de ΔH° implique que le processus d'adsorption est exothermique et une valeur positive indique que le processus d'adsorption est endothermique.

ΔS° (kJ/mol) représente l'entropie. C'est une grandeur qui mesure l'ordre ou le désordre à l'interface solide-liquide et exprime l'affinité du soluté envers l'adsorbant.

q_e (mg/g) est la quantité adsorbée à l'équilibre, C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre, T est la température en Kelvin (K). Le rapport $\left(\frac{q_e}{C_e}\right)$ exprime l'affinité de l'adsorption, R est la constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

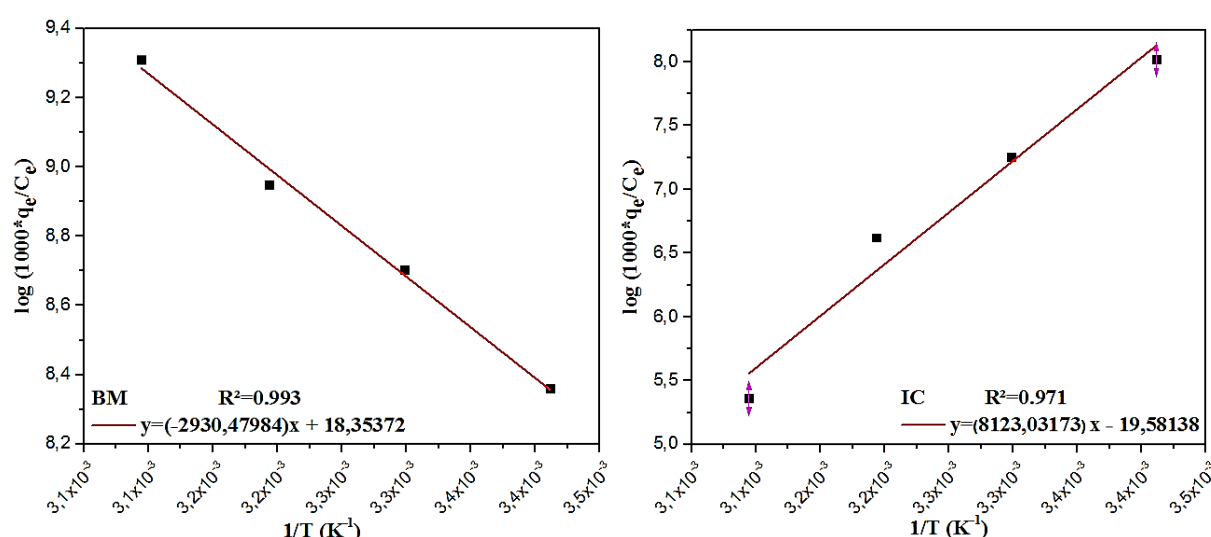


Figure III.5 Tracé des equations de Van't Hoff pour les processus exothermiques et endothermiques pour IC et MB, respectivement

Les valeurs négatives de ΔG° suggèrent une forte affinité sur A-CNF/DT et confirment le caractère spontané de l'interaction sans nécessiter d'énergies d'activation significatives pour l'adsorption (voir Tableau III.1).

Tableau III.1 Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des colorants sur A-CNF/DT

colorants	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			
			293 K	303 K	313 K	323 K
IC	-67.535	-162.8	-19.835	-18.207	-16.579	-14.951
MB	24.364	152.593	-20.346	-21.872	-23.398	-24.924

Les valeurs négatives de ΔH° et ΔS° pour le système d'adsorption nanocomposite-(IC) indiquent un processus exothermique, se produisant avec une réduction de l'entropie (*Aarfane et al. 2014*). En revanche, pour le système d'adsorption nanocomposite-(BM), les valeurs positives de l'enthalpie et de l'entropie d'adsorption standard suggèrent un processus endothermique, accompagné d'une augmentation des degrés de liberté lors de l'adsorption (*Ghosh et Bhattacharyya 2002*). De plus, les valeurs d'enthalpie d'adsorption standard (< 84 kJ/mol) indiquent qu'il s'agit d'un processus de physisorption (*Benhouria et al. 2015*).

III.5 Effet du temps de contact et de concentration en colorant sur l'adsorption :

Cette étude a pour objectif de vérifier l'efficacité ou bien la vitesse d'adsorption à l'interface adsorbant-adsorbat pour atteindre l'équilibre de l'adsorption ; Plus l'équilibre est atteint rapidement, plus notre adsorbant est efficace. Elle nous permettra aussi de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant.

La cinétique d'adsorption des colorants (IC) et (MB) sur le nanocomposite a été examinée à différentes concentrations initiales de colorant (50, 100 et 200 mg/L). Nous avons suivi l'évolution de la capacité d'adsorption q_t en fonction du temps t dans les conditions opératoires testées précédemment : ($pH_{IC}=4$; $pH_{BM}=8$; $T=19^\circ C$; $m_{ads}=50$ mg ; $V_{sol}= 50$ mL)

La figure **III.6(A)** montre l'effet de la concentration initiale en colorant sur la quantité adsorbée q_e (mg/g) à différentes concentrations. Pour les trois concentrations utilisées, la quantité adsorbée croît avec l'augmentation du temps d'adsorption en suivant deux pentes différentes.

Une adsorption rapide a été observée dans les vingt premières minutes pour tous les tests, en raison de la grande disponibilité des sites actifs sur les surfaces adsorbantes dans les premières étapes du processus (*Errais et al. 2011*).

Après environ une heure, le processus s'approche presque d'équilibre pour toutes les concentration (50, 100, 200 mg/l) en BM et en IC. On constate aussi que, le temps d'équilibre augmente légèrement avec l'augmentation de la quantité initiale en colorant. Un comportement similaire a été observé pour l'adsorption du MB sur les Billes d'alginate/maghémite/nanotubes de carbone dans le travail de (*Boukhalfa et al. 2019*). Pour l'adsorption de l'IC, les mêmes résultats ont été obtenus sur les matériaux suivants : chitosane, chitine, silice modifiée, coquilles de noix, etc. (*Anjos, Vieira, et Cestari 2002; A. Prado et al. 2004; Barka et al. 2008 ; Oliveira et al. 2020*)

De plus, la majeure partie des colorants transférés sur l'adsorbant est obtenue dès la première heure. La capacité d'adsorption augmente également avec l'augmentation de la concentration de la solution, atteignant des valeurs d'environ **32.1**, **80.5** et **168.5** mg/g pour l'IC et **46.7**, **91** et **108** mg/g pour le MB pour des concentrations respectives de 50, 100 et 200 mg/l.

À un temps donné, l'augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la concentration est liée à une force motrice croissante et à une résistance réduite au transfert de masse entre la solution aqueuse et la phase solide ([Zhang et al. 2016](#)). Pour étudier le processus cinétique et le mécanisme d'adsorption, quatre modèles mathématiques ont été utilisés (déjà mentionnés dans le chapitre *Matériels et Méthodes*) : pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-second ordre (PSO), diffusion intraparticulaire (DIP), et le modèle de Boyd (DF). Les tableaux *III.2* et *III.3* regroupent les résultats des modèles cinétiques pour rendre compte des données expérimentales relatives à la cinétique d'adsorption.

Les taux d'adsorption du PFO et du PSO sont régis respectivement par une force motrice. D'après les résultats inclus dans le tableau *III.2* et les tracés ajustés des modèles non linéaires de PFO et PSO (figure *III.6 A*), la cinétique d'adsorption d'IC sur A-CNT/DT est mieux décrite par le pseudo-premier ordre que par le pseudo-second ordre à toutes les concentrations initiales en raison des valeurs élevées de R^2 et des valeurs faibles d'AIC. On trouve dans la littérature le même résultat dans le cas de l'adsorption du jaune réactif sur de la diatomite modifiée au Polyacrylamide hydrolysé ([Ma et al. 2020](#)). Aussi, en outre, Yazdi et al ont étudié l'Effet des charges carbonées (spécialement oxyde de graphène) sur le comportement d'adsorption des mousses multifonctionnelles à base de diatomite pour l'élimination d'IC des eaux usées. L'équation cinétique du pseudo-premier ordre s'est avérée plus appropriée pour modéliser la cinétique d'adsorption d'IC. On voit aussi dans la littérature que ([Yazdi et al. 2018](#)) ont préparé des nanocomposites de nanoparticules de Fe_3O_4 et de nanofibres de polyacrylonitrile en milieu redox par électro-filage suivi d'une réticulation. Les nanofibres composites ont été évaluées pour l'élimination du colorant carmin d'indigo des solutions aqueuses, et les données cinétiques expérimentales se sont révélées bien ajustées à l'aide d'un modèle de pseudo-premier ordre. De même, ([Gutiérrez-Segura et al. 2009](#)) ont évalué l'élimination du carmin d'indigo d'une solution aqueuse à l'aide de matières carbonées provenant de boues d'épuration pyrolysées traitées avec du HCl. le modèle cinétique de premier ordre a été appliqué avec succès aux résultats des matériaux carbonés (capacité de sorption 92,83 mg/g). ([Geyikçi 2016](#)) a démontré que Les résultats expérimentaux pour l'adsorption du carmin d'indigo (IC) par la montmorillonite à partir de solutions aqueuses sont mieux corrélés avec le modèle cinétique de pseudo-premier

ordre. Meme (Sood et al. 2015; G. Enaime et al. 2017) ont trouvé des résultats similaire pour l'adsorption d'IC sur TiO₂ (QDs) et charbon actif respectivement.

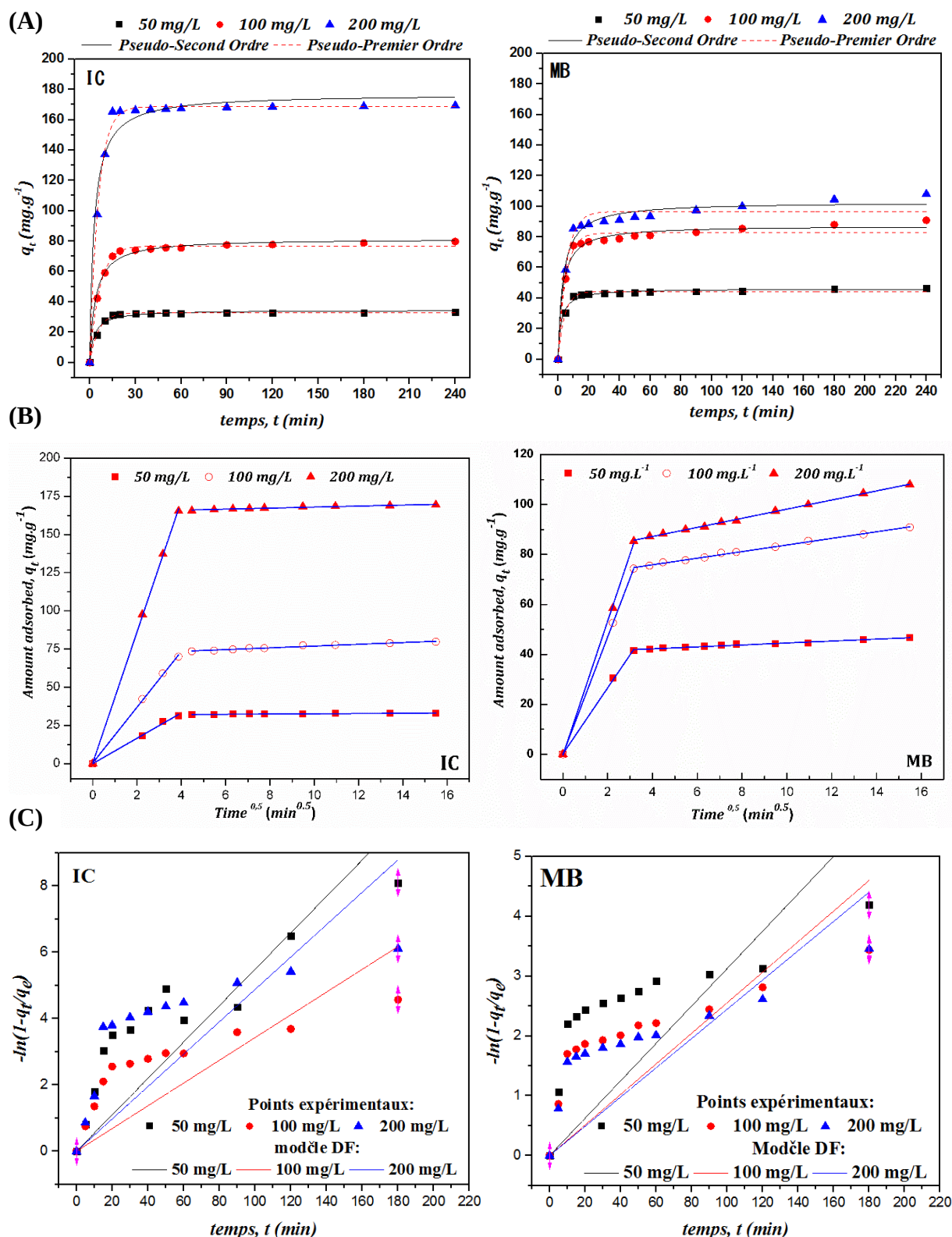


Figure III.6 Modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants sur le nanocomposite A-CNF/DT selon le modèle PPO et PSO (A) ; modèle DIP (B) ; modèle de DF (C), $pH_{IC}=4$; $pH_{MB}=8$; $T=19$ °C ; $m=50$ mg ; $V=50$ mL.

Tableau III.2 Paramètres de la cinétique d'adsorption des colorants sur A-CNF/DT selon les modèles non linéaires : PPO, PSO.

	C_0 (mg/L)	q_{exp} (mg/g)	PFO				PSO			
			q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	AIC	q_e (mg/g)	$k_2 \cdot 10^3$ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	AIC
IC	50	33.0	32.8	0.175	0.997	34.4	34,0	9.7	0.972	61.1
	100	79.7	76.9	0.153	0.994		81.6	3.3	0.986	
	200	169.4	168.7	0.178	0.996		177.0	2.0	0.871	
MB	50	46.7	44.3	0.247	0.911	51.7	46.1	10.8	0.987	43.61
	100	90.9	82.6	0.200	0.970		87.4	4.0	0.983	
	200	108.0	96.6	0.184	0.958		102.8	3.0	0.977	

À l'inverse, les valeurs élevées de R^2 et les valeurs faibles d'AIC ont montrées que le modèle de pseudo-second ordre était plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du MB sur A-CNT/DT par rapport au pseudo-premier ordre. (*Baraka 2012; Acemioglu 2005; Chowdhury et Saha 2010; Lin et Wang 2009*) ont trouvé des résultats similaires pour l'adsorption du MB sur d'autres adsorbants, respectivement : résine, perlite, coquille de fruit de tamarin, charbon actif. De plus, ces résultats ont également été attestés par le très bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Généralement, la dynamique de l'adsorption suit quatre étapes : migration du soluté dans le volume de la solution, diffusion dans le film liquide ou espaces interparticulaires, diffusion intra-particulaire et enfin, adsorption sur la surface (interaction entre la surface adsorbante et les groupes fonctionnels du colorant)(*X. Yang et al. 2016*). Il est à noter que la première étape est généralement rapide grâce à une bonne agitation de la solution, et il en va de même pour la physisorption sur la surface. Par conséquent, les processus de diffusion (diffusion en film et diffusion intraparticulaire) sont ceux qui limitent le plus probablement le taux d'adsorption global.

Il est à souligner que le modèle de diffusion intraparticulaire a été appliqué séparément dans deux plages linéaires, caractérisées par les constantes de diffusion k_{1d} et k_{2d} . la figure III.6 (B et C) montre les tracés linéaires en utilisant les modèles de diffusion intraparticulaire et diffusion en film pour les concentrations examinées, tandis que Le tableau III.3 répertorie les paramètres du modèle.

Tableau III.3 Paramètres de la cinétique d'adsorption des colorants sur A-CNF/DT selon les modèles: DIP et DF

	C (mg/L)	DIP				DF	
		Step 1		Step 2			
		k_{Id} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	R ²	k_{2d} (mg g ⁻¹ min ^{-0.5})	R ²	k_{Fd} (min ⁻¹)	R ²
IC	50	8.30	0.996	0.09	0.757	0.055	0.868
	100	18.3	0.999	0.58	0.969	0.034	0.814
	200	42.9	0.999	0.33	0.929	0.049	0.797
MB	50	13.2	0.999	0.39	0.976	0.031	0.752
	100	23.5	0.999	1.32	0.996	0.026	0.786
	200	26.8	0.999	1.82	0.998	0.024	0.808

En comparant les données présentées dans le tableau, les valeurs R² du modèle de diffusion en film étaient inférieures à celles du modèle de diffusion intraparticulaire, montrant que la diffusion intraparticulaire influence le taux d'adsorption des colorants sur le nanocomposite principalement dans les conditions opératoires étudiées (*Ghemit et al. 2018*). Plus précisément, le processus de diffusion est considérablement ralenti dans les derniers stades de l'adsorption, comme en témoignent les valeurs de K_{2d} généralement inférieures d'un ou deux ordres de grandeur à celles de K_{1d} à chaque concentration.

III.6 Isotherme d'adsorption

Les relations d'équilibre, généralement connues sous le nom d'isothermes d'adsorption, décrivent et prédisent la quantité de matière adsorbée en fonction de la concentration à température constante (*Karri et Sahu 2018*). L'isotherme d'adsorption, décrit comment les polluants interagissent avec les matériaux adsorbants et sont donc essentiels à l'optimisation des voies du mécanisme d'adsorption, à l'expression des propriétés de surface et des capacités des adsorbants et à la conception efficace des systèmes d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption pour IC et MB sur le nanocomposite A-CNF/DT sont présentées dans la figure III.7. Ces isothermes présentent un comportement de type L, indiquant une forte affinité de l'indigo carmine (IC) et du bleu de méthylène (MB) pour la surface du nanocomposite A-CNT/DT, particulièrement à faibles concentrations. Les résultats montrent que la surface du nanocomposite se sature rapidement avec les colorants.

Les courbes révèlent une augmentation monotone de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration à l'équilibre, atteignant un plateau qui correspond à une monocouche

moléculaire de colorants. Les capacités d'adsorption maximales obtenues étaient de 337,5 mg/g pour l'IC et de 146 mg/g pour le MB.

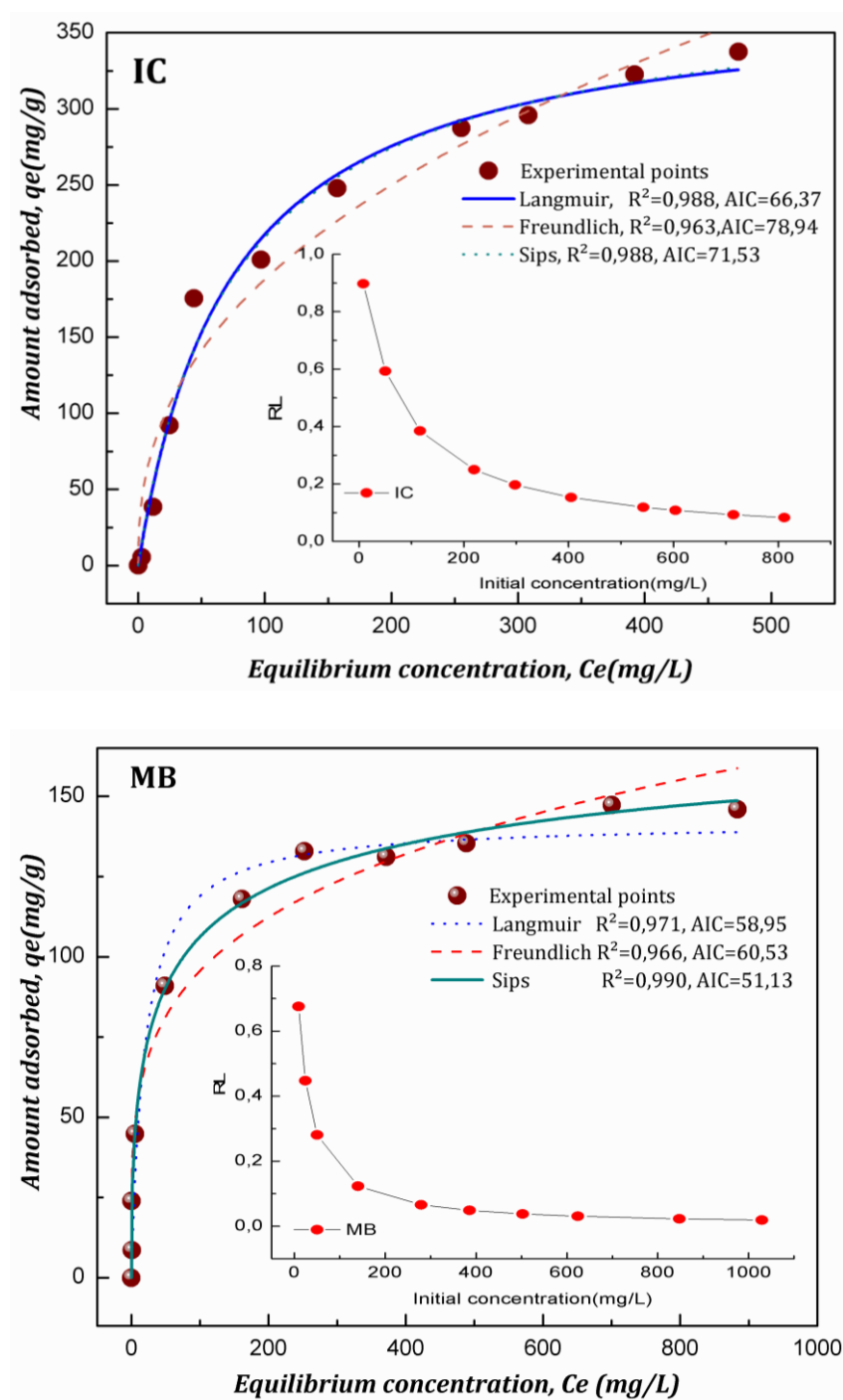


Figure III. 7 Isothermes d'adsorption d'IC et du BM sur l'A-CNF/DT.

La modélisation des données d'équilibre est un moyen essentiel de prédire les mécanismes d'adsorption de divers systèmes d'adsorption. Par conséquent, Dans cette étude, les formes non linéaires des modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Sips (les équations des modèles précédents sont données dans le chapitre matériels et méthodes) ont été utilisées

pour ajuster les données expérimentales en utilisant Microcal Origin 2018. Les valeurs RL calculées à différentes concentrations initiales d'IC et de MB sont présentées dans la figure III.7 inset.

Tableau III.4 Constantes des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Sips pour les isothermes d'adsorption d'IC et du MB sur A-CNF/DT.

Modèle	Paramètres	IC	MB
Expérimentale	$q_{m.exp}(mg\ g^{-1})$	337.5	146.0
Freundlich	$K_F (mg/g)(L/mg)^{1/n}$	28.25	32.72
	n	2.43	4.30
	R^2	0.963	0.962
	AIC	78.94	60.53
	$AIC_{corrected}$	80.7	62.3
Langmuir	$q_m(mg\ g^{-1})$	375.58	141.9
	$K_L (L/mg)$	0.0137	0.051
	R_L	0.08–0.9	0.02–0.7
	R^2	0.988	0.967
	AIC	66.37	58.95
	$AIC_{corrected}$	68.1	60.7
Sips	$q_m(mg\ g^{-1})$	385.0	175.2
	$K_S (L/mg)^m$	0.0129	0.024
	m	0.960	0.541
	R^2	0.988	0.988
	AIC	71.53	51,13
	$AIC_{corrected}$	75.5	55.1

Les résultats et les paramètres obtenus des modèles d'isothermes sont donnés dans le tableau III.4. Les valeurs de (RL) et (1/n) comprises entre 0 et 1 suggèrent que l'adsorption d'IC et du MB sur A-CNT/DT est très favorable.

Pour l'IC, en comparant les valeurs R^2 et $AIC_{corrected}$ des trois modèles d'adsorption, les données d'adsorption sont bien ajustées au modèle de Langmuir ($R_{IC}^2 = 0.988$, $AIC_{corrected}^{IC} = 68.1$) qu'à Sips ($R_{IC}^2 = 0.988$, $AIC_{corrected}^{IC} = 75.5$) et Freundlich ($R_{IC}^2 = 0.963$, $AIC_{corrected}^{IC} = 80.7$). Ce modèle prend en charge le mécanisme de physisorption et l'adsorption monocouche d'IC sur la surface d'ACNT/DT.

Pour le colorant MB, des valeurs élevées de R^2 et des valeurs faibles d' $AIC_{corrected}$ ont été obtenues pour le modèle Sips ($R_{MB}^2 = 0.988$, $AIC_{corrected}^{MB} = 55.1$) par rapport à deux autres modèles : Langmuir ($R_{MB}^2 = 0.967$, $AIC_{corrected}^{MB} = 60.7$) et Freundlich ($R_{MB}^2 = 0.962$, $AIC_{corrected}^{MB} = 62.3$). Le modèle Sips est un modèle à trois paramètres dérivé d'une combinaison des isothermes de Langmuir et de Freundlich. Le modèle Sips a donné les meilleures estimations pour l'adsorption du MB, permettant de conclure que l'adsorption du MB se produit dans un système hétérogène, avec un facteur d'hétérogénéité de $m = 0.541$, et évitant la limitation de l'isotherme de Freundlich qui n'est pas en mesure de prédire la formation de monocouches (Tzabar et ter Brake 2016; Foo et Hameed 2010). En outre, les capacités d'adsorption maximales théoriques (qm) de l'adsorbant nanocomposite A-CNT/DT pour IC et MB étaient respectivement de 375.58 mg/g et 175.2 mg/g.

Ces résultats ont également été attestés par le très bon accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de la capacité d'adsorption maximale à la monocouche.

Divers adsorbants ont été développés pour éliminer le MB des solutions aqueuses. Par conséquent, il est nécessaire de comparer l'A-CNF/DT avec d'autres adsorbants appliqués pour l'adsorption d'IC et du MB.

Comparaison des résultats obtenus avec d'autres adsorbants

Le tableau III.5 montre la capacité d'adsorption des matériaux à base de cellulose et nanocellulose trouvés dans la littérature vis-à-vis d'IC et du MB dans la première partie. Et expose la capacité d'adsorption des matériaux à base de diatomite trouvés dans la littérature vis-à-vis des mêmes colorants dans la deuxième partie. Dans la dernière partie le tableau démontre une comparaison entre la capacité d'adsorption de tous les matériaux à base de la diatomite et cellulose avec celles obtenues dans notre étude.

L'échantillon préparé a montré une capacité d'adsorption plus élevée que la plus part d'autres adsorbants rapportés dans la littérature, comme le montre le tableau III.5. La capacité d'adsorption élevée d'A-CNF/DT pourrait être attribuée aux groupes hydroxyles abondants existants dans le CNF et la diatomite avec des propriétés de charge négative, qui peuvent interagir sur l'adsorption du colorant MB cationique dans un milieu basique (pH=8) et du colorant IC anionique dans un milieu acide (pH=4) grâce à une forte interaction électrostatique. Ces résultats confortent la conclusion selon laquelle l'A-CNF/DT tel que préparé (avec une simple synthèse hydrothermale) est un adsorbant potentiel pour éliminer l'IC et le MB des solutions aqueuses.

Tableau III.5 Comparaison de la capacité d'adsorption de certains matériaux trouvés dans la littérature vis-à-vis l'IC et le MB avec celles obtenues dans notre étude.

Adsorbant	polluant	q_m (mg/g) ou R (%)	pH	T (°C)	Référence
Partie I : matériaux à base de cellulose ou nanocellulose					
film de cellulose/nanoparticules de dioxyde de manganèse	IC	>90%	3	-	(Oliveira et al. 2020)
déchets municipaux à base de cellulose traitée par cationisation	IC	158.6	7.5	25	(Ahmad et al. 2021)
La fonctionnalisation zwitterion de la cellulose avec la lysine	IC	93%	-	-	(Haro-Mares et al. 2022)
Charbon actif de cellulose de bois de palmier	IC	5.4347	7	20	(Wagh et Shrivastava 2015)
Composites nanofibrillés de cellulose/chitosane modifiés par l'éthylènediamine	MB	21.43	4	20	(K. Liu et al. 2016)
CNCs** modifiés	MB	118	9	25	(Batmaz et al. 2014)
CNCs**	MB	16.7	-	45	(Samiey et Tehrani 2015)
Billes CNC-hydrogel d'alginate	MB	256.4	7	25	(Mohammed et al. 2015)
déchets de graines de Nigella sativa	MB	149.4	-	-	(Sid et al. 2020)
Aérogels de nanocellulose et d'oxyde de graphène	MB	91%	7	20	(Nguyen et al. 2022)
CNC carboxylées avec oxydation médiée par TEMPO	MB	122.2	9	20	(Chan et al. 2015)
membrane multifonctionnelle en acétate de cellulose	MB	69.89	11	25	(Chen et al. 2020)
Capsules creuses de chitosane/CMC*	MB	64.6	-	20	(Kong et al. 2020)
Microbilles composites CMC/oxyde de graphène carboxylé	MB	180.32	10	25	(Eltaweil et al. 2020)
microsphères creuses de CMC/poly (éthylèneimine)	MB	452	-	25	(H.-R. Yang et al. 2021)
*CMC : carboxyméthylcellulose **CNCs : nano cristaux de cellulose					
Partie II : matériaux à base de diatomite					
diatomite	IC	0.04	-	-	(Galzerano et al. 2020)
Diatomite-chitosane		25.5			
mousses multifonctionnelles à base de diatomite	IC	380.0	6	20	(Galzerano et al. 2021)

gel de silice modifié avec de l'aminopropyltriméthoxysilane et de l'acide humique	IC	318,06	-	-	(A. G. S. Prado et al. 2003)
Jordanian diatomite	MB	143.3	11	22	(Al-Ghouti et al. 2009)
carbone hiérarchiquement poreux à base de diatomite	MB	333.0	-	-	(D. Liu et al. 2012)
diatomite traité par des méthodes thermochimiques	MB	104.8	8	25	(Mohamed et al. 2019)
Diatomite brute (raw)	MB	72	12	25	(Ebrahimi et Kumar 2021)
diatomite traité par H ₂ SO ₄ (1 molaire)		127			
diatomite, recouvert de chitosane et de nanotubes de carbone	MB	40.3225	11	65	(Chapardar et al. 2022)
Chitosane-polyvinyle alcool-diatomite hydrogel	MB	414.70	-	-	(Y. Gao et al. 2024)
Partie III : matériaux à base de diatomite et cellulose					
A-CNF/DT	IC	375.6	4	19	(Radjai et al. 2022) Ce travail
	MB	175.2	8		
Hydrogels de cellulose d'écorce d'ananas/diatomite magnétique	MB	101.94	12	30	(Dai et al. 2019)
Hydrogels de cellulose d'écorce d'ananas		75.87			
Cellulose/diatomite	MB	192	11	25	(Zhou et al. 2020)
Magnetic Cellulose Nanocrystal - Modified Diatomite	MB	166.67	9	30	(Liang et Hu 2021)

III.7. Analyse physique statistique :

Le modèle de Langmuir a été appliqué avec succès dans plusieurs systèmes d'adsorption de liquides et de gaz, mais ce modèle présente des inconvénients. Parmi elles, les interactions entre les molécules adsorbées sont ignorées et ce modèle a donc été révisé dans plusieurs publications en utilisant l'analyse physique statistique. Par conséquent, un modèle monocouche de physique statistique (Sid et al. 2020) a été utilisée pour ajuster les données d'équilibre et pour estimer certains paramètres physico-chimiques de l'adsorption du MB et de l'IC sur un échantillon A-CNF/DT à l'aide des équations suivantes :

$$q_e = \frac{n \cdot N_m}{1 + \left(\frac{C_{1/2}}{C_e}\right)^n} \quad \text{Eq (III.1)}$$

$$N_s = n \cdot N_m \quad \text{Eq (III .2)}$$

Où n est le nombre de molécules adsorbées par site, $C_{1/2}(\text{mg/L})$ est la concentration à la moitié de saturation, $N_m(\text{mg/g})$ désigne la densité des groupes fonctionnels d'A-CNF/DT engagé dans l'adsorption des colorants, $N_s(\text{mg/g})$ est la quantité de colorant adsorbée à la saturation, $q_e(\text{mg/g})$ est la quantité adsorbée et $C_e(\text{mg/L})$ est la concentration à l'équilibre.

Selon la littérature ([Sid et al. 2020](#)), le nombre n montre l'emplacement des molécules adsorbées sur la surface de l'adsorbant. L'application du modèle aux données expérimentales est présentée sur la figure III.8. Selon les valeurs R^2 , il existe une bonne corrélation entre le modèle et les données expérimentales avec $n = 0,96$ et $0,54$ pour les colorants IC et MB, respectivement. Ceci suggère l'orientation parallèle et l'ancrage des molécules IC et MB à la surface de l'A-CNT/DT. Les N_m et N_s sont : IC (401,7 et 385,6 mg/g) et MB (323,8 et 174,9 mg/g), tandis que les $C_{1/2}$ sont de 77,6 et 41,4, respectivement pour IC et MB.

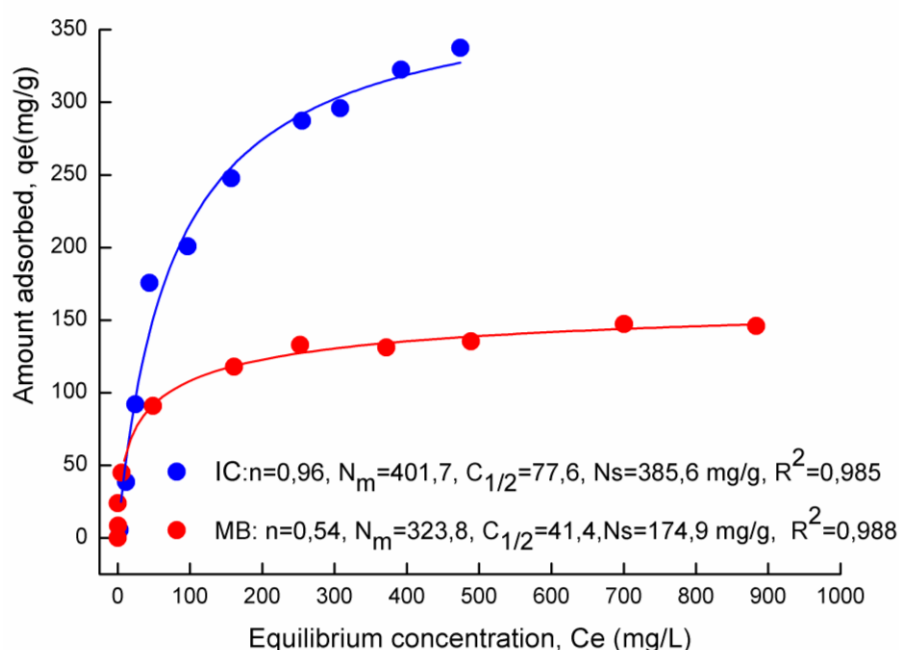


Figure III.8 Isothermes d'adsorption IC et MB adaptés au modèle monocouche.

III.8. Etudes de la régénération

La régénération de l'adsorbant usé et sa réutilisation sous plusieurs cycles d'adsorption-désorption ont un impact significatif sur l'économie globale du processus. Pour cela, la capacité de régénération des adsorbants est un indice important pour évaluer leur praticabilité dans une utilisation pratique. Dans ce travail, le cycle de sorption-désorption a été utilisé pour explorer la capacité de régénération de l'A-CNF/DT. Après équilibre d'adsorption, l'échantillon A-CNF/DT a été désorbé par extraction avec une solution de NaOH dans un mélange eau-éthanol (50/50 v/v) ([Maatar et Boufi 2015](#)). De plus, pour éliminer les colorants de la surface adsorbante, le traitement a été mis en œuvre à 60°C pendant 2 h. ensuite, l'adsorbant a été rincé plusieurs fois à l'eau déminéralisée pour éliminer l'excès de NaOH avant qu'il soit séché à 50°C. Les méthodes ci-dessus ont été répétées quatre fois pour garantir que le nanocomposite A-CNF/DT était réutilisable. La capacité de régénération de l'A-CNF/DT a été évaluée par le

rapport entre la capacité d'adsorption de l'A-CNF/DT après régénération n fois (q_e, n) et celle de l'A-CNF/DT sans régénération ($q_e, 0$). Les résultats, dans le tableau III.6 ont démontré que l'effet d'adsorption de l'A-CNF/DT sur les colorants diminuait régulièrement à mesure que le nombre de fois de régénération augmentaient. Après quatre cycles d'adsorption-désorption, l'effet d'adsorption de l'A-CNF/DT sur IC et MB était de 73,87 et 88,34 %, par rapport à celui de l'A-CNF/DT sans traitement de régénération. Cela implique que le nanocomposite A-CNF/DT démontre un grand potentiel d'élimination des colorants des effluents aqueux.

Tableau III.6 Cycles d'adsorption-désorption de MB et IC sur A-CNF/DT.

Colorants		1 ^{er} cycle	2 ^{ème} cycle	3 ^{ème} cycle	4 ^{ème} cycle
IC	$q_e (mg\ g^{-1})$	69.03	68.11	65.77	63.90
	$R(\%)$	79.77	78.74	76.05	73.87
MB	$q_e (mg\ g^{-1})$	90.91	90.43	89.18	83.59
	$R(\%)$	96.07	95.57	94.25	88.34

III.9. Etude théorique par la méthode de Monte-Carlo

III.9.1. Configurations d'équilibre

Les simulations de la dynamique moléculaire aident à trouver les configurations d'équilibre les plus stables d'adsorption de IC et MB sur les surfaces de la cellulose et de la diatomite. Les résultats sont présentés sur la figure III.9, où les sites d'adsorption sur la couche externe sont illustrés par une couleur violette. De plus, le tableau 6 résume les énergies d'adsorption de sortie associées, y compris : les énergies totales, d'adsorption rigide et de déformation, et dE_{ads}/dN_i , les valeurs données de l'énergie (en kJ/mol) ont été calculées en sélectionnant l'énergie de surface comme nulle (Sid et al. 2021). D'après les configurations d'équilibre (Figure III.9), on peut remarquer que les molécules IC et MB se propagent longitudinalement le long de la cellulose et des surfaces de silice. De plus, les cycles aromatiques sont parallèles aux surfaces, ce qui implique que le π -électron conjugué joue un rôle majeur dans le mécanisme d'adsorption. De plus, la distance moyenne adsorbant-adsorbat est d'environ 3 Å, ce qui suggère encore une fois l'absence de liaisons covalentes et l'existence d'interactions faibles principalement de type van der Waals. Les liaisons hydrogène

extramoléculaires ont également été prédites du type O-H...O, établies entre IC et la cellulose ou la terminaison silice/oxygène.

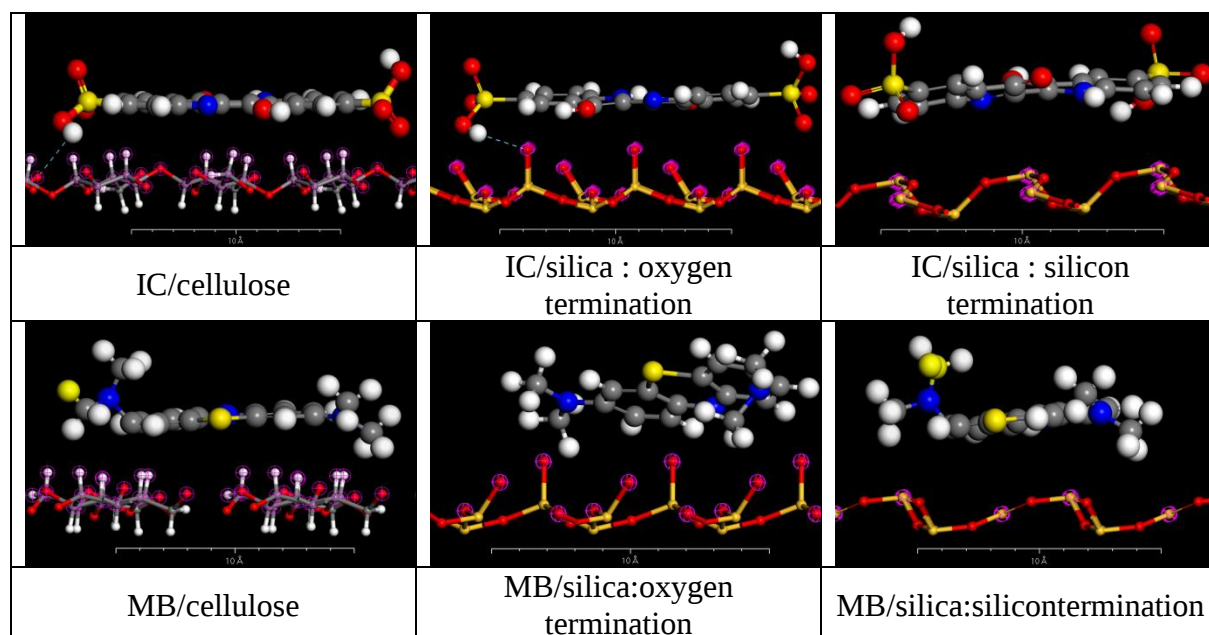


Figure III.9 Configurations d'équilibre d'adsorption MB et IC sur des surfaces de cellulose et de silice (deux possibilités de surface de silice. terminaison en silicium et terminaison en oxygène).

Le tableau III.7 et la figure III.9 montrent que le MB présente une affinité plus élevée pour être adsorbé sur la surface de la cellulose, tandis que l'IC a une plus grande affinité pour les surfaces de silice. De plus, les énergies calculées (tableau III.7) sont négatives, ce qui indique que le processus d'adsorption est spontané. Ces énergies sont faibles par rapport à celles des liaisons covalentes et comparables à celles observées dans d'autres systèmes de physisorption. (Ouksel et al. 2020; Bourzami, Ouksel, et Chafai 2019; Ouksel et al. 2020; Benabid et al. 2020).

En conclusion, l'adsorption de l'IC et du MB sur les surfaces de cellulose ou de diatomite est un processus spontané et physique, impliquant diverses interactions faibles telles que les liaisons hydrogène, les contacts dipolaires de Van der Waals et les interactions des électrons π , qui sont les plus courantes.

Tableau III. 7 Énergies d'adsorption (en kJ/mol) des IC et MB sur surfaces de cellulose ou de diatomite.

	Énergie totale	Énergie d'adsorption	Énergie d'adsorption rigide	Énergie de déformation	dE_{ads}/dN_i
IC/cellulose	20,82	-212,32	-29,02	-183,30	-212,32
IC/silica : oxygen termination	255,21	-123,34	-34,44	-88,90	-123,34
IC/silica : silicon termination	251,62	-126,93	-38,86	-88,07	-126,93
MB/cellulose	255,08	-197,58	-34,31	-163,26	-197,58
MB/silica:oxygen termination	23,64	-209,51	-28,17	-181,34	-209,51
MB/silica:silicon termination	19,82	-213,33	-29,51	-183,82	-213,33

III.9.2. Discussion sur le mécanisme d'adsorption :

Selon la littérature ([Anirudhan et al. 2021](#); [Tomul et al. 2020](#)), le mécanisme d'adsorption de polluants organiques aromatiques en solution sur des adsorbants poreux a été principalement attribué à diverses interactions, notamment l'attraction électrostatique, les forces de Van der Waals, les interactions de type donneur-accepteur d'électrons (EDA) $n-\pi$ et $\pi-\pi$, les liaisons hydrogène et le remplissage des pores.

Les principaux mécanismes, en revanche, sont régis par les caractéristiques structurales des molécules de colorant ainsi que par les groupes fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant. La surface de la diatomite est riche par des groupes OH et les ponts oxygène agissent comme des sites d'adsorption, comme le confirment les résultats FTIR, alors que la cellulose est principalement riche en groupes hydrophiles de surface tels que les groupes hydroxyle et carboxyle.

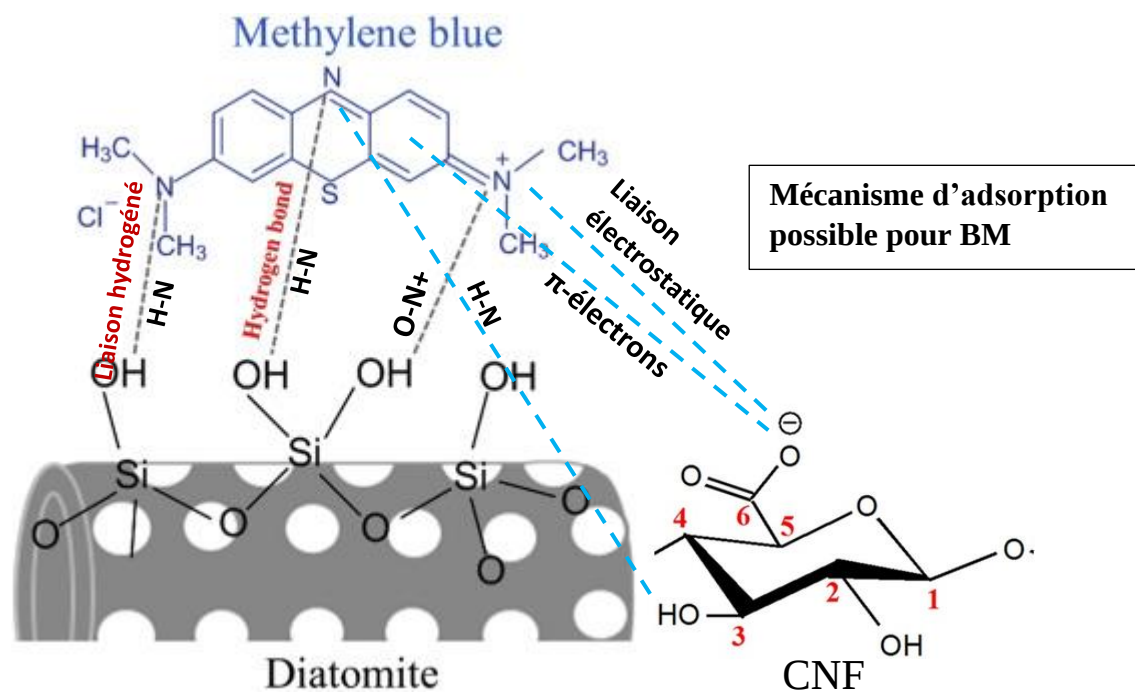
Comme le démontrent les analyses SEM et BET, l'échantillon A-CNT/DT a une structure poreuse avec une distribution mésoporeuse comprise entre 3 et 20 nm (voir Fig. 2). Selon la littérature, la largeur, la profondeur et l'épaisseur de MB et IC sont respectivement égales à 1.43, 0.61, 0.4 nm et 1.57, 0.51, 0.22 nm. Ces dimensions permettent à ces colorants d'accéder

facilement à la structure poreuse de l'A-CNT/DT, dont les pores ont un diamètre de 14.1 nm. Cela favorise l'adsorption grâce à un mécanisme connu sous le nom de mécanisme de remplissage des pores (*Tomul et al. 2020*).

De plus, les atomes d'azote de BM et d'IC peuvent contracter des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène des groupes fonctionnels à la surface du nanocomposite A-CNT/DT et des liaisons hydrogène de type Yoshida entre les cycles aromatiques des colorants et les groupes OH présents à la surface de l'A-CNT/DT (*Anirudhan et al. 2021*).

Étant donné que les processus d'adsorption des colorants MB et IC ont été réalisés respectivement à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ et $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, cela suggère des interactions électrostatiques entre les charges négatives de l'adsorbant A-CNT/DT et les ions (MB^+) et entre les charges positives de l'adsorbant A-CNT/DT et les charges négatives des ions (IC^-), respectivement. De plus, les forces de Van der Waals jouent un rôle important dans le mécanisme d'adsorption du MB et de l'IC. En effet, la capacité d'adsorption du nanocomposite A-CNT/DT diminue avec l'augmentation de la température dans le cas du colorant IC montrant la faiblesse de ces forces. A l'inverse, pour le MB, la capacité d'adsorption du nanocomposite ACNT/DT augmente avec l'augmentation de la température, montrant que la force de Van der Waals ne joue aucun rôle dans l'adsorption.

La figure III.10 explique les différents mécanismes qui entrent dans la fixation des adsorbats, BM et IC, sur notre nano composite.



Indigo carmin

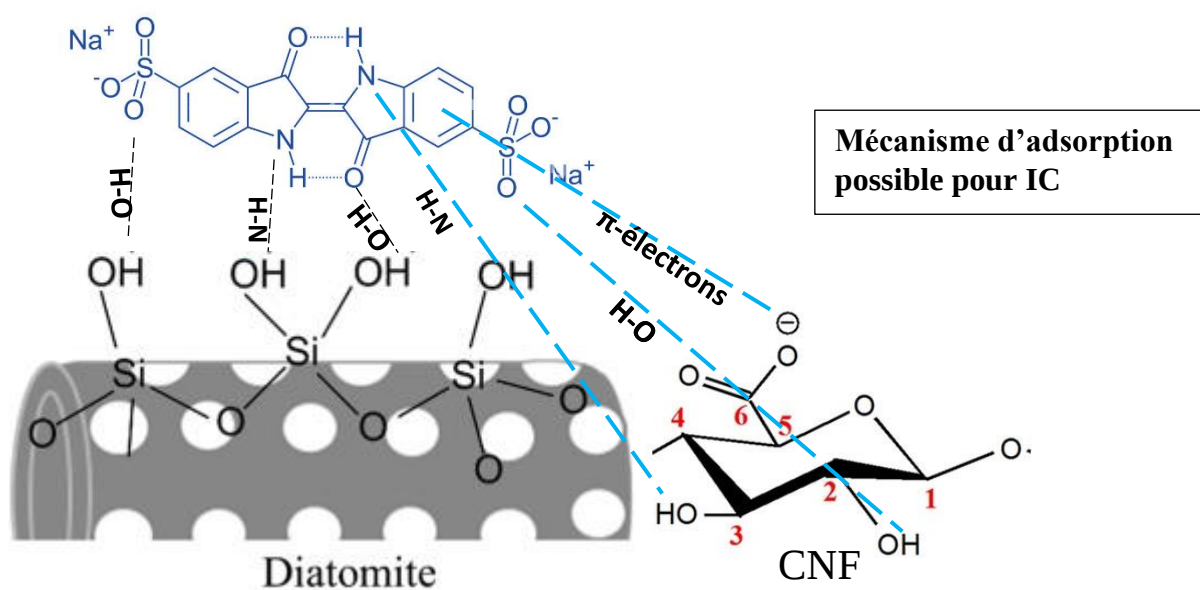


Figure III.10 mécanisme d'adsorption et les différents interactions adsorbant-adsorbat possible.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de cette recherche doctorale était de créer des matériaux bio et novateurs pour l'élimination efficace et facile des polluants organiques dans les eaux usées. Récemment, la diatomite modifiée (DT) et la cellulose ont suscité un intérêt considérable de la part de nombreux chercheurs en raison de leurs propriétés uniques et de leur grande disponibilité. Nous avons poursuivi ces travaux précédents, qui portaient sur la modification de la surface de ces deux matériaux pour éliminer les colorants cationiques et anioniques. Notre contribution consistait à développer un procédé de synthèse pour produire des matériaux composites polymère.

Pour répondre aux normes de la chimie durable, nous avons choisi d'utiliser comme matrice pour les matériaux un polymère naturel, diatomite, associé à des nanocellulose. La diatomite une roche siliceuse à la morphologie unique et naturelle possède d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont très appréciées dans plusieurs domaines d'application. La cellulose, un polymère d'origine naturelle le plus abondant sur terre et avec des propriétés prometteuses et uniques telles que des caractéristiques mécaniques (résistance), une faible densité, des groupes fonctionnels actifs, comportement d'assemblage, une cristallinité élevée, un rapport surface/volume important et de performances considérablement améliorées, sont toutes des matières premières naturelles et renouvelables.

Dans ce contexte, notre principal objectif était le développement d'une nouvelle stratégie pour produire un biosorbant abordable, respectueux de l'environnement et facilement accessible, noté nanocomposite A-CNF/DT, basé sur des nanofibrilles de cellulose anioniques (noté A-CNF), portant des groupes hydroxyle et sur la diatomite (noté DT), grâce à une méthode hydrothermale alcaline simple.

Effectivement, bien que récupérer les matériaux encapsulés chargés en polluants semble plus simple, plusieurs études démontrent que la capacité d'adsorption des matériaux sous forme de poudre est supérieure à celle des billes composites, malgré leur coût de fabrication élevé. C'est pourquoi nous avons opté pour la synthèse des matériaux sous forme de poudre. De plus, cela s'explique par leur disponibilité et leur faible coût.

Les matériaux de base et le composite ont été caractérisés soigneusement. L'observation des échantillons par microscopie électronique à balayage montre une structure interne poreuse. Les images MEB de l'échantillon diatomite expose une variété de formes rigides, les

micrographies TEM du nanocellulose anionique ont montré diverses structures de fibres rectangulaires longues, mesurant environ 3 à 5 nm de largeur, tandis que les images MEB du composite révèlent que la surface de la diatomite brute était chargée de nanocellulose.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillon à -196°C et la distribution correspondante de la taille des pores sont évalués. L'isotherme d'adsorption N₂ du nanocomposite est de type IV, selon la classification IUPAC, la surface spécifique passe de 0,6172 m²/g pour le DT jusqu'à 49,6 m²/g pour l'A-CNF/DT, tandis que le volume des pores augmente de 0,0038 à 0,0462 cm³/g (environ une augmentation d'un ordre de grandeur). Les deux paramètres étant cruciaux pour l'applicabilité du nanocomposite (A-CNF/DT) dans les processus d'adsorption des deux colorants.

Les spectres FT-IR de : la diatomite purifiée, les nanofibrilles anioniques et le nanocomposite montre qu'il n'y a eu aucun changement significatif dans les groupes fonctionnels associés au chargement des CNF sur la matrice de la diatomite. L'apparition de nouveaux pics provenant des CNF confirme son incorporation dans le nanocomposite final.

Les polluants modèles choisis comme polluants organiques sont deux colorants de taille et de charge différente : le bleu de méthylène et l'indigo carmin. Le nanocomposite A-CNT/DT s'est avéré être un adsorbant efficace pour éliminer ces deux colorants des solutions aqueuses. Les propriétés d'adsorption de nanocomposite vis-à-vis de polluants modèles ont été étudiées en regardant l'effet sur l'adsorption de différents paramètres : le temps de contact, la concentration initiale en polluant, le pH, la température, la force ionique et la masse d'adsorbant.

L'étude d'adsorption thermodynamique a révélé que l'adsorption d'indigo carmin est un processus exothermique tandis que l'adsorption MB est endothermique. La modélisation mathématique des isothermes d'adsorption a démontré que pour IC, le modèle de Langmuir décrivait parfaitement les données d'adsorption, tandis que le modèle Sips était plus adéquat pour analyser la thermodynamique de l'adsorption du MB. Les résultats ont montré que le q_{max} de A-CNT/DT pour l'adsorption de IC et MB était respectivement de 375,6 et 175,2 mg/g. Les résultats cinétiques ont été bien décrits par le modèle de pseudo-premier ordre pour IC et par le modèle de second ordre pour MB, et il a également été démontré que le transport intraparticulaire régit la cinétique d'adsorption pour les deux colorants étudiés. De plus, le nanocomposite chargé de colorants peuvent être presque entièrement régénérés dans un milieu basique. La modélisation MC a révélé plusieurs interactions moléculaires régulant l'adsorption des deux colorants sur A-CNF/DT à partir d'une solution aqueuse. Parmi celles-ci, les

interactions électrostatiques, de Van der Waals et de liaison hydrogène ont été identifiées, cette dernière étant la plus significative. Il a également été déterminé que les deux molécules s'adsorbent horizontalement sur le nanocomposite, avec une préférence marquée pour la partie cellulosique.

Les résultats de ce travail de thèse sont satisfaisants, car nous avons créé un nouveau composite biopolymère présentant des propriétés d'adsorption efficaces pour les polluants sélectionnés. De plus, sa réutilisabilité le rend à la fois rentable et économique, facilitant ainsi son utilisation à l'échelle industrielle tout en réduisant les coûts d'investissement. Sur la base de ces résultats, nous envisageons d'élargir ces travaux de recherche à d'autres applications, notamment l'adsorption d'autres composés organiques et de métaux lourds dans des systèmes mono- ou binaires. Nous prévoyons également de tester les performances de ce composite dans le cadre d'une adsorption en continu.

Annexes

Annexe 1 : Toxicité des colorants de synthèse

Eutrophisation : certaines recherches ont montré que Différents ions peuvent être évacués dans le milieu naturel tels que les phosphates, utilisés comme détergent, lors du processus d'ennoblissement (**Hedi Ben Mansour et al. 2011**) ou les nitrates libérés sous l'action des microorganismes sur les colorants (**Kaushik et al. 2010**) (**Robinson et al. 2002**). Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et gâcher la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur reproduction incontrôlée et entraîne un appauvrissement en oxygène en inhibant la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : (**Hedi Ben Mansour et al. 2011**), (**Manahan 2022**) et (**Van Der Zee et Villaverde 2005**) estiment que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

Couleur, turbidité, odeur et persistance : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, de prolifération bactérienne, d'odeurs pestilentielles et de colorations anormales. (**Willmott, Guthrie, et Nelson 1998**) ont évalué qu'une coloration pouvait être distinguée par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. (**Pagga et Brown 1986**), (**Robinson et al. 2002**) et (**Golka, Kopps, et Myslak 2004**) considèrent que les colorants organiques synthétiques, en particulier les colorants azoïques, sont des composés très résistants à la dégradation biologique naturelle.

Bioaccumulation : (**Golka, Kopps, et Myslak 2004**) présentent des valeurs expérimentales intéressantes sur la bioaccumulation chez les poissons. En effet, si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance telle qu'un colorant, soit pour l'éliminer une fois absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces situées au sommet de la chaîne alimentaire, y compris les humains, se retrouvent exposées à des niveaux de substances toxiques qui peuvent être jusqu'à mille fois supérieures aux concentrations initiales dans l'eau.

Sous-produits de chloration (SPD) : Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) dont les concentrations peuvent atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables du développement de cancers du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (**Elodie Guivarch 2004 ; Mills, C. et al. 1998**).

Mutagénicité / Carcinogénicité : Une étude démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques (**Langhals 2004**). Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment alors, dans certains cas, indirectement par leurs dérivés aminés (**Brown et Vito 1993 ; Rafii, Hall, et Cerniglia 1997 ; Ren et al. 2006**). La liaison azo est la partie la plus instable de ces molécules et peut facilement se rompre, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase exprimée au niveau du foie (Langhals 2004) ou d'une azoréductase exprimée par des microorganismes intestinaux strictement anaérobie, pour se transformer en composés aminés cancérigènes.

Suivant les revues documentaire de l'Agence danoise de protection de l'environnement en 2000, l'estimation des risques de cancer nécessite de fixer une concentration limite de 3,1 µg/ L de colorant azoïque dans l'eau potable (**Hedi Ben Mansour et al. 2011**) d'où l'exigence d'un traitement des effluents industriels ou remédiation.

Annexe 2 : bibliographie sur les méthodes de traitement des effluents textiles

i)-Traitements biologiques, avantages et inconvénients

Les champignons blancs de pourriture « *White-rot fungi* » sont aptes de dégrader la lignine, charpente polymère des plantes. *Phanerochaete chrysosporium* est le champignon le plus étudié concernant la dégradation des xénobiotiques tels que les dioxines, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et autres composants organiques chlorés (Fujian et al. 2001). La dégradation des colorants par « *White-rot fungi* » a été rapportée pour la première fois par (Glenn et Gold 1983). Ces auteurs ont étudié l'activité ligninolytique de *P. chrysosporium* vis-à-vis un certain nombre de colorants polymériques sulfonés. Une étude effectuée par (Cripps, Bumpus, et Aust 1990) a montré que *P. chrysosporium* est digne de décomposer les colorants azoïques sulfonés. Les études menées sur ce type de champignons se sont par la suite multipliées sur une gamme plus étendue et plus diversifiée de colorants synthétiques, notamment azoïques (Balan et Monteiro 2001); (Paszczynski et al. 1992), (Yatome et al. 1987)... etc.

(Eichlerová et al. 2005), en testant un ensemble de 30 souches de champignons, ont observé l'efficacité de ces microorganismes vis-à-vis des colorants synthétiques (élimination jusqu'à 100%), en particulier celle des souches *Dichomitus squalens*, *Ischnoderma resinosum* et *Pleurotus calypttratus* identifiées très actives vis-à-vis de l'orange G (un colorant azoïque acide) et du bleu de rémazole brillant (un colorant anionique à l'anthraquinone).

(Harazono et Nakamura 2005) ont publié que la souche *P. sordida* est compétente de décolorer un mélange de colorants réactifs avec un pourcentage de dégradation de 90 % après deux jours d'incubation.

De nombreuses études ont montré la capacité des bactéries à dégrader les colorants. Contrairement aux champignons, qui dégradent les colorants par voie extracellulaire (implication des enzymes comme les laccases), les bactéries procèderaient plutôt par voie intracellulaire. L'acte décolorant dépendrait alors non seulement de l'activité enzymatique mais aussi de la filtration des molécules à travers la membrane cellulaire. Dans la littérature, L'action décolorante des algues et des levures a fait l'objet d'un nombre très limité de travaux.

Récemment, (Ramalho et al. 2002) ont testé la souche de levure *Candida zeylanoides* pour détruire des colorants azoïques modèles. Le nombre de travaux réalisés sur les levures reste très limité en raison de la difficulté à les manipuler et des ennuis majeurs qu'elles procurent. En effet, hormis la difficulté à les cultiver, l'efficacité des levures vis-à-vis des colorants est lente et peut prendre plusieurs dizaines de jours car les levures nécessitent de s'acclimater avant d'aborder la décoloration proprement dite.

Le traitement biologique pose beaucoup de problèmes. En effet, l'effluent textile n'est pas l'environnement adéquat pour la croissance et la conservation de la biomasse fongique, il est nécessaire de concentrer les colorants en réduisant la quantité d'eau (Nigam et al. 1996). La dégradation des colorants synthétique par des champignons requiert une acidification des eaux usées qui est généralement très alcaline. Outre un montant d'acidification élevé, cela inhibe la croissance des autres microorganismes utiles, tels que les bactéries. D'autre part, autres polluants de l'eau, notamment les aromatiques, peuvent interagir avec la dégradation fongique des colorants. Généralement, les bactéries (aérobies et anaérobies) et les champignons ont des croissances et des

cinétiques de décoloration lentes, ce qui limite leurs performances. Par contre, (**Valli Nachiyar et Suseela Rajakumar 2004**) ont rapporté que la minéralisation des colorants azoïques par les bactéries nécessite la succession de deux étapes : une azoréduction (anaérobie) suivie d'oxydations aérobies des amines aromatiques formées lors de l'étape précédente. Certaines bactéries se limitent cependant à la première étape de la biodégradation ou « azoréduction » donnant naissance à des amines aromatiques qui s'accumulent dans le milieu de culture. Des colorants qui sont parfois non toxiques à l'origine peuvent ainsi devenir toxiques par ce processus : mutagènes, voire cancérogènes (**Rafii et al. 1997**).

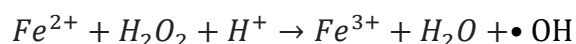
ii)-Traitement chimique

(**Hedi Ben Mansour et al. 2011**) ont dévoilé dans leur revue que les techniques chimiques d'oxydation sont fréquemment utilisées pour le traitement des composés organiques hasardeux présents en faibles concentrations, en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants récalcitrant aux méthodes de biodégradation et enfin en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. On distingue deux types d'oxydation : l'oxydation classique et l'oxydation avancée.

Le procédé d'oxydation classique compte sur l'ajout d'un agent oxydant dans l'eau à traiter. Parmi les oxydants les plus utilisés, on trouve le chlore, le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'oxygène (O_2) et l'ozone (O_3). Il s'est avéré que ce procédé est parfois insuffisant pour éliminer certains colorants persistants. En outre l'utilisation des agents comme le chlore peut engendrer la formation des sous-produits cancérogène pour l'homme.

Le procédé d'oxydation avancée est fondé sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive $\bullet OH$ (oxydant très fort : $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à $25^\circ C$) capable d'oxyder des contaminants organiques qui sont résistants. Les principaux procédés de production du radical hydroxyle sont :

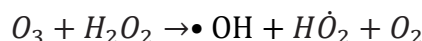
-Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : Fenton avait décrit à la fin du XIXe siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (**Fenton 1894**). (**Wang et al. 2005**) ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} : appelée « réactif de Fenton », était un oxydant efficace pour une grande variété de contenus organiques. Le rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ et le rapport $[Fe^{2+}]/[\text{colorant}]$ représentent aussi un rôle important sur la vitesse de décoloration et sur le taux de dégradation (**Kuo 1992**). Ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur qui demande généralement un apport constant en réactifs et qui nécessite de ce fait à ravitailler en persistant le milieu en eau oxygénée coûteuse.



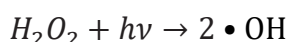
-L'ozonation (O_3) : L'ozone, puissant oxydant qui se décompose rapidement en dioxygène et en oxygène atomique, doit forcément être produit « in situ » grâce à l'émission d'une charge électrique sous haute tension dans un courant d'air sec. Bien que le pouvoir oxydant de l'ozone soit élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile (**Hedi Ben Mansour et al. 2011**). Les principaux désavantages sont l'énergie électrique consommée, la maintenance et la production de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques (**Alvares et al. 2001**). en plus, ce processus

est limité par la très faible solubilité d'O₃ dans l'eau (Hedi Ben Mansour et al. 2011) et son transfert de matière est un facteur déterminant.

-Peroxonation (O₃/H₂O₂) : Les radicaux hydroxyles, principaux intermédiaires oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène. Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation simple, ce système est influencé par les mêmes contraintes que l'ozonation (Hernandez et al. 2002).



-Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV-H₂O₂) : ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène par des rayons UV (longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm) afin de générer deux radicaux hydroxyles :



(Shu et Huang 1995) ont étudié la dégradation des colorants azoïques par la combinaison des rayonnements UV avec H₂O₂. Ils ont atteint une élimination de 90% de ce colorant après seulement 20 min de traitement. La photolyse de H₂O₂ est plus avantageuse que l'ozonation et la peroxonation et son application est moins complexe, mais son efficacité est très faible. De plus, ce réactif est très instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est **énergiquement** exothermique.

-Photocatalyse du peroxyde d'hydrogène (TiO₂/UV/H₂O₂) : Plusieurs facteurs sont à l'origine de l'étendue utilisation du TiO₂ comme photo-catalyseur tels que son faible coût et son stabilité aussi bien en milieu acide qu'en milieu basique (figure 1). En outre, ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte. (Zhang et al. 2004) ont utilisé cette méthode pour l'élimination du BM avec un rendement de 98% après seulement 10 s de traitement. La décoloration est gouvernée par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène. Selon (Wang et al. 2005), le principal inconvénient est l'insuffisance d'information sur les produits de dégradation générés, qui peuvent être plus toxiques que les colorants de départ.

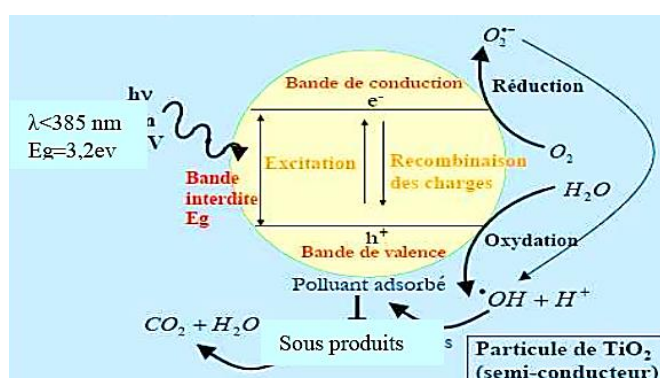


Figure 1 principe de la photo-catalyse (Ameta et al. 1999).

iii) Traitement physique

Concernant les **techniques membranaires**, pilotée par pression hydraulique, quatre types de membranes sont utilisés pour l'élimination des colorants de synthèse : la microfiltration, la nanofiltration, l'osmose inverse et l'ultrafiltration (Hedi Ben Mansour et al. 2011).

Dans leur article, (**Robinson et al. 2001**) décrivent cette méthode : le flux d'eau traverse une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. (**Taylor J.S et E.P. Jacobs 1996**) ont montré que parmi les quatre modèles de systèmes, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus accommodés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques. Selon (**Calabro et al. 1990**) L'osmose inverse reste la plus utilisée en termes d'efficacité pour retenir substances colorées. La nanofiltration s'applique au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un tamis moléculaire tandis que la microfiltration préserve les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à ce que (**Van Der Bruggen et al. 2003**) appellent « membrane écran ». L'ultrafiltration est généralement utilisée pour purifier les eaux souterraines. Elle a une grande efficacité en combinaison avec la méthode de coagulation/floculation. Dans le même article (**Van Der Bruggen et al. 2003**) affirment que ces procédés nécessitent des investissements importants et que le retraitement des concentrés coûte jusqu'à six fois plus cher que l'effluent d'origine. (**Robinson et al. 2001**) avaient revu plus d'inconvénients : problèmes d'élimination des résidus concentré, le coût d'investissement élevé, la possibilité de colmatage et le remplacement de la membrane.

Plusieurs travaux se sont intéressés à l'utilisation de la *Méthode physico-chimique de coagulation - floculation* pour réduire le pourcentage des colorants dans les eaux usées. Des agents induisant la coagulation/floculation (cations trivalents, tels Fe^{3+} ou Al^{3+}) sont ajoutés aux eaux usées de teinture où les particules de colorant s'agglutinent. Les grumeaux ou bien les flocons peuvent ensuite être éliminés par filtration ou décantation. (**Hao, Kim, et Chiang 2000**) et (**Robinson et al. 2001**) ont démontré dans leurs travaux que les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus fiables pour traiter les effluents textiles contenant des colorants et des pigments soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques. D'autre part, (**Katheresan et al. 2018**) avaient revu que la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants strictement solubles dans l'eau. Enfin, d'immenses quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation débris la seule issue mais demande des financements supplémentaires pour les régénérer.

Annexe 3 : Les grands type d'adsorbants

Les charbons actifs

Les charbons actifs comprennent des micro-cristallites élémentaires empilées selon une orientation aléatoire et sont fabriqués par décomposition thermique de divers matériaux carbonés suivie d'un processus d'activation. Les matières premières comprennent les bois durs et tendres, les coques de riz, les résidus de raffinerie, la tourbe, la lignine, les charbons, les goudrons de houille, les brais, le noir de carbone et les coquilles de noix, comme la noix de coco.

On distingue deux principales méthodes d'élaboration des charbons : le procédé chimique et le procédé physique (**Thomas et Crittenden 1998**). Ils ont pour objectif de produire des charbons actifs possédant une grande surface et un volume poreux élevés. C'est le type d'activation qui distingue ces deux modes d'élaboration des charbons actif (**Rodríguez-Reinoso et al. 1995**).

L'activation physique nécessite deux chauffages en présence de gaz inerte et un gaz oxydant. Dans le cas d'une activation chimique, on imprègne le précurseur avec un agent chimique (chlorure de zinc ou de l'acide phosphorique par exemple) (**Keller II, G. E. et al. 1987**), puis on effectue un chauffage pendant quelques heures en présence d'un gaz inerte. Cependant, depuis les années 2000, un troisième mode de préparation, plus rapide, a été proposé : le chauffage par micro-ondes (**Valérie Jeanne-Rose et al. 2017**).

Les nano-pores constituent la part la plus importante, soit 95 % de la surface interne des charbons actif. La surface poreuse est de l'ordre de 2 000 à 2 500 m² g⁻¹ et le volume poreux supérieur à 0,2 cm³ g⁻¹. Ceci lui permet ainsi de fixer environ 150 fois son propre poids en contaminants à sa surface et, encore plus, il peut les neutraliser (**Ferreira et Melo 2021; Rouquerol et al. 2012**).

La première utilisation du charbon poreux comme adsorbant a été décrite pour la première fois en 1550 sur papyrus égyptien puis par Hippocrate, principalement à des fins médicales. Mais ce n'est que plus tard qu'apparaissent les précurseurs des matériaux carbonés adsorbants. Ainsi, au 18^{ème} siècle, ces derniers, obtenus à partir de bois et d'os, sont utilisés pour purifier des liquides par filtration. Lowitz a été le premier, en 1785, a utilisé le charbon pour la décoloration des solutions d'acide tartrique (**Bhatnagar et al. 2013**).

D'autres références confirment que La première utilisation du charbon actif (os calcinés) dans le secteur industriel a eu lieu en Angleterre, en 1794, comme agent de décoloration dans l'industrie sucrière (**Ferreira et Melo 2021**). Cet événement a marqué l'initiation des études sur le charbon actif dans les phases liquides. La première application à grande échelle sur les phases gazeuses a eu lieu au milieu du XIX^e siècle (1854) ; le maire de Londres a ordonné la mise en place de filtres à charbon dans tous les systèmes de ventilation des égouts pour éliminer les odeurs désagréables. En 1872, des masques à gaz équipés de filtres à charbon étaient utilisés dans les industries chimiques pour empêcher l'inhalation de vapeurs de mercure (**Bandosz 2006**).

Au début du 20^{ème} siècle les méthodes de fabrication s'améliorent et des processus sont mis au point pour augmenter les performances des charbons. Le mérite du développement commercial du charbon actif revient au chimiste suédois von Ostreijko qui a obtenu deux brevets, en 1900 et

1901, couvrant les concepts de base de l'activation chimique et thermique du carbone, avec des chlorures métalliques et avec du dioxyde de carbone et de la vapeur, respectivement (**Xia et Shi 2016**).

Le processus d'activation chimique de la sciure de bois avec du chlorure de zinc a été réalisé pour la première fois dans une usine autrichienne d'Aussing en 1914 à l'échelle industrielle, ainsi que dans l'usine de teinture de Bayer en 1915 (**Dąbrowski 2001**). Plus tard, (**Lillo-Ródenas et al. 2005**) ont montré que l'augmentation des quantités de fonctions oxygénées sur la surface de charbons actifs entraînait une diminution des capacités d'adsorption en benzène et toluène. De plus, ces auteurs ont précisé que la présence des fonctions de surface à l'entrée des pores pouvait empêcher l'accès à la porosité interne pour l'adsorbat. A l'inverse, Chiang et coll. ont augmenté l'acidité de la surface par traitements chimiques, ce qui s'est traduit par une augmentation de la polarité du charbon actif et donc par une augmentation de l'adsorption de composés polaires comme l'acétone ou l'acétonitrile (**Chiang, Chiang, et Huang 2001**).

(**Cagnon et al. 2009**) ont étudié l'importance de la lignine, cellulose et hémicellulose sur les propriétés poreuses des charbons en fonction notamment des précurseurs utilisés (coque de noix de coco, pulpe de pomme, pulpe et noyaux de prunes, noyaux d'olives, bois tendre). (**Mohan, Pittman, et Steele 2006**) ont publié une revue qui fait un examen critique de la pyrolyse du bois et de la biomasse.

Quelques études importantes, notamment celles de (Mackay et Roberts 1982), ont été réalisées afin d'établir le lien entre la composition botanique du précurseur et le rendement. Ces auteurs ont cité la relation de Brunner (datant de 1977), donnant le rendement de carbonisation (équation : $\text{rendement} = 2,4 \ln \psi + T$), calculé à partir de la vitesse de chauffage (ψ °C/min) et la température T (de 25,3 à 710 °C).

Notre équipe de laboratoire LGPC « sous la direction de Pr. M. Boutahala » a examiné le pouvoir d'élimination de ce dernier en prouvant son efficacité dans l'élimination de différentes molécules polluantes comme le bleu de méthylène (**Benhouria et al. 2015**) et les bisphénol et les trichlorophénol (**Djebri et al. 2017; Noufel et al. 2020; Zaghouane-Boudiaf et Boutahala 2011**).

C'est un adsorbant remarquable et unique, mais l'inconvénient qui lui est associé est le coût élevé de sa préparation, de sa régénération ; Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde (**Mohammed Amin Chemrak 2018**). Un autre problème se pose cependant lors de la récupération des solvants quand des cétones sont présentes. On sait que l'auto-échauffement avec ces composés provoque des incendies dans les lits d'adsorption (**P. Le Cloirec et Giraudet 2012**). De plus, le charbon actif présente un inconvénient majeur lié à sa structure désordonnée des pores qui conduit à une cinétique d'adsorption lente et à une faible capacité d'adsorption pour les grosses molécules (**Hethnawi et al. 2017**).

Argiles/zéolithes et leurs composites

Les argiles et les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés à structure en couches mais de structure cristalline différente (**Babel 2003**). Le mécanisme d'adsorption des argiles et des zéolithes est qu'elles contiennent des ions échangeables à la surface, qui peuvent absorber des cations et/ou des anions par échange d'ions et/ou adsorption (**Rafatullah et al. 2010**). De plus, ils sont bon

marché, abondants dans la nature, peu toxiques et ont une surface élevée. Il existe quatre grands groupes d'argiles : la kaolinite, l'illite, la montmorillonite-smectite et la chlorite.

Ces dernières années, l'excellente capacité d'adsorption des argiles et de leurs composites pour éliminer les colorants a été prouvée par de nombreux chercheurs ;

(**Moscofian et al. 2012**) : Les études de sorption ont montré que les phyllosilicates de Magnésium présentaient des capacités de sorption considérable de 1343, 1286 et 344 mg g⁻¹ pour les colorants Jaune GR, Bleu RN et Rouge RB, respectivement. (**Li et al. 2015**) ont proposé une nouvelle méthode pour transformer le kaolin en silice méso-poreuse grâce à des stratégies simples qui améliorent efficacement la surface spécifique et la capacité d'adsorption (652,9 mg /g pour le bleu de méthylène).

Des composites inorganiques/inorganiques magnétiques MnFe₂O₄/bentonite ont été synthétisés par (**Hashemian Saeedeh 2010**) pour surmonter la forte dispersion de la bentonite en solution aqueuse. (**Wang, Wang, et Chen 2019**) ont développé un nouveau composite organique/inorganique vert. Ils ont utilisé de la **cellulose** de bois pour modifier la montmorillonite afin de surmonter la forte dispersion de la montmorillonite. De plus, la capacité d'adsorption du bleu de méthylène de ce nouveau matériau a été grandement améliorée par rapport à la montmorillonite seule.

En général, les zéolites sont des aluminosilicates cristallins hautement poreux naturels. La capacité d'adsorption des zéolites pour colorants est principalement due à leur capacité d'échange d'ions, qui est la même que celle de l'argile (**Crini 2006**). Outre leur capacité d'échange d'ions élevée, les matériaux zéolithiques ont également des surfaces spécifiques relativement élevées et des prix bon marché. Par conséquent, les zéolites ont été largement utilisées comme adsorbants pour le traitement des eaux usées de teinture (**Wang et Peng 2010**). Il existe de nombreux types de zéolites naturelles telles que la clinoptilolite, la mordénite, la chabazite, l'analcime et la laumontite. Bien que les argiles et les zéolites naturelles possèdent de nombreuses propriétés physiques et chimiques essentielles, elles présentent certaines limites. Les performances d'adsorption des anions et des matières organiques par ces matériaux ne sont pas satisfaisantes. Les argiles possèdent une charge naturelle négative qui limite les capacités d'adsorption des colorants acides (Errais et al. 2011). En plus, la faible teneur en carbone organique et les surfaces hydrophiles des argiles ont limité l'efficacité de l'adsorption des colorants organiques non ioniques dans l'eau. De plus, il est difficile de recycler et de réutiliser les particules d'argile usagées provenant d'une solution aqueuse en raison de leur forte dispersion (**Xu et al. 2012**).

Alumine activée et composites à base d'aluminium

L'alumine activée est une sorte d'oxyde d'aluminium semi-cristallin (**Rabia et al. 2018**) avec une surface spécifique nettement supérieure à 200 m².g⁻¹. Il a un rapport surface/poids (surface spécifique) élevé en raison de sa porosité élevée (**Alhassan et al. 2021**). Son caractère amphotère lui permet de se comporter comme un acide en milieu basique et comme une base en milieu acide. En raison de sa haute affinité, il s'agit principalement d'un dessicant préférable pour l'élimination de l'humidité de l'air ainsi qu'un catalyseur dans les opérations de gaz naturel et de raffinage. Il existe deux méthodes courantes pour activer Al₂O₃ : le traitement thermique autrement appelé activation physique et le traitement chimique à l'acide en laboratoire. (**Chua et al. 2009**) et (**Cui, Wu, et Ju 2015**) ont découvert que l'alumine activée avait une superficie allant de 500 à 2 000 m²

g^{-1} , ce qui augmentait considérablement le taux d'adsorption. En outre, l'activation influence le transport de l'adsorbat du fluide en vrac vers l'interface fluide-solide en raison de l'amélioration des mésopores et des macropores (Cui et al. 2015).

De nombreuses recherches ont porté sur les méthodes de régénération de l'alumine car la régénération est moins chère que le remplacement (Karakassides et al. 2003). De plus, la régénération et la réutilisation de l'alumine constituent également un moyen pratique de réduire la pollution secondaire et de conserver les ressources naturelles (Ksapabutr et al. 2004). (Rabia et al. 2018), ont examiné que l'alumine activée se comporte à peu près comme le charbon actif, qui est un adsorbant familier. En fait certains de ces solides, présentent un réel intérêt pour l'élimination de l'arsenic, du fluor, des phosphates et des séléniums de l'eau. Mais la réalité que dans l'état actuel de leur développement, ils ne peuvent être compétitifs vis-à-vis du charbon actif pour l'adsorption des Matières Organiques de l'eau. Il est important de noter aussi que certains chercheurs comme (Babel 2003; Bhusari, Bansiwala, et Rayalu 2019; Gupta, DC et Tiwari, UC 1985) ont trouvé que la capacité d'adsorption de l'alumine est considérablement réduite en présence d'anions CN^- . Cela peut s'expliquer par le fait que le cyanure a une forte influence anionique sur les caractéristiques de sorption de l'alumine. Par conséquent, les anions CN^- sont adsorbés de manière compétitive avec d'autres polluants comme le Cr^{+3} en couvrant les sites de surface de l'alumine.

Les gels de silice

Cet adsorbant amorphe est une forme polymérique partiellement déshydratée de l'acide silicique colloïdal de formule chimique $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Il est composé de particules sphériques d'une taille comprise entre 2 et 20 nm qui forment des agrégats pour constituer l'adsorbant avec des tailles de pore comprises entre 6 et 25 nm environ. Le gel de silice est fabriqué en mélangeant une solution de silicate de sodium avec l'acide sulfurique ou hydrochloridrique. La réaction donne lieu à des particules de SiO_2 hydraté ou hydrosol lequel se polymérise en *silica gel*. Le gel résultant est lavé, séché et activé. En fonction de la concentration de silice, le produit résultant possède des propriétés différentes. La surface contient principalement des groupes SiOH et SiOSi et a des propriétés hydrophiles. La masse interne contient des groupes siloxane internes (Si-O-Si) en vrac. La surface spécifique est comprise entre 100 et 850 m^2/g (Yang 2003).

Les gels de silice sont considérés les dessiccants les plus largement utilisés en raison de leur grande capacité d'adsorption d'eau (~40 % en poids) et de sa facilité de régénération (~150 °C, contre 350°C pour la régénération de zéolite) (Yang 2003). Il peut être utilisé aussi pour l'adsorption des molécules d'alcools, des phénols, des amines, etc... par des mécanismes de liaison hydrogène. D'autres applications comprennent la séparation des composés aromatiques et des paraffines et la séparation chromatographique de molécules organiques (Thomas et Crittenden 1998).

Pour rendre le gel de silice mieux adsorbant pour le traitement des eaux usées, il est nécessaire de modifier la surface avec des groupes hautement actifs, ce qui augmente l'efficacité de l'adsorption.

En effet L'atome d'hydrogène actif des groupements silanol du gel de silice a la capacité de réagir avec des agents contenant des fonctions organosilyles, pour conférer un certain caractère organique au support inorganique précurseur (**Dey et Airoidi 2008**). La fixation directe de molécules organiques sur des surfaces inorganiques est difficile en raison de la relative inertie des surfaces de silice. Par conséquent, les agents d'extraction organiques peuvent être fixés à une surface inorganique par des procédures de modification de surface (**Jal 2004**). Les matériaux à empreinte moléculaire à base de gel de silice (silices à empreinte moléculaire, MIS) sont bien documentés dans un rapport récemment publié (**Guardia et al. 2008**). Des matériaux d'oxyde à base de silice, des tétralkoxysilanes et des silices organiquement modifiées ont été imprimés pour produire des matériaux ayant diverses applications dans les domaines du développement de capteurs, de catalyseurs et de nouveaux matériaux adsorbants (**Dufaud et Bonneviot 2007; Kunitake et Lee 2004; Olwill et al. 2004**).

Du gel de silice fonctionnalisé à la triméthoxysilylpropylamine a également été utilisé pour l'adsorption du pesticide DIURON (3-(3, 4-Dichlorophényl)-1,1-diméthylurée) (**Prado et Airoidi 2001**). L'utilisation de gel de silice modifié par un tensioactif cationique a également été étudiée pour la décontamination de l'acide 2, 4-dichlorophénoxy acétique []. Les déchets de gel de silice ont également été étudiés pour la décontamination des tensioactifs cationiques (CTAB) des eaux usées textiles (**Suman Koner et al. 2012**).

MOF's (Metal Organic Frameworks)

Les MOF's sont des matériaux hybrides nanoporeux et cristallins composés par des oxydes ou agrégats métalliques connectés par des ligands organiques. Le grand nombre de combinaisons possibles ions ou agrégats métalliques – composés organiques induit une grande variété de structures possibles (**Andrew Wiersum 2012**). Aujourd'hui et d'après la *Cambridge Structure Database* (CSD), 7% des structures enregistrées dans la base correspondent aux MOF's, ce qui correspond environ à 70.000 structures (**Moghadam et al. 2017**). Le tableau ci-dessous regroupe les principaux métaux et ligands organiques utilisés dans les structures des MOF's :

Tableau 1: Métaux et ligands organiques les plus communs utilisés dans les MOF's .

Métaux	Ligands organiques *
Bi-valents : Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺ , etc	Groupes carboxyles (COOH)
Tri-Valents : Al ³⁺ , Cr ³⁺ , etc	Groupes amine (NH ₂)
Tetra-valents : Ti ⁴⁺ , V ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , etc	Groupes phosphonates
*Molécules organiques aromatiques di-, tri- ou tetra-dentées.	

Le principal avantage des MOF's par rapport à des adsorbants plus classiques comme les zéolithes et les charbons actifs est la possibilité d'adapter leur structure pour des applications spécifiques grâce à la synthèse modulaire (**Yaghi et al. 2003**). L'énorme variété de composés inorganiques et organiques donne lieu à des structures avec des tailles de pore, des surfaces spécifiques et des volumes poreux très variables. Il faut remarquer que la surface spécifique et le volume poreux sont généralement plus élevés que dans le cas des zéolithes (jusqu'à 6000 m²/g et 2 cm³/g respectivement). En terme de taille de pore, des MOF's mésoporeux sont aussi synthétisés (**Belmabkhout, Guillermin, et Eddaoudi 2016**). La plupart des MOF's qui possèdent des propriétés

intéressantes d'un point de vue de la stabilité contiennent des ligands avec des groupes amines, carboxyles ou phosponates.

Les MOF's composés des groupes carboxyles sont plus robustes d'un point de vue thermique, puisque les liaisons M-OC sont plus stables que les liaisons M-N. Cependant des MOF's thermiquement stables possédant des groupes amine ou phosphate existent aussi. En ce qui concerne la partie métallique, les MOF's les plus stables contiennent généralement des métaux de transition. La synthèse de MOF's contenant des métaux alcalins est très limitée, du fait de leur faible stabilité (Zhu et al. 2017).

L'inconvénient de ces matériaux est qu'ils nécessitent des précurseurs plus ou moins coûteux. De plus, ils consomment de grandes quantités de solvant lors de la synthèse, notamment dans la phase de purification et de lavage, nécessaire pour atteindre un rendement optimal (supérieur à 95 %) (Nouar et al. 2021). Pour une adsorption efficace, un choix d'un adsorbant, plutôt qu'un autre, dépend de beaucoup de critères, en résumé les plus importants dans le schéma suivant :

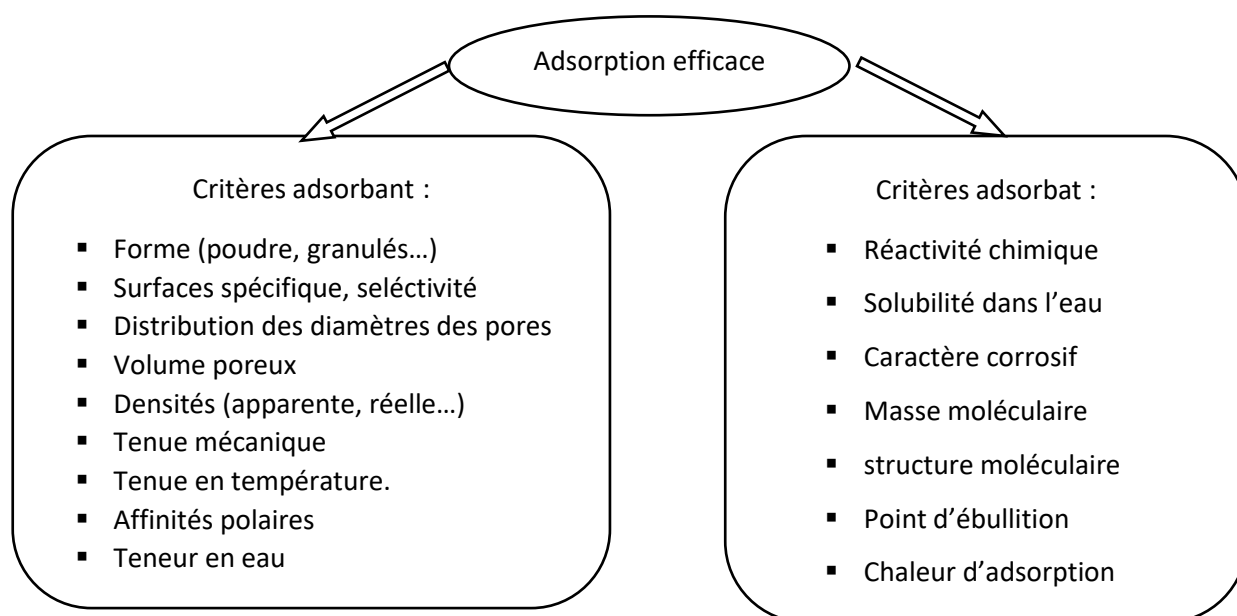


Figure 2: Critères physico-chimiques pour choisir un tel adsorbant pour tel adsorbat

Annexe 4 : Une recherche bibliographique sur les différentes méthodes de prétraitement de cellulose.

Désintégration mécanique

La pâte de cellulose peut être désintégrée en petits morceaux à l'aide de procédés mécaniques. Cependant, ce processus aboutit à la formation de fragments de fibres plutôt que de fibres élémentaires entièrement laminées. Par conséquent, les NFCs obtenues présente un degré de polymérisation, une cristallinité et un rapport d'aspect très faibles. Afin de dé-laminer plutôt que de couper les nanofibres, l'énergie appliquée doit être suffisante pour rompre les liaisons hydrogène inter fibrillaires. Les méthodes les plus efficaces pour la 'stratification' de la paroi cellulaire des fibroblastes et l'isolement NFC sont l'homogénéisation et le broyage. Ces technologies conviennent également à la production des NFCs à plus grande échelle et sont donc utilisées aujourd'hui dans la production industrielle des NFC (**Nechyporchuk, Belgacem, et Bras 2016**).

L'homogénéisation à haute pression peut être réalisée par deux types d'équipements ; les homogénéisateurs ou les microfluidiseurs (Figure 1). Au cours du processus d'homogénéisation, les suspensions de fibres cellulosiques sont poussées à haute pression à travers un petit espace présent entre une valve d'homogénéisation et un anneau d'impact. Ce processus soumet les fibres à des forces d'impact et de cisaillement telles qu'elles assurent la défibrillation de la cellulose. (**Zimmermann, Pöhler, et Geiger 2004**) ont utilisé un microfluidiseur comme alternative à l'homogénéisateur (Figure 1). Le principe de cette technique consiste à faire passer la suspension de cellulose à travers d'un canal étroit avec une géométrie spécifique, par exemple, en forme de Y (**Zimmermann, Pöhler, et Geiger 2004**) ou Z (**Jasmania, L 2018**). Les impacts de la suspension contre les parois du canal ainsi que les forces de cisaillement provoquées par la pression élevée, permettent d'engendrer la défibrillation de la cellulose. Par conséquent, des NFC avec un diamètre entre 20 et 100 nm et plusieurs dizaines de micromètres de longueur ont été obtenues, les nanofibres sont individualisées (**Herrick et al. 1983; Turbak et al. 1983**). Les microfluidiseurs ont aussi été très utilisés pour l'individualisation des nanofibres de cellulose à partir de la pâte de cellulose sans traitement préalable (à partir de fibres brutes) (**Dufresne 2006; Taipale et al. 2010; Wang et Sain 2007**) et à partir de cellulose ayant subi un traitement chimique (**Besbes, Alila, et Boufi 2011; Liimatainen et al. 2012**) ou enzymatique (**Henriksson et al. 2007; Pääkkö et al. 2007; Siqueira et al. 2010**).

Une autre technique largement utilisée pour la production de NFC est le broyage (**Spence et al. 2011**). (**Taniguchi et Okamura 1998**) ont décrit la production de NFC en faisant passer des suspensions de fibres naturelles provenant de sources différentes à travers d'une broyeuse. Le diamètre des NFC obtenues varie dans la gamme de 20 à 90 nm. Dans ce procédé, la pâte de cellulose est passée entre un disque statique et un disque rotatif (Figure 1).

D'autres méthodes moins conventionnelles ont été développées afin d'essayer d'améliorer la production des NFC. L'extrusion, le raffinage ou l'ultra sonication en sont des exemples. Cependant nous n'allons pas rentrer dans le détail dans ce travail. Comme l'en avait éclairci dans l'introduction de cette partie, la production de NFC en utilisant une désintégration mécanique seule nécessite d'une forte consommation d'énergie ce qui implique un coût de production et un coût

environnemental très élevés (Tejado et al. 2012). C'est ce qui a conduit, au cours des années, à la recherche intensive de méthodes de délaminage des fibres moins couteuses et moins énergivores. Dans ce contexte, des solutions impliquant divers prétraitements des fibres cellulosiques ont été proposées : les prétraitements chimiques et les prétraitements enzymatiques.

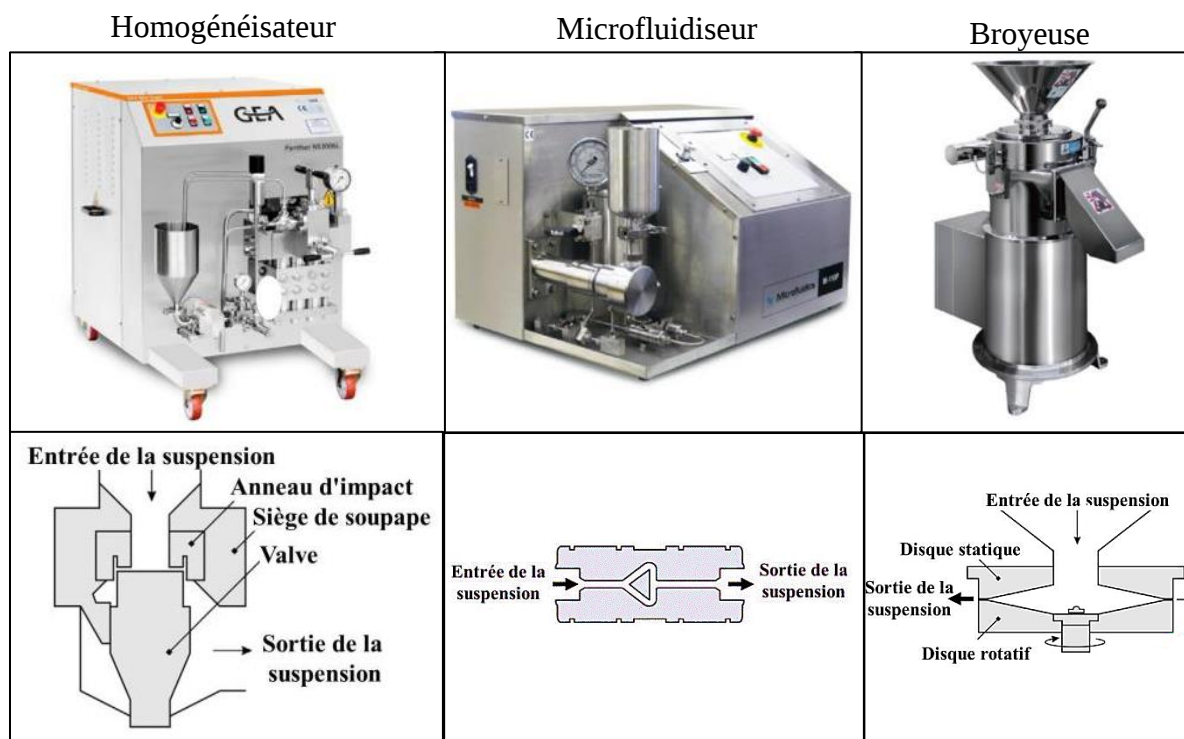


Figure 3 : Processus mécaniques conventionnels pour la production de NFC.

Processus de prétraitement avant l'extraction de la nanocellulose

Dans le processus de délaminage des fibres cellulosiques, le colmatage fréquent des systèmes d'homogénéisation ou de microfluidisation, en plus d'une consommation d'énergie élevée, souligne en outre la nécessité de prétraitements chimiques ou enzymatiques. Le traitement de pré-extraction effectué sur les matières premières lignocellulosiques perturbe la structure récalcitrante de la biomasse. Concernant l'isolement de la nanocellulose, le prétraitement permet une plus grande accessibilité à la nanocellulose en augmentant la surface et la porosité. Il modifie également la structure de la lignine facilitant son élimination et dépolymérise partiellement l'hémicellulose. Cependant, ce processus doit être soigneusement optimisé car il conduit souvent à une réduction substantielle de la cristallinité et du degré de polymérisation de la cellulose ((Loow et al. 2015)). La cellulose brute coexiste avec l'hémicellulose et la lignine, en plus une proportion importante de composants supplémentaires tels que des esters, des cires et d'autres matériaux. Il a été constaté que la nature amorphe de la lignine et de l'hémicellulose réduit négativement les caractéristiques cristallines des microfibrilles de cellulose isolées affectant ainsi leurs propriétés mécaniques. Ainsi, l'élimination de ces matériaux consolidant est impérative pour obtenir de la cellulose sous sa forme pure présentant des qualités supérieures. Des méthodes de prétraitement chimique et/ou enzymatique rentables ont été largement utilisées pour éliminer la plupart de ces composants non cellulosiques des fibres naturelles. Les conditions de traitement pour chacun de ces traitements peuvent différer selon la source de cellulose. Les prétraitements des fibres naturelles lignocellulosiques permettent de solubiliser partiellement les liants qui incrustent les

microfibrilles. Les méthodes de prétraitement jouent un rôle déterminant dans le relâchement de la paroi cellulaire en modifiant les forces de cohésion interfibrillaires pour faciliter la fibrillation.

Un fait intéressant concernant la présence d'hémicellulose et de pectine résiduelles à la surface des microfibrilles faciliterait la désintégration mécanique de la paroi cellulaire. La présence de composants non cellulotiques est également responsable de l'obtention de dispersions aqueuses stables (**Dinand et al. 1996**). Au contraire, les hémicelluloses sont non cristallines et sujettes à la dégradation thermique. L'isolement de la nanocellulose avec une couverture superficielle minimale d'hémicellulose est donc souhaité (Karimi et al. 2014; Y. Li et al. 2014).

En plus de tout ce qui précède, il convient de mentionner que Shinichiro Iwamoto a indiqué dans son article de recherche que l'utilisation de matériaux sources jamais séchés facilite la séparation des microfibrilles de cellulose en NFC plus minces.

Les prétraitements chimiques

Une autre voie plus prometteuse pour la préparation de suspensions de NFC repose sur des traitements chimiques impliquant l'introduction d'espèces chimiques chargées à la surface des microfibrilles. L'introduction de groupes chargés sur les fibres cellulotiques facilite le délaminage des nanofibres grâce à la répulsion électrostatique entre les NFC. (**Bäckström et al. 2012**).

Une des procédures utilisée pour l'obtention de NFC est celle décrite par (**Karabulut et al. 2012**), qui comporte une étape de carboxyméthylation suivie d'une homogénéisation. La carboxyméthylation consiste en un greffage de groupements carboxyméthyle sur les groupes hydroxyle (CH_2COOH). Cette méthode produit une matière fortement chargée qui rend la défibrillation beaucoup plus facile. Par cette méthode, il est possible de produire une suspension de NFC très uniforme. La carboxyméthylation suivie d'une homogénéisation, d'un traitement aux ultrasons et d'une centrifugation a donné lieu à une dispersion limpide de NFC avec des nanofibres qui sont effectivement séparées les unes des autres. Les NFC obtenues par cette méthode ont une section transversale comprise entre 5 et 15 nm et une longueur qui peut être supérieure à 1 μm (**Karabulut et al. 2012**).

Actuellement, le prétraitement le plus couramment utilisé est l'oxydation médiée par TEMPO. En effet, les TOCNs, ou nanofibres de cellulose TEMPO-oxydées, représentent toute une catégorie de nanocellulose digne de considération, en plus des CNC et des MFC.

L'oxydation médiatisée par TEMPO est la méthode la plus prometteuse pour effectuer la modification de surface de la cellulose native, dans laquelle des groupes fonctionnels carboxylate et aldéhyde peuvent être introduits dans la cellulose native solide dans des conditions aqueuses et douces (Saito, Nishiyama, et al. 2006; Saito, Okita, et al. 2006).

De plus, comparé à la consommation d'énergie des cycles répétés d'un homogénéisateur haute pression (700-1 400 MJ/kg), le prétraitement par oxydation médié par TEMPO réduit considérablement la consommation à des valeurs inférieures à 7 MJ/kg (**A. Isogai et al. 2011; T. Isogai et al. 2011**).

Le principe de base de cette forme de prétraitement consiste en l'oxydation des fibres de cellulose via l'ajout de NaClO à des suspensions aqueuses de cellulose en présence de quantités catalytiques de 2,2,6,6 tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) et de NaBr. à pH 10-11 à température ambiante. Les groupes hydroxyle primaires en C6 de la cellulose sont ainsi convertis sélectivement en groupes carboxylate via les groupes aldéhyde en C6, et seuls NaClO et NaOH sont consommés (Saito et Isogai 2006). En conséquence, les nanofibrilles contenues dans les fibres se séparent mieux les unes des autres en raison des forces répulsives entre les carboxylates ionisés, qui submergent les liaisons hydrogène qui les maintiennent ensemble (Eichhorn et al. 2010). Plus on ajoute de NaClO, plus de groupes carboxylates se forment à la surface du MFC. En conséquence, le temps d'oxydation augmente également (Saito et al. 2007). Avec une augmentation de l'ajout de NaClO de 3,8 à 5,0 mmol/g, la teneur en carboxylate a augmenté de seulement 0,2 à 0,3 mmol/g, tandis que le temps d'oxydation a augmenté de 40 à 45 minutes à 115 à 130 minutes.

(Saito, Nishiyama, et al. 2006; Saito, Okita, et al. 2006) ont appliqué ce traitement à de nombreuses sources diverses : pâte de bois, linters de coton, tunicier, cellulose bactérienne, ramie et même holocellulose d'épinette.

Un autre système d'oxydation médiatisé par TEMPO a été rapporté par (Hirota et al. 2009; A. Isogai, Saito, et Fukuzumi 2011; T. Isogai, Saito, et Isogai 2011; Saito et al. 2009). Ce système repose sur le même principe que le premier, sauf qu'il se déroule à pH 7, NaClO remplace NaBr, et l'oxydant primaire est NaClO₂ au lieu de NaClO. Les détails des différences entre ces deux processus sont été résumés dans un article original récent de (A. Isogai, Saito, et Fukuzumi 2011).

Le système TEMPO/NaBr/NaClO à pH 10 et à température ambiante oxyde les hydroxyles primaires en C6 de la cellulose en 2 h, mais de petites quantités de groupes aldéhyde (<0,08 mmol/g) sont présentes dans la cellulose oxydée. En revanche, la cellulose oxydée avec un poids moléculaire plus élevé et sans groupes aldéhyde est obtenue par le système TEMPO/NaClO/NaClO₂ à pH 5–7. La teneur en carboxylate est cependant inférieure à 0,8 mmol/g, et le temps de réaction optimal et la température requise sont plus élevés.

Récemment, (T. Isogai, Saito, et Isogai 2011) ont développé une méthode alternative pour oxyder les hydroxyles primaires en C6 de la cellulose : *TEMPO electro-mediated oxidation*.

Ils ont appliqué deux nouveaux systèmes à la pâte kraft blanchie de résineux : l'oxydation électro-médiatique avec TEMPO à pH 10 et le 4-acétamido-TEMPO à pH 6,8 dans une solution tampon. Il s'agit d'une nouvelle méthode durable de production de MFC comportant des groupes carboxylate et aldéhyde à sa surface, et elle pourrait bien remplacer les deux premiers systèmes, bien que des temps d'oxydation plus longs soient nécessaires. Le rendement est assez élevé (plus de 80%).

Le prétraitement d'oxydation TEMPO est généralement suivi d'un traitement mécanique, qui peut être réalisé à l'aide d'un mixeur culinaire ou d'un système ultra turax. Habituellement, la séparation par centrifugation est utilisée à l'échelle du laboratoire pour éliminer le MFC incomplètement fibrillé. Dans d'autres approches telles que celle (Eichhorn et al. 2010) et de (Johnson et al. 2009), la sonication est utilisée au lieu du mélange afin d'isoler la pulpe oxydée

TEMPO. Ces chercheurs ont observé que le temps de sonication influence le rendement en nanofibrilles. Selon les images TEM, après 20 min de sonication, 97,5 % de la suspension de fibres a été convertie en MFC d'une largeur de 3 à 5 nm, alors qu'après 30 min de sonication, (Q. Li et Renneckar 2009), en utilisant l'AFM, ont mesuré une valeur moyenne d'épaisseur de 1,38 nm et une longueur de 580 nm. Un temps de sonication plus long (4 h) a eu un impact significatif sur les dimensions des nanofibrilles, puisque l'épaisseur a diminué à 0,74 nm et la longueur à 260 nm.

Les prétraitements enzymatiques

L'application d'enzymes dans le traitement des fibres a été principalement orientée vers la dégradation ou la modification des hémicelluloses et de la lignine, tout en conservant la partie cellulosique. L'approche enzymatique dans le secteur de la transformation des fibres repose sur l'idée d'une hydrolyse sélectionnée de certains composants ou d'une hydrolyse limitée de plusieurs composants de la fibre (Sreekumar et al. 2006).

L'utilisation d'enzymes pour le traitement des nanofibres cellulosique a été largement étudiée dans l'industrie papetière depuis que (Bolaski et al. 1962) ont breveté l'emploi de *cellulases* en 1962. Cependant, les prétraitements enzymatiques fragilise la fibre cellulosique au niveau micro-fibrillaire (catalysent l'hydrolyse de la cellulose), facilite la délamination lors du traitement d'homogénéisation postérieur et améliore la défibrillation désintégration des fibres). Les champignons sont les principaux microorganismes qui produisent des *cellulases*, bien que certaines bactéries soient également capables de produire ces enzymes.

(Pääkkö et al. 2007) ont proposé une méthode pour la production de NFC qui consiste à réaliser une hydrolyse enzymatique avec des endoglucanases sur des fibres de cellulose. Concernant cette méthode, des NFC avec des diamètres de quelques nanomètres et un rapport de forme élevé ont été réalisés. (Henriksson et al. 2007) ont proposé un procédé similaire, en appliquant différentes concentrations d'enzyme avant l'étape d'homogénéisation. Après l'hydrolyse enzymatique, une diminution du degré de polymérisation de la cellulose ainsi qu'une augmentation de l'indice de cristallinité ont été généralement observées (Qing et al. 2013).

L'utilisation des prétraitements enzymatiques présente des avantages du point de vue environnemental par rapport aux méthodes mécaniques ou chimiques car les dépenses énergétiques sont réduites tout en limitant l'utilisation de produits toxiques.

Références

Références

- A. El-sayed, Badr, Ibrahim A. Ibrahim, Walied A. A. Mohamed, et Mahmoud A. M. Ahmed. « Synthesis and Characterization of Crystalline Nano TiO₂ and ZnO and their Effects on the Photodegradation of Indigo Carmine Dye. » *International Journal of Advanced Engineering and Nano Technology* 2, n° 12 (2015): H20.
- Aarfane, A., A. Salhi, M. El Krati, S. Tahiri, M. Monkade, E. K. Lhadi, et M. Bensitel. « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants Red195 et Bleu de méthylène en milieu aqueux sur les cendres volantes et les mâchefers (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of Red195 and Methylene blue dyes on fly ash and bottom ash in aqueous medium) ». *Journal of Materials and Environmental Science* 5, n° 6 (2014): 1927-39.
- Abba, Mustapha, Mohammed Abdullahi, Muhamad Hanif Md Nor, Chun Shiong Chong, et Zaharah Ibrahim. « Isolation and Characterisation of Locally Isolated Gluconacetobacter Xylinus BCZM Sp. with Nanocellulose Producing Potentials ». *IET Nanobiotechnology* 12, n° 1 (1 février 2018): 52-56. <https://doi.org/10.1049/iet-nbt.2017.0024>.
- Abukhadra, Mostafa R., Islam Saad, Sarah I. Al Othman, Haifa E. Alfassam, et Ahmed A. Allam. « Insight into the Synergetic, Steric and Energetic Properties of Zeolitization and Cellulose Fiber Functionalization of Diatomite during the Adsorption of Cd(II): Advanced Equilibrium Studies ». *RSC Advances* 13, n° 34 (2023): 23601-18. <https://doi.org/10.1039/D3RA03939K>.
- Acemioglu, B. « Batch Kinetic Study of Sorption of Methylene Blue by Perlite ». *Chemical Engineering Journal* 106, n° 1 (28 janvier 2005): 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2004.10.005>.
- Adegoke, Kayode Adesina, et Olugbenga Solomon Bello. « Dye Sequestration Using Agricultural Wastes as Adsorbents ». *Water Resources and Industry* 12 (décembre 2015): 8-24. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2015.09.002>.
- AH Hemmasi. « Manufacturing Paper Sheets from Olive Wood by Soda, Sulphite and Kraft Pulping ». *World Applied Sciences Journal* 18, n° 4 (2012): 510-13. <https://doi.org/10.5829/idosi.wasj.2012.18.04.830>.
- Ahmad, Muhammad Bilal, Umama Soomro, Muhammad Muqet, et Zubair Ahmed. « Adsorption of Indigo Carmine Dye onto the Surface-Modified Adsorbent Prepared from Municipal Waste and Simulation Using Deep Neural Network ». *Journal of Hazardous Materials* 408 (avril 2021): 124433. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124433>.
- A.J.Groszek. « Advances in characterisation of adsorbents by flow adsorption microcalorimetry ». In *Studies in Surface Science and Catalysis 120A ADSORPTION AND ITS APPLICATIONS IN INDUSTRY AND ENVIRONMENTAL PROTECTION: APPLICATIONS IN INDUSTRY*, Elsevier., 120:143-75, 1999.
- Aksu, Zümriye, et Sevilay Tezer. « Biosorption of Reactive Dyes on the Green Alga Chlorella Vulgaris ». *Process Biochemistry* 40, n° 3-4 (mars 2005): 1347-61. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.06.007>.
- Alahiane, S, S Qourzal, M El Ouardi, M Belmouden, A Assabbane, et Y Ait-Ichou. « Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂) ». *J. Mater. Environ. Sci.* 4, n° 2 (2013): 239-50.
- Al-Asheh, Sameer, et Z. Duvnjak. « Binary Metal Sorption by Pine Bark: Study of Equilibria and Mechanisms ». *Separation Science and Technology* 33, n° 9 (janvier 1998): 1303-29. <https://doi.org/10.1080/01496399808544985>.
- Al-Bastaki, Nader. « Removal of Methyl Orange Dye and Na₂SO₄ Salt from Synthetic Waste Water Using Reverse Osmosis ». *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 43, n° 12 (décembre 2004): 1561-67. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.03.001>.
- Al-Degs, Y, M. A. M. Khraisheh, et M. F. Tutunji. « Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite ». *Water Research* 35, n° 15 (octobre 2001): 3724-28. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00071-9).
- Al-Degs, Yahya Salim, Maha Farooq Tutunju, et Reyad Awwad Shawabkeh. « The Feasibility of Using Diatomite and Mn-Diatomite for Remediation of Pb²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺ from Water ». *Separation Science and Technology* 35, n° 14 (14 janvier 2000): 2299-2310. <https://doi.org/10.1081/SS-100102103>.
- Alejandro Orsikowsky Sánchez. « Propriétés d'adsorption de différents substrats microporeux à la séparation de gaz modélisation, caractérisation et méthodologie de sélection ». Thèse de doctorat en Sciences Exactes et leurs applications (ED211), Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2019. <https://theses.hal.science/tel-02537236/document>.
- Alencar, Wagner S., Elie Acayanka, Eder C. Lima, Betina Royer, Felipe E. De Souza, Jerônimo Lameira, et Cláudio N. Alves. « Application of Mangifera Indica (Mango) Seeds as a Biosorbent for Removal of Victazol Orange 3R Dye from Aqueous Solution and Study of the Biosorption Mechanism ». *Chemical Engineering Journal* 209 (octobre 2012): 577-88. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.053>.
- Al-Fawwaz, Abdullah T., et Mufida Abdullah. « Decolorization of Methylene Blue and Malachite Green by Immobilized Desmodesmus Sp. Isolated from North Jordan ». *International Journal of Environmental Science and Development* 7, n° 2 (2016): 95-99. <https://doi.org/10.7763/IJESD.2016.V7.748>.

- Al-Ghouti, M., M.A.M. Khraisheh, M.N.M. Ahmad, et S. Allen. « Thermodynamic Behaviour and the Effect of Temperature on the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Modified Diatomite: A Kinetic Study ». *Journal of Colloid and Interface Science* 287, n° 1 (juillet 2005): 6-13. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.02.002>.
- Al-Ghouti, M.A., M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, et M.N. Ahmad. « The Removal of Dyes from Textile Wastewater: A Study of the Physical Characteristics and Adsorption Mechanisms of Diatomaceous Earth ». *Journal of Environmental Management* 69, n° 3 (novembre 2003): 229-38. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2003.09.005>.
- Al-Ghouti, Mohammad A., Majeda A.M. Khraisheh, Mohammad N.M. Ahmad, et Stephen Allen. « Adsorption Behaviour of Methylene Blue onto Jordanian Diatomite: A Kinetic Study ». *Journal of Hazardous Materials* 165, n° 1-3 (15 juin 2009): 589-98. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.018>.
- Alhassan, Sikpaam Issaka, Lei Huang, Yingjie He, Lvji Yan, Bichao Wu, et Haiying Wang. « Fluoride Removal from Water Using Alumina and Aluminum-Based Composites: A Comprehensive Review of Progress ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 51, n° 18 (17 septembre 2021): 2051-85. <https://doi.org/10.1080/10643389.2020.1769441>.
- Alvares, A.B. C., C. Diaper, et S. A. Parsons. « Partial Oxidation by Ozone to Remove Recalcitrance from Wastewaters - a Review ». *Environmental Technology* 22, n° 4 (1 avril 2001): 409-27. <https://doi.org/10.1080/09593332208618273>.
- Ameta, Suresh C., Rameshwar Ameta, Jitendra Vardia, Rohit Ameta, et (Ms.) Zehra Ali. « Photocatalysis : A Frontier of Photochemistry », 30 juin 1999. <https://doi.org/10.5281/ZENODO.5851990>.
- Andrew Wiersum. « Developing a strategy to evaluate the potential of new porous materials for the separation of gases by adsorption ». Thèse de doctorat en Sciences des Matériaux, Physique, Chimie et Nanosciences, Ecole Doctorale Physique et Sciences de la Matière (Marseille), 2012. <https://www.theses.fr/2012AIXM4817/document>.
- Anirudhan, T.S., V. Manjusha, et V. Chithra Sekhar. « A New Biodegradable Nano Cellulose-Based Drug Delivery System for pH-Controlled Delivery of Curcumin ». *International Journal of Biological Macromolecules* 183 (juillet 2021): 2044-54. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.010>.
- Anjos, Fernanda, Eunice Vieira, et Antonio Cestari. « Interaction of Indigo Carmine Dye with Chitosan Evaluated by Adsorption and Thermochemical Data ». *Journal of colloid and interface science* 253 (1 octobre 2002): 243-46. <https://doi.org/10.1006/jcis.2002.8537>.
- Antonini, Carlo, Tingting Wu, Tanja Zimmermann, Abderrahmane Kherbeche, Marie-Jean Thoraval, Gustav Nyström, et Thomas Geiger. « Ultra-Porous Nanocellulose Foams: A Facile and Scalable Fabrication Approach ». *Nanomaterials* 9, n° 8 (9 août 2019): 1142. <https://doi.org/10.3390/nano9081142>.
- Anwer, Hassan, Asad Mahmood, Jechan Lee, Ki-Hyun Kim, Jae-Woo Park, et Alex C. K. Yip. « Photocatalysts for Degradation of Dyes in Industrial Effluents: Opportunities and Challenges ». *Nano Research* 12, n° 5 (mai 2019): 955-72. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2287-0>.
- Arik, H. « Synthesis of Si₃N₄ by the Carbo-Thermal Reduction and Nitridation of Diatomite ». *Journal of the European Ceramic Society* 23 (1 novembre 2003): 2005-14. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00038-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00038-4).
- Artemyev, M.V., V. Sperling, et U. Woggon. « Electroluminescence in Thin Solid Films of Closely-Packed CdS Nanocrystals ». *Journal of Crystal Growth* 184-185 (février 1998): 374-76. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(98\)80079-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(98)80079-1).
- Azeredo, Henriette M.C., Morsyleide F. Rosa, et Luiz Henrique C. Mattoso. « Nanocellulose in Bio-Based Food Packaging Applications ». *Industrial Crops and Products* 97 (mars 2017): 664-71. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>.
- Azizi Samir, My Ahmed Said, Fannie Alloin, et Alain Dufresne. « Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field ». *Biomacromolecules* 6, n° 2 (1 mars 2005): 612-26. <https://doi.org/10.1021/bm0493685>.
- Azizian, Saeid. « Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis ». *Journal of Colloid and Interface Science* 276, n° 1 (août 2004): 47-52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- Babel, S. « Low-Cost Adsorbents for Heavy Metals Uptake from Contaminated Water: A Review ». *Journal of Hazardous Materials* 97, n° 1-3 (28 février 2003): 219-43. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00263-7](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00263-7).
- Bäckström, Marie, Bolivar, Sergio, et Paltakari, Jouni. *O Papel: Revista Mensal de Tecnologia Em Celulose e Papel*, 2012, 73 édition, sect. (7).
- Bailey, Susan E., Trudy J. Olin, R.Mark Bricka, et D.Dean Adrian. « A Review of Potentially Low-Cost Sorbents for Heavy Metals ». *Water Research* 33, n° 11 (août 1999): 2469-79. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00475-8](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00475-8).
- Bakatula, Elisee Nsimba, Dominique Richard, Carmen Mihaela Neculita, et Gerald J. Zagury. « Determination of Point of Zero Charge of Natural Organic Materials ». *Environmental Science and Pollution Research* 25, n° 8 (mars 2018): 7823-33. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1115-7>.
- Balan, Doralice S.L., et Regina T.R. Monteiro. « Decolorization of Textile Indigo Dye by Ligninolytic Fungi ». *Journal of Biotechnology* 89, n° 2-3 (août 2001): 141-45. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(01\)00304-2](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(01)00304-2).

- Bandosz, Teresa J. *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*. Interface Science and Technology, v. 7. Amsterdam London: Elsevier, 2006.
- Banerjee, Souvik, et M.G. Dastidar. « Use of Jute Processing Wastes for Treatment of Wastewater Contaminated with Dye and Other Organics ». *Bioresource Technology* 96, n° 17 (novembre 2005): 1919-28. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.039>.
- Baraka, Ahmad. « Adsorptive Removal of Tartrazine and Methylene Blue from Wastewater Using Melamine-Formaldehyde-Tartaric Acid Resin (and a Discussion about Pseudo Second Order Model) ». *Desalination and Water Treatment* 44, n° 1-3 (juin 2012): 128-41. <https://doi.org/10.1080/19443994.2012.691778>.
- Barka, N., A. Assabbane, A. Nounah, et Y. Aït Ichou. « Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine in Aqueous Solution by TiO₂-Coated Non-Woven Fibres ». *Journal of Hazardous Materials* 152, n° 3 (avril 2008): 1054-59. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.080>.
- Barrett, Elliott P., Leslie G. Joyner, et Paul P. Halenda. « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms ». *Journal of the American Chemical Society* 73, n° 1 (janvier 1951): 373-80. <https://doi.org/10.1021/ja01145a126>.
- Batmaz, Rasim, Nishil Mohammed, Masuduz Zaman, Gagan Minhas, Richard M. Berry, et Kam C. Tam. « Cellulose Nanocrystals as Promising Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes ». *Cellulose* 21, n° 3 (juin 2014): 1655-65. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0168-8>.
- Belaid, Kumar Djamel, et Smaïl Kacha. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois ». *Revue des sciences de l'eau* 24, n° 2 (4 octobre 2011): 131-44. <https://doi.org/10.7202/1006107ar>.
- Bell, J. P., et M. Tsezos. « Removal of Hazardous Organic Pollutants by Adsorption on Microbial Biomass ». *Water Science and Technology* 19, n° 3-4 (1 mars 1987): 409-16. <https://doi.org/10.2166/wst.1987.0221>.
- Belmabkhout, Youssef, Vincent Guillermin, et Mohamed Eddaoudi. « Low Concentration CO₂ Capture Using Physical Adsorbents: Are Metal-Organic Frameworks Becoming the New Benchmark Materials? ». *Chemical Engineering Journal* 296 (juillet 2016): 386-97. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.124>.
- Bembnowska, Anna, Robert Pelech, et Eugeniusz Milchert. « Adsorption from Aqueous Solutions of Chlorinated Organic Compounds onto Activated Carbons ». *Journal of Colloid and Interface Science* 265, n° 2 (septembre 2003): 276-82. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00532-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00532-0).
- Benabid, Wafa, Kamel Ouari, Sabrina Bendia, Riadh Bourzami, et Mustapha Ait Ali. « Crystal Structure, Spectroscopic Studies, DFT Calculations, Cyclic Voltammetry and Biological Activity of a Copper (II) Schiff Base Complex ». *Journal of Molecular Structure* 1203 (mars 2020): 127313. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127313>.
- Benhouria, Assia, Md. Azharul Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, et B.H. Hameed. « Calcium Alginate-Bentonite-Activated Carbon Composite Beads as Highly Effective Adsorbent for Methylene Blue ». *Chemical Engineering Journal* 270 (juin 2015): 621-30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.02.030>.
- Benkhaya, Benkhaya, Sara El Harfi, et Ahmed El Harfi. « Classifications, Properties and Applications of Textile Dyes: A Review ». *Applied Journal of Environmental Engineering Science* Vol 3 (29 septembre 2017): Appl.00000J. *Envir. Eng. Sci.* 3 N°3(2017) 311-320 Pages. <https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/AJEES-V3I3.9681>.
- Benkhaya, Said, Souad M' Rabet, et Ahmed El Harfi. « A Review on Classifications, Recent Synthesis and Applications of Textile Dyes ». *Inorganic Chemistry Communications* 115 (mai 2020): 107891. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2020.107891>.
- Benselka-Hadj Abdelkader, N., A. Bentouami, Z. Derriche, N. Bettahar, et L. -C. de Ménorval. « Synthesis and Characterization of Mg-Fe Layer Double Hydroxides and Its Application on Adsorption of Orange G from Aqueous Solution ». *Chemical Engineering Journal* 169, n° 1 (1 mai 2011): 231-38. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.019>.
- Besbes, Iskander, Sabrine Alila, et Sami Boufi. « Nanofibrillated Cellulose from TEMPO-Oxidized Eucalyptus Fibres: Effect of the Carboxyl Content ». *Carbohydrate Polymers* 84, n° 3 (mars 2011): 975-83. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.052>.
- Bhatnagar, Amit, William Hogland, Marcia Marques, et Mika Sillanpää. « An Overview of the Modification Methods of Activated Carbon for Its Water Treatment Applications ». *Chemical Engineering Journal* 219 (mars 2013): 499-511. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.038>.
- Bhatti, Haq N., Yusra Safa, Sobhy M. Yakout, Omar H. Shair, Munawar Iqbal, et Arif Nazir. « Efficient Removal of Dyes Using Carboxymethyl Cellulose/Alginate/Polyvinyl Alcohol/Rice Husk Composite: Adsorption/Desorption, Kinetics and Recycling Studies ». *International Journal of Biological Macromolecules* 150 (mai 2020): 861-70. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.02.093>.
- Bhusari, Vivek, Amit Bansiwal, et Sadhana Rayalu. « Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solution by Alumina-Supported Copper Aluminum Oxide Nanoparticles ». In *Smart Technologies for Energy, Environment and Sustainable Development*, édité par Mohan Lal Kolhe, Pawan Kumar Labhasetwar, et H. M. Suryawanshi, 291-97. Lecture Notes on Multidisciplinary Industrial Engineering. Singapore: Springer Singapore, 2019. https://doi.org/10.1007/978-981-13-6148-7_30.
- Biswas, Manik Chandra, Bodiuzzaman Jony, Pranab Kumar Nandy, Reaz Ahmed Chowdhury, Sudipta Halder, Deepak Kumar, Seeram Ramakrishna, et al. « Recent Advancement of Biopolymers and Their Potential

- Biomedical Applications ». *Journal of Polymers and the Environment* 30, n° 1 (janvier 2022): 51-74. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02199-y>.
- Bolaski, W., Gallatin, A., Gallatin, J.C. Enzymatic conversion of cellulosic fibers. US3041246A, issued 1962. <https://patents.google.com/patent/US3041246A/en>.
- Bouberka, Z., S. Kacha, M. Kameche, S. Elmaleh, et Z. Derriche. « Sorption Study of an Acid Dye from an Aqueous Solutions Using Modified Clays ». *Journal of Hazardous Materials* 119, n° 1 (17 mars 2005): 117-24. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.11.026>.
- Boukhalfa, Nadia, Mokhtar Boutahala, Nassima Djebri, et Ani Idris. « Maghemite/Alginate/Functionalized Multiwalled Carbon Nanotubes Beads for Methylene Blue Removal: Adsorption and Desorption Studies ». *Journal of Molecular Liquids* 275 (février 2019): 431-40. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.064>.
- Bourzami, Riadh, Louiza Ouksel, et Nadjib Chafai. « Synthesis, Spectral Analysis, Theoretical Studies, Molecular Dynamic Simulation and Comparison of Anticorrosive Activity of an Ester and an Acid α -Hydroxyphosphonates ». *Journal of Molecular Structure* 1195 (novembre 2019): 839-49. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.06.012>.
- Boyd, G. E., A. W. Adamson, et L. S. Myers. « The Exchange Adsorption of Ions from Aqueous Solutions by Organic Zeolites. II. Kinetics ¹ ». *Journal of the American Chemical Society* 69, n° 11 (novembre 1947): 2836-48. <https://doi.org/10.1021/ja01203a066>.
- Bradbury, Jane. « Nature's Nanotechnologists: Unveiling the Secrets of Diatoms ». *PLoS Biology* 2, n° 10 (12 octobre 2004): e306. <https://doi.org/10.1371/journal.pbio.0020306>.
- Bragg, W. L et Williams, E. J. « The Effect of Thermal Agitation on Atomic Arrangement in Alloys ». *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 145, n° 855 (2 juillet 1934): 699-730. <https://doi.org/10.1098/rspa.1934.0132>.
- Brett, C.T., et J.R. Hillman. *SEBS 28 Biochemistry of Plant Cell Walls, chapter 2: Developments in the isolation and analysis of cell walls*. Biblioteca científica salvat. Cambridge University Press, 1985. <https://books.google.dz/books?id=f6s8AAAAIAAJ>.
- Brinchi, L., F. Cotana, E. Fortunati, et J.M. Kenny. « Production of Nanocrystalline Cellulose from Lignocellulosic Biomass: Technology and Applications ». *Carbohydrate Polymers* 94, n° 1 (avril 2013): 154-69. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.033>.
- Brunauer, Stephen, Lola S. Deming, W. Edwards Deming, et Edward Teller. « On a Theory of the van Der Waals Adsorption of Gases ». *Journal of the American Chemical Society* 62, n° 7 (juillet 1940): 1723-32. <https://doi.org/10.1021/ja01864a025>.
- Brunauer, Stephen, P. H. Emmett, et Edward Teller. « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers ». *Journal of the American Chemical Society* 60, n° 2 (février 1938): 309-19. <https://doi.org/10.1021/ja01269a023>.
- Bruno Godin, François Ghysel, Richard Agneessens, Thomas Schmit, Sébastien Gofflot, Stéphane Lamaudière, Georges Sinnaeve, Jean-Pierre Goffart, Patrick A. Gerin, Didier Stilmant, et Jérôme Delcarte. « «Détermination de la cellulose, des hémicelluloses, de la lignine et des cendres dans diverses cultures lignocellulosiques dédiées à la production de bioéthanol de deuxième génération» ». *BASE [En ligne* 14, n° 2 (2010): 549-60.
- Bruuer, H. « Adsorption Technology: A Step-by-Step Approach to Process Evaluation and Application. Herausgeg. von F. L. Slejko. Marcel Dekker. Inc., New York-Basel 1985. X, 240 S., Zahlr. Abb. u. Tab., Geb., \$ 55, – ». *Chemie Ingenieur Technik* 58, n° 6 (1986): 37-90 (chapter 2). <https://doi.org/10.1002/cite.330580625>.
- Bussy, A.A.B. *Du charbon, considéré comme substance décolorante*. Journal de Pharmacie et des Sciences Acc. Vol. 8, 1822. <https://books.google.dz/books?id=QvEhmgEACAAJ>.
- Cagnon, Benoît, Xavier Py, André Guillot, Fritz Stoeckli, et Gérard Chambat. « Contributions of Hemicellulose, Cellulose and Lignin to the Mass and the Porous Properties of Chars and Steam Activated Carbons from Various Lignocellulosic Precursors ». *Bioresource Technology* 100, n° 1 (janvier 2009): 292-98. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.009>.
- Calabro, V., G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, et E. Drioli. « Experimental Study on Integrated Membrane Processes in the Treatment of Solutions Simulating Textile Effluents. Energy and Exergy Analysis ». *Desalination* 78, n° 2 (août 1990): 257-77. [https://doi.org/10.1016/0011-9164\(90\)80046-E](https://doi.org/10.1016/0011-9164(90)80046-E).
- Caliskan, Necla, Ali Riza Kul, Salih Alkan, Eda Gokirmak Sogut, et İhsan Alacabey. « Adsorption of Zinc(II) on Diatomite and Manganese-Oxide-Modified Diatomite: A Kinetic and Equilibrium Study ». *Journal of Hazardous Materials* 193 (octobre 2011): 27-36. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.058>.
- Calvert, R. *Diatomaceous Earth*. American chemical society. Monograph series. [no. 52]. l'Université du Michigan: Chemical Catalog Company, 1930. <https://books.google.dz/books?id=i97QAAAAMAAJ>.
- Canosa, Elyse, et Sara Norrehed. « Adsorbents for Pollution Reduction in Cultural Heritage Collections RIKSANTIKVARIEÄMBETET », 2019. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.14895.56486>.
- Carrott, P. J. M., M. M. L. Ribeiro Carrott, A. J. Esteves de Candeias, et J. P. Prates Ramalho. « Numerical Simulation of Surface Ionisation and Specific Adsorption on a Two-Site Model of a Carbon Surface ». *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91, n° 14 (1995): 2179. <https://doi.org/10.1039/ft9959102179>.

- Carrott, P.J.M., J.M.V Nabais, M.M.L Ribeiro Carrott, et J.A Menéndez. « Thermal Treatments of Activated Carbon Fibres Using a Microwave Furnace ». *Microporous and Mesoporous Materials* 47, n° 2-3 (octobre 2001): 243-52. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00384-5](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00384-5).
- Chan, Chi Hoong, Chin Hua Chia, Sarani Zakaria, Mohd Shaiful Sajab, et Siew Xian Chin. « Cellulose Nanofibrils: A Rapid Adsorbent for the Removal of Methylene Blue ». *RSC Advances* 5, n° 24 (2015): 18204-12. <https://doi.org/10.1039/C4RA15754K>.
- Chang, Fangfang, Jiuhui Qu, Huijuan Liu, Ruiping Liu, et Xu Zhao. « Fe–Mn Binary Oxide Incorporated into Diatomite as an Adsorbent for Arsenite Removal: Preparation and Evaluation ». *Journal of Colloid and Interface Science* 338, n° 2 (octobre 2009): 353-58. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.06.049>.
- Chapardar, Reyhaneh, Negar Nikkhoo, et Maryam Ahmadzadeh Tofighy. « Fabrication of a new composite adsorbent based on diatomite for use in colored effluent treatment ». *Farayandno* 16, n° 76 (2022): 28-42. <https://doi.org/10.22034/farayandno.2022.254132>.
- Charreau, Hernan, Maria L. Foresti, et Analia Vazquez. « Nanocellulose Patents Trends: A Comprehensive Review on Patents on Cellulose Nanocrystals, Microfibrillated and Bacterial Cellulose ». *Recent Patents on Nanotechnology* 7, n° 1 (1 janvier 2013): 56-80. <https://doi.org/10.2174/187221013804484854>.
- Chen, Wenjuan, Hongzhu Ma, et Baoshan Xing. « Electrospinning of Multifunctional Cellulose Acetate Membrane and Its Adsorption Properties for Ionic Dyes ». *International Journal of Biological Macromolecules* 158 (septembre 2020): 1342-51. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.249>.
- Chen, Wenshuai, Haipeng Yu, Sang-Young Lee, Tong Wei, Jian Li, et Zhuangjun Fan. « Nanocellulose: A Promising Nanomaterial for Advanced Electrochemical Energy Storage ». *Chemical Society Reviews* 47, n° 8 (2018): 2837-72. <https://doi.org/10.1039/C7CS00790F>.
- Chiang, Yu-Chun, Pen-Chi Chiang, et Chin-Pao Huang. « Effects of Pore Structure and Temperature on VOC Adsorption on Activated Carbon ». *Carbon* 39, n° 4 (avril 2001): 523-34. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00161-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00161-5).
- Chiou, Cary T., Louis J. Peters, et Virgil H. Freed. « A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds ». *Science* 206, n° 4420 (16 novembre 1979): 831-32. <https://doi.org/10.1126/science.206.4420.831>.
- Chowdhury, Shamik, et Papita Saha. « Pseudo-Second-Order Kinetic Model for Biosorption of Methylene Blue onto Tamarind Fruit Shell: Comparison of Linear and Nonlinear Methods ». *Bioremediation Journal* 14, n° 4 (8 novembre 2010): 196-207. <https://doi.org/10.1080/10889868.2010.514966>.
- Chua, Jay Huiyi, Ru-Ern Chee, Ajay Agarwal, She Mein Wong, et Guo-Jun Zhang. « Label-Free Electrical Detection of Cardiac Biomarker with Complementary Metal-Oxide Semiconductor-Compatible Silicon Nanowire Sensor Arrays ». *Analytical Chemistry* 81, n° 15 (1 août 2009): 6266-71. <https://doi.org/10.1021/ac901157x>.
- Chung, K T, G E Fulk, et A W Andrews. « Mutagenicity Testing of Some Commonly Used Dyes ». *Applied and Environmental Microbiology* 42, n° 4 (octobre 1981): 641-48. <https://doi.org/10.1128/aem.42.4.641-648.1981>.
- Ciullo, Peter A., éd. *Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary*. Westwood, N.J: Noyes Publications, 1996.
- Colin S., Charles N., Lefebvre G. « Mémento Diatomite-Rapport final ». BRGM/RP-68326-FR, décembre 2018. https://www.mineralinfo.fr/sites/default/files/documents/2021-03/diatomite_rp-68326-fr_2018.pdf.
- Credou, Julie, et Thomas Berthelot. « Cellulose: From Biocompatible to Bioactive Material ». *J. Mater. Chem. B* 2, n° 30 (2014): 4767-88. <https://doi.org/10.1039/C4TB00431K>.
- Crini, G. « Non-Conventional Low-Cost Adsorbents for Dye Removal: A Review ». *Bioresource Technology* 97, n° 9 (juin 2006): 1061-85. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- Crini, Grégorio, et Pierre-Marie Badot. « Application of Chitosan, a Natural Aminopolysaccharide, for Dye Removal from Aqueous Solutions by Adsorption Processes Using Batch Studies: A Review of Recent Literature ». *Progress in Polymer Science* 33, n° 4 (avril 2008): 399-447. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.11.001>.
- Cripps, C, J A Bumpus, et S D Aust. « Biodegradation of Azo and Heterocyclic Dyes by Phanerochaete Chrysosporium ». *Applied and Environmental Microbiology* 56, n° 4 (avril 1990): 1114-18. <https://doi.org/10.1128/aem.56.4.1114-1118.1990>.
- Cui, Lin, Jie Wu, et Huangxian Ju. « Electrochemical Sensing of Heavy Metal Ions with Inorganic, Organic and Bio-Materials ». *Biosensors and Bioelectronics* 63 (janvier 2015): 276-86. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.07.052>.
- D. H. Everett. « Definitions, Terminology, and Symbols in Colloid and Surface Chemistry ». *Pure and Applied Chemistry*, PHYSICAL CHEMISTRY DIVISION COMMISSION ON COLLOID AND SURFACE CHEMISTRY, 31, n° 4 (1972): 579-638.
- Dąbrowski, A. « Adsorption — from Theory to Practice ». *Advances in Colloid and Interface Science* 93, n° 1-3 (octobre 2001): 135-224. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00082-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00082-8).
- Dąbrowski, A. *Adsorption and Its Applications in Industry and Environmental Protection*. Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 120 A-B. Amsterdam New York: Elsevier, 1999.

- Dai, Hongjie, Yue Huang, Yuhao Zhang, Huan Zhang, et Huihua Huang. « Green and Facile Fabrication of Pineapple Peel Cellulose/Magnetic Diatomite Hydrogels in Ionic Liquid for Methylene Blue Adsorption ». *Cellulose* 26, n° 6 (avril 2019): 3825-44. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02283-6>.
- Dang, Phuong T., Hy G. Le, Giang T. T. Pham, Hồng T. M. Vu, Kien T. Nguyen, Canh D. Dao, Giang H. Le, et al. « Catalytic pyrolysis of biomass by novel nanostructured catalysts ». édité par James Friend et H. Hoe Tan, 89234J. Melbourne, Victoria, Australia, 2013. <https://doi.org/10.1117/12.2033667>.
- Datsko, T. Ya., V. I. Zelentsov, et E. E. Dvornikova. « Physicochemical and adsorption-structural properties of diatomite modified with aluminum compounds ». *Surface Engineering and Applied Electrochemistry* 47, n° 6 (1 décembre 2011): 530-39. <https://doi.org/10.3103/S1068375511060081>.
- Datta Madamwar, Onkar Tiwari, et Kunal Jain. *Mapping of Research Outcome on Remediation of Dyes, Dye Intermediates and Textile Industrial Waste : A Research Compendium*. First Edition June 2019. Department of Biotechnology Ministry of Science & Technology Government of India New Delhi: Sardar Patel University Vallabh Vidyanagar, 2019. https://dbtindia.gov.in/sites/default/files/Textile_Dyes_Compendium-Final.pdf.
- De Boer, J.H. « Adsorption Phenomena ». In *Advances in Catalysis*, 8:17-161. Elsevier, 1956. [https://doi.org/10.1016/S0360-0564\(08\)60538-6](https://doi.org/10.1016/S0360-0564(08)60538-6).
- De, D. S., et J. K. Basu. « Adsorption of methylene blue on to a low cost adsorbent developed from sawdust ». *Indian Journal of Environmental Protection* 19, n° 6 (1999): 416-21.
- De Oliveira Brito, Suzana Modesto, Heloysa Martins Carvalho Andrade, Luciana Frota Soares, et Rafael Pires De Azevedo. « Brazil Nut Shells as a New Biosorbent to Remove Methylene Blue and Indigo Carmine from Aqueous Solutions ». *Journal of Hazardous Materials* 174, n° 1-3 (février 2010): 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.020>.
- Debord, Jean, Khim Hoong Chu, Michel Harel, Stefano Salvestrini, et Jean-Claude Bollinger. « Yesterday, Today, and Tomorrow. Evolution of a Sleeping Beauty: The Freundlich Isotherm ». *Langmuir* 39, n° 8 (28 février 2023): 3062-71. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03105>.
- Dey, Ratan K., et Claudio Airoidi. « Designed Pendant Chain Covalently Bonded to Silica Gel for Cation Removal ». *Journal of Hazardous Materials* 156, n° 1-3 (août 2008): 95-101. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.12.005>.
- Dhali, Kingshuk, Mehran Ghasemlou, Fugen Daver, Peter Cass, et Benu Adhikari. « A Review of Nanocellulose as a New Material towards Environmental Sustainability ». *Science of The Total Environment* 775 (juin 2021): 145871. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.145871>.
- Dinand, E., H. Chanzy, et M. R. Vignon. « Parenchymal cell cellulose from sugar beet pulp: preparation and properties ». *Cellulose* 3, n° 1 (1 décembre 1996): 183-88. <https://doi.org/10.1007/BF02228800>.
- Djebri, Nassima, Nadia Boukhalifa, Mokhtar Boutahala, Didier Hauchard, Nacer-Eddine Chelali, et Abdelkrim Kahoul. « Calcium alginate-organobentonite-activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for bisphenol A and 2,4,5-trichlorophenol: kinetics and equilibrium studies ». *DESALINATION AND WATER TREATMENT* 83 (2017): 294-305. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20873>.
- Djebri, Nassima, Kamel Noufel, Nadia Boukhalifa, Dounia Sid, et Mokhtar Boutahala. « Single and binary component adsorption of endocrine disrupting chemicals from aqueous solutions using calcium alginate/apricot stone-activated carbon composite bead ». *DESALINATION AND WATER TREATMENT* 197 (2020): 170-81. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.25911>.
- Dong, Xiongbo, Bangxing Ren, Xiangwei Zhang, Xiaorui Liu, Zhiming Sun, Chunquan Li, Ye Tan, Shanshan Yang, Shuilin Zheng, et Dionysios D. Dionysiou. « Diatomite Supported Hierarchical 2D CoNi3O4 Nanoribbons as Highly Efficient Peroxymonosulfate Catalyst for Atrazine Degradation ». *Applied Catalysis B: Environmental* 272 (septembre 2020): 118971. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118971>.
- Dong, Yanling, Bin Lu, Shuying Zang, Jingxiang Zhao, Xiaoguang Wang, et Qinghai Cai. « Removal of Methylene Blue from Coloured Effluents by Adsorption onto SBA-15 ». *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, n° 4 (avril 2011): 616-19. <https://doi.org/10.1002/jctb.2559>.
- Duarte, Gustavo V., Bandaru V. Ramarao, Thomas E. Amidon, et Paulo T. Ferreira. « Effect of Hot Water Extraction on Hardwood Kraft Pulp Fibers (Acer Saccharum, Sugar Maple) ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50, n° 17 (7 septembre 2011): 9949-59. <https://doi.org/10.1021/ie200639u>.
- Dubinin, M M. « Surface and Porosity of Adsorbents ». *Russian Chemical Reviews* 51, n° 7 (31 juillet 1982): 605-11. <https://doi.org/10.1070/RC1982v051n07ABEH002876>.
- Dufaud, V., et L. Bonneviot. « Molecular Imprinting ». In *Nanomaterials and Nanochemistry*, édité par Catherine Bréchnignac, Philippe Houdy, et Marcel Lahmani, 597-614. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. https://doi.org/10.1007/978-3-540-72993-8_27.
- Dufresne, A. *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*. De Gruyter, 2017. <https://books.google.dz/books?id=vElADwAAQBAJ>.
- Dufresne, Alain. « Comparing the Mechanical Properties of High Performances Polymer Nanocomposites from Biological Sources ». *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 6, n° 2 (1 février 2006): 322-30. <https://doi.org/10.1166/jnn.2006.906>.

- Ebrahimi, Parisa, et Anand Kumar. « Diatomite Chemical Activation for Effective Adsorption of Methylene Blue Dye from Model Textile Wastewater ». *International Journal of Environmental Science and Development* 12, n° 1 (2021): 23-28. <https://doi.org/10.18178/ijesd.2021.12.1.1313>.
- Eichhorn, S. J., A. Dufresne, M. Aranguren, N. E. Marcovich, J. R. Capadona, S. J. Rowan, C. Weder, et al. « Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites ». *Journal of Materials Science* 45, n° 1 (1 janvier 2010): 1-33. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3874-0>.
- Eichhorn, Stephen J. « Cellulose Nanowhiskers: Promising Materials for Advanced Applications ». *Soft Matter* 7, n° 2 (2011): 303-15. <https://doi.org/10.1039/C0SM00142B>.
- Eichlerová, Ivana, Ladislav Homolka, Ludmila Lisá, et František Nerud. « Orange G and Remazol Brilliant Blue R Decolorization by White Rot Fungi *Dichomitus Squalens*, *Ischnoderma Resinosum* and *Pleurotus Calypttratus* ». *Chemosphere* 60, n° 3 (juillet 2005): 398-404. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.036>.
- ElSayed, ElSayed ElBastamy. « Natural Diatomite as an Effective Adsorbent for Heavy Metals in Water and Wastewater Treatment (a Batch Study) ». *Water Science* 32, n° 1 (1 avril 2018): 32-43. <https://doi.org/10.1016/j.wsj.2018.02.001>.
- Eltaweil, Abdelazeem S., Gehad S. Elgarhy, Gehan M. El-Subruiti, et Ahmed M. Omer. « Carboxymethyl Cellulose/Carboxylated Graphene Oxide Composite Microbeads for Efficient Adsorption of Cationic Methylene Blue Dye ». *International Journal of Biological Macromolecules* 154 (juillet 2020): 307-18. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.03.122>.
- Ely, Abdelhahi, Michel Baudu, Mohamed Ould Sid'Ahmed Ould Kankou, et Jean-Philippe Basly. « Copper and nitrophenol removal by low cost alginate/Mauritanian clay composite beads ». *Chemical Engineering Journal* 178 (2011): 168-74.
- Errais, Emna, Joelle Duplay, Fadila Darragi, Inès M'Rabet, Amélie Aubert, Fabienne Huber, et Gilles Morvan. « Efficient anionic dye adsorption on natural untreated clay: Kinetic study and thermodynamic parameters ». *Desalination* 275, n° 1-3 (2011): 74-81.
- Fatombi, Jacques K., Esta A. Idohou, Sèmiyou A. Osseni, Ignace Agani, David Neumeyer, Marc Verelst, Robert Mauricot, et Taofiki Aminou. « Adsorption of Indigo Carmine from Aqueous Solution by Chitosan and Chitosan/Activated Carbon Composite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics Studies ». *Fibers and Polymers* 20, n° 9 (1 septembre 2019): 1820-32. <https://doi.org/10.1007/s12221-019-1107-y>.
- Favier, V., H. Chanzy, et J. Y. Cavaille. « Polymer Nanocomposites Reinforced by Cellulose Whiskers ». *Macromolecules* 28, n° 18 (août 1995): 6365-67. <https://doi.org/10.1021/ma00122a053>.
- Fayoud, N., S. Alami Younssi, S. Tahiri, et A. Albizane. « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes) ». *J. Mater. Environ. Sci* 11 (2015): 3295-3306.
- Feiqiang, Guo, Li Xiaolei, Jiang Xiaochen, Zhao Xingmin, Guo Chenglong, et Rao Zhonghao. « Characteristics and Toxic Dye Adsorption of Magnetic Activated Carbon Prepared from Biomass Waste by Modified One-Step Synthesis ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 555 (octobre 2018): 43-54. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.06.061>.
- Fenton, H. J. H. « LXXXIII.—Oxidation of Tartaric Acid in Presence of Iron ». *J. Chem. Soc., Trans.* 65, n° 0 (1894): 899-910. <https://doi.org/10.1039/CT8946500899>.
- Ferrandon, O., H. Bouabane, et M. Mazet. « Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif ». *Revue des sciences de l'eau* 8, n° 2 (12 avril 2005): 183-200. <https://doi.org/10.7202/705218ar>.
- Ferreira, Ester S. B., Alison N. Hulme, Hamish McNab, et Anita Quye. « The Natural Constituents of Historical Textile Dyes ». *Chemical Society Reviews* 33, n° 6 (2004): 329. <https://doi.org/10.1039/b305697j>.
- Ferreira, Lucélio Mendes, et Rafael Rodolfo De Melo. « USE OF ACTIVATED CHARCOAL AS BIO-ADSORBENT FOR TREATMENT OF RESIDUAL WATERS: A REVIEW ». *Nativa* 9, n° 2 (6 juin 2021): 215-21. <https://doi.org/10.31413/nativa.v9i2.11387>.
- Fiol, N., J. Serarols, J. Poch, M. Martínez, N. Miralles, et I. Villaescusa. « Low Cost Materials for Metal Uptake from Aqueous Solutions ». In *Environmental Chemistry*, édité par Eric Lichtfouse, Jan Schwarzbauer, et Didier Robert, 251-58. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005. https://doi.org/10.1007/3-540-26531-7_24.
- Fletcher, A.J. « Porosity and sorption behaviour ». *Adsorption*, 2008.
- Florence DIEVAL et Jean-François FAFET. « Colorants pour les matériaux textiles. TECHNIQUES DE L'INGENIEUR ». *TECHNIQUES DE L'INGENIEUR*, 2022. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences-fondamentales-th8/constantes-chimiques-des-solvants-et-produits-42337210/colorants-pour-les-materiaux-textiles-k350/definition-et-proprietes-k350v2niv10001.html>.
- Foo, Keng Yuen, et Bassim H. Hameed. « Insights into the modeling of adsorption isotherm systems ». *Chemical engineering journal* 156, n° 1 (2010): 2-10.
- FRAINE Youssef et SELADJI Chakib. « La Diatomite Algérienne un Matériau d'Isolation Hygrothermique Ecologique pour l'Habitat », 6. Algérie, 2018. https://www.researchgate.net/profile/Fraime-Youssef/publication/341609068_La_Diatomite_Algerienne_un_Materiau_d'Isolation_Hygrothermique

- [Ecologique pour l'Habitat/links/5eca7a5ea6fdcc90d6940241/La-Diatomite-Algerienne-un-Materiau-Isolation-Hygrothermique-Ecologique-pour-lHabitat.pdf](#).
- France Schmit. « Catalyseurs à base d'oxyde de manganèse pour l'oxydation en voie humide catalytique de la méthylamine ». Catalyse, Claude Bernard, 2014. HAL Id: tel-01127250 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01127250>.
- Fujian, Xu, Chen Hongzhang, et Li Zuohu. « Solid-state production of lignin peroxidase (LiP) and manganese peroxidase (MnP) by Phanerochaete chrysosporium using steam-exploded straw as substrate ». *Bioresource Technology* 80, n° 2 (novembre 2001): 149-51. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00082-7](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00082-7).
- G. Enaïme, K. Ennaciri, A. Ounas, A. Baçaoui, M. Seffen, T. Selmi, et A. Yaacoubi. « Preparation and characterization of activated carbons from olive wastes by physical and chemical activation: Application to Indigo carmine adsorption ». *Journal of Materials and Environmental Sciences* 8, n° 11 (2017): 4125-37.
- Galović, Ines, Josip Halamić, Anita Grizelj, Vlatka Rozman, Anita Liška, Zlatko Korunić, Pavo Lucić, et Renata Balićević. « Croatian diatomites and their possible application as a natural insecticide ». *Geologia Croatica* 70, n° 1 (28 février 2017): 27-39. <https://doi.org/10.4154/gc.2017.04>.
- Galzerano, Barbara, P. Aprea, L. Verdolotti, M. Salzano De Luna, C. Ascione, D. Caputo, M. Lavorgna, E. Migliore, et B. Liguori. « Effect of Carbonaceous Fillers on Adsorption Behavior of Multifunctional Diatomite-Based Foams for Wastewater Treatment ». *Chemosphere* 281 (octobre 2021): 130999. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130999>.
- Galzerano, Barbara, Carmen I. Cabello, Mercedes Muñoz, Giovanna G. Buonocore, Paolo Aprea, Barbara Liguori, et Letizia Verdolotti. « Fabrication of Green Diatomite/Chitosan-Based Hybrid Foams with Dye Sorption Capacity ». *Materials* 13, n° 17 (25 août 2020): 3760. <https://doi.org/10.3390/ma13173760>.
- Gao, J.P., J. Maguhn, P. Spitzauer, et A. Kettrup. « Sorption of Pesticides in the Sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany). II: Competitive Adsorption, Desorption of Aged Residues and Effect of Dissolved Organic Carbon ». *Water Research* 32, n° 7 (juillet 1998): 2089-94. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00140-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00140-7).
- Gao, Yanfei, Pingxiong Cai, Lei Zhong, Ruixian Zhang, Xueyi Hou, Xiuxiu Ren, Junzhong Wang, Xiaokun Chu, Yanyue Lu, et Zeguang Zhou. « Chitosan-Polyvinyl Alcohol-Diatomite Hydrogel Removes Methylene Blue from Water ». *International Journal of Biological Macromolecules* 254 (janvier 2024): 127886. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.127886>.
- Ge, Shenguang, Lina Zhang, Yan Zhang, Feifei Lan, Mei Yan, et Jinghua Yu. « Nanomaterials-Modified Cellulose Paper as a Platform for Biosensing Applications ». *Nanoscale* 9, n° 13 (2017): 4366-82. <https://doi.org/10.1039/C6NR08846E>.
- Genger, Alican, Christina Schütz, et Wim Thielemans. « Influence of the Particle Concentration and Marangoni Flow on the Formation of Cellulose Nanocrystal Films ». *Langmuir* 33, n° 1 (10 janvier 2017): 228-34. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b03724>.
- Geyikçi, Feza. « Factorial Design Analysis for Adsorption of Indigo Carmine onto Montmorillonite-Evaluation of the Kinetics and Equilibrium Data ». *Progress in Organic Coatings* 98 (septembre 2016): 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.019>.
- Ghemit, Rima, Mokhtar Boutahala, et Abdelkrim Kahoul. « Removal of diclofenac from water with calcined ZnAlFe-CO 3 layered double hydroxides: effect of contact time, concentration, pH and temperature », 2018.
- Ghosh, Dipa, et Krishna G. Bhattacharyya. « Adsorption of methylene blue on kaolinite ». *Applied clay science* 20, n° 6 (2002): 295-300.
- Giles, Charles H., Anthony P. D'Silva, et Ian A. Easton. « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation ». *Journal of Colloid and Interface Science* 47, n° 3 (1974): 766-78.
- Giles, Charles H., David Smith, et Alan Huitson. « A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical ». *Journal of Colloid and Interface Science* 47, n° 3 (juin 1974): 755-65. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- Glenn, Jeffrey K., et Michael H. Gold. « Decolorization of Several Polymeric Dyes by the Lignin-Degrading Basidiomycete *Phanerochaete chrysosporium* ». *Applied and Environmental Microbiology* 45, n° 6 (juin 1983): 1741-47. <https://doi.org/10.1128/aem.45.6.1741-1747.1983>.
- Gold APP Instruments. « External and Internal Surface Area of Porous Materials ». Gas Adsorption Technology, 8 janvier 2016. <https://gasadsorptiontech.wordpress.com/2016/01/08/external-and-internal-surface-area-of-porous-materials/>.
- GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE et U.S. Geological Survey, 2017. *MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2017*. Reston, Virginia: U S Govt. PRINTING Office, 2017.
- Guardia, Laura, Rosana Badía-Laiño, Marta Elena Díaz-García, Conchi O. Ania, et José B. Parra. « Role of Surface Adsorption and Porosity Features in the Molecular Recognition Ability of Imprinted Sol-Gels ». *Biosensors and Bioelectronics* 23, n° 7 (février 2008): 1101-8. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2007.10.028>.
- Guocheng Zhu, Haiquan Fang, Yeyuan Xiao, et Andrew S. Hursthouse. « The Application of Fluorescence Spectroscopy for the Investigation of Dye Degradation by Chemical Oxidation ». *Journal of Fluorescence* 30, n° 5 (septembre 2020): 1271-79. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02591-2>.

- Gupta, DC et Tiwari, UC. « Aluminum Oxide as Adsorbent for Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Waste ». *Indian Journal of Environmental Health* 27, n° 3 (1985): 205-15.
- Gutiérrez-Segura, E., M. Solache-Ríos, et A. Colín-Cruz. « Sorption of Indigo Carmine by a Fe-Zeolitic Tuff and Carbonaceous Material from Pyrolyzed Sewage Sludge ». *Journal of Hazardous Materials* 170, n° 2-3 (30 octobre 2009): 1227-35. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.102>.
- Habibi, Youssef. « Key Advances in the Chemical Modification of Nanocelluloses ». *Chem. Soc. Rev.* 43, n° 5 (2014): 1519-42. <https://doi.org/10.1039/C3CS60204D>.
- Habibi, Youssef, Lucian A. Lucia, et Orlando J. Rojas. « Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications ». *Chemical Reviews* 110, n° 6 (9 juin 2010): 3479-3500. <https://doi.org/10.1021/cr900339w>.
- Hadjadj-Aoul, Ouassini et Belabbes, Ramdan, Directeur de thèse. « Etude de supports de colonnes chromatographiques à base de matériaux locaux algériens ». Thèse de doctorat en Génie Chimique, École Nationale Polytechnique, 2000. <http://repository.enp.edu.dz/jspui/handle/123456789/2219>.
- Hadri, Mohamed, Zineb Chaouki, Khalid Draoui, Mostafa Nawdali, Abdeslam Barhoun, Hector Valdés, Nadjib Drouiche, et Hicham Zaitan. « Adsorption of a cationic dye from aqueous solution using low-cost Moroccan diatomite: adsorption equilibrium, kinetic and thermodynamic studies ». *DESALINATION AND WATER TREATMENT* 75 (2017): 213-24. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20553>.
- Hao, Oliver J., Hyunook Kim, et Pen-Chi Chiang. « Decolorization of Wastewater ». *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 30, n° 4 (octobre 2000): 449-505. <https://doi.org/10.1080/10643380091184237>.
- Haro-Mares, Nadia B., Juan C. Meza-Contreras, Fernando A. López-Dellamary, Arlette Richaud, Francisco Méndez, Brenda G. Curiel-Olague, Gerd Buntkowsky, et Ricardo Manríquez-González. « Lysine Functionalized Cellulose for a Zwitterion-Based Immobilization of Laccase Enzyme and Removal of Commercial Dyes from Aqueous Media ». *Surfaces and Interfaces* 35 (décembre 2022): 102412. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102412>.
- Hashem, A., et Reda M. El-Shishtawy. « Preparation and Characterization of Cationized Cellulose for the Removal of Anionic Dyes ». *Adsorption Science & Technology* 19, n° 3 (avril 2001): 197-210. <https://doi.org/10.1260/0263617011494088>.
- Hashemian, Saeedeh. « MnFe₂O₄/bentonite nano composite as a novel magnetic material for adsorption of acid red 138 ». *African Journal of Biotechnology* 9, n° 50 (2010): 8667-71.
- Hatmaker, P. *Diatomite*. Information circular. U.S. Bureau of Mines, 1931. <https://books.google.dz/books?id=rX0GteSLyJQC>.
- Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra Dridi, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, et Ridha Mosrati. « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Revue des sciences de l'eau* 24, n° 3 (28 novembre 2011): 209-38. <https://doi.org/10.7202/1006453ar>.
- Henriksson, M., G. Henriksson, L.A. Berglund, et T. Lindström. « An Environmentally Friendly Method for Enzyme-Assisted Preparation of Microfibrillated Cellulose (MFC) Nanofibers ». *European Polymer Journal* 43, n° 8 (août 2007): 3434-41. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>.
- Hernandez, Rafael, Mark Zappi, Jose Colucci, et Robert Jones. « Comparing the Performance of Various Advanced Oxidation Processes for Treatment of Acetone Contaminated Water ». *Journal of Hazardous Materials* 92, n° 1 (mai 2002): 33-50. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00371-5](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00371-5).
- Herrick, Franklin W., R. L. Casebier, J. Kelvin Hamilton, et Karen Rover Sandberg. « Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility », 37:797-813. New York, USA., 1983. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:102079077>.
- Hethnawi, Afif, Nashaat N. Nassar, Abdallah D. Manasrah, et Gerardo Vitale. « Polyethylenimine-Functionalized Pyroxene Nanoparticles Embedded on Diatomite for Adsorptive Removal of Dye from Textile Wastewater in a Fixed-Bed Column ». *Chemical Engineering Journal* 320 (juillet 2017): 389-404. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.057>.
- Hill, T. L. « Statistical Mechanics of Multimolecular Adsorption II. Localized and Mobile Adsorption and Absorption ». *The Journal of Chemical Physics* 14, n° 7 (1 juillet 1946): 441-53. <https://doi.org/10.1063/1.1724166>.
- Hinz, Christoph. « Description of Sorption Data with Isotherm Equations ». *Geoderma* 99, n° 3-4 (février 2001): 225-43. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(00\)00071-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(00)00071-9).
- Hirota, Masayuki, Naoyuki Tamura, Tsuguyuki Saito, et Akira Isogai. « Oxidation of Regenerated Cellulose with NaClO₂ Catalyzed by TEMPO and NaClO under Acid-Neutral Conditions ». *Carbohydrate Polymers* 78, n° 2 (septembre 2009): 330-35. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2009.04.012>.
- H.Meradi, L. ATOUI, K. LABIOD, K. BOUBENDIRA, S. BENAYACHE, F. AOUDJA. « Caractérisation de diatomite d'origine Algérienne pour l'isolation thermique. » In *Métallurgie*. Annaba; Algérie, 2014.
- Ho, Y. S, et G McKay. « Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes ». *Process Biochemistry* 34, n° 5 (1 juillet 1999): 451-65. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- Ho, Y.S., et G. McKay. « Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat ». *Chemical Engineering Journal* 70, n° 2 (juin 1998): 115-24. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1).

- Horváth, Géza, et Kunitaro Kawazoe. « Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. » *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 16, n° 6 (1983): 470-75. <https://doi.org/10.1252/jcej.16.470>.
- Houyada Nefzi et Latifa Latrous El Atrache. « Application of diatomite as a biosorbent material for the removal of chlortoluron and isoproturon from water ». *Journal of Materials and Environmental Sciences*, 2018, Volume 9, Issue 5 édition, sect. Volume 9, Issue 5.
- Hu, Jian-ying, Takako Aizawa, Yutaka Ookubo, Takeshi Morita, et Yasumoto Magara. « Adsorptive Characteristics of Ionogenic Aromatic Pesticides in Water on Powdered Activated Carbon ». *Water Research* 32, n° 9 (septembre 1998): 2593-2600. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00014-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00014-1).
- Hu, Sheng-Fei, Xian-Bing Zhu, Wei Hu, Ling Yan, et Chang Cai. « Crystallization Behaviors and Foaming Properties of Diatomite-Filled Polypropylene Composites ». *Polymer Bulletin* 70, n° 2 (1 février 2013): 517-33. <https://doi.org/10.1007/s00289-012-0849-0>.
- Huang, Ruihua, Qian Liu, Jie Huo, et Bingchao Yang. « Adsorption of Methyl Orange onto Protonated Cross-Linked Chitosan ». *Arabian Journal of Chemistry* 10, n° 1 (1 janvier 2017): 24-32. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.05.017>.
- Huttenloch, Petra, Karl Ernst Roehl, et Kurt Czurda. « Sorption of Nonpolar Aromatic Contaminants by Chlorosilane Surface Modified Natural Minerals ». *Environmental Science & Technology* 35, n° 21 (novembre 2001): 4260-64. <https://doi.org/10.1021/es010131f>.
- I. D. Mall et S. N. Upadhyay. « Removal of basic dyes from wastewater using boiler bottom ash ». *Chemstriy* 37 (1995): 1-10.
- . « Studies on treatment of basic dyes bearing wastewater by adsorptive treatment using flyash ». *Chemstriy* 40, n° 2 (1998): 177-88.
- Ibrahim, Suzan, and Ali, et Q. Selim. « Heat Treatment of Natural Diatomite ». *Fizykochemiczne Problemy Mineralurgii - Physicochemical Problems of Mineral Processing* Volume 48 (1 juin 2012): 413-24. <https://doi.org/10.5277/ppmp120208>.
- Iler, Ralph K. *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry*. New York: Wiley, 1979.
- Isogai, Akira, Tsuguyuki Saito, et Hayaka Fukuzumi. « TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers ». *Nanoscale* 3, n° 1 (2011): 71-85. <https://doi.org/10.1039/C0NR00583E>.
- Isogai, Takuya, Tsuguyuki Saito, et Akira Isogai. « Wood cellulose nanofibrils prepared by TEMPO electro-mediated oxidation ». *Cellulose* 18, n° 2 (1 avril 2011): 421-31. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9484-9>.
- Jal, P. « Chemical Modification of Silica Surface by Immobilization of Functional Groups for Extractive Concentration of Metal Ions ». *Talanta* 62, n° 5 (avril 2004): 1005-28. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2003.10.028>.
- Jang, Min, Soo-Hong Min, Tak-Hyun Kim, et Jae Kwang Park. « Removal of Arsenite and Arsenate Using Hydrous Ferric Oxide Incorporated into Naturally Occurring Porous Diatomite ». *Environmental Science & Technology* 40, n° 5 (1 mars 2006): 1636-43. <https://doi.org/10.1021/es051501t>.
- Jang, Min, Soo-Hong Min, Jae Kwang Park, et Eric J. Tlachac. « Hydrous Ferric Oxide Incorporated Diatomite for Remediation of Arsenic Contaminated Groundwater ». *Environmental Science & Technology* 41, n° 9 (1 mai 2007): 3322-28. <https://doi.org/10.1021/es062359e>.
- Janos, P. « Sorption of Dyes from Aqueous Solutions onto Fly Ash ». *Water Research* 37, n° 20 (décembre 2003): 4938-44. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2003.08.011>.
- Janoš, Pavel, Sezen Coskun, Věra Pilařová, et Jaroslav Rejnek. « Removal of Basic (Methylene Blue) and Acid (Egacid Orange) Dyes from Waters by Sorption on Chemically Treated Wood Shavings ». *Bioresource Technology* 100, n° 3 (février 2009): 1450-53. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.06.069>.
- Jasmania, L, Thielemans, W. « Preparation of nanocellulose and its potential application ». *International Journal of Nanomaterials, Nanotechnology and Nanomedicine* 4, n° 2 (17 octobre 2018): 014-021. <https://doi.org/10.17352/2455-3492.000026>.
- Jebali, Zayneb, Albert Granados, Abdelkader Nabili, Sami Boufi, Ana Maria B. do Rego, Hatem Majdoub, et Adelina Vallribera. « Cationic Cellulose Nanofibrils as a Green Support of Palladium Nanoparticles: Catalyst Evaluation in Suzuki Reactions ». *Cellulose* 25, n° 12 (décembre 2018): 6963-75. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-2085-8>.
- Jebali, Zayneb, Abdelkader Nabili, Hatem Majdoub, et Sami Boufi. « Cellulose Nanofibrils (CNFs) from Ammophila Arenaria, a Natural and a Fast Growing Grass Plant ». *International Journal of Biological Macromolecules* 107 (février 2018): 530-36. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.024>.
- Jiang, Feng, et You-Lo Hsieh. « Cellulose Nanocrystal Isolation from Tomato Peels and Assembled Nanofibers ». *Carbohydrate Polymers* 122 (20 mai 2015): 60-68. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.064>.
- Jiang, Zhihong, et Dongying Hu. « Molecular Mechanism of Anionic Dyes Adsorption on Cationized Rice Husk Cellulose from Agricultural Wastes ». *Journal of Molecular Liquids* 276 (février 2019): 105-14. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.11.153>.

- Jiwalak, Naparat, Saowanee Rattanaphani, John B. Bremner, et Vichitr Rattanaphani. « Equilibrium and Kinetic Modeling of the Adsorption of Indigo Carmine onto Silk ». *Fibers and Polymers* 11, n° 4 (juillet 2010): 572-79. <https://doi.org/10.1007/s12221-010-0572-2>.
- Johnson, Richard K., Audrey Zink-Sharp, Scott H. Renneckar, et Wolfgang G. Glasser. « A new bio-based nanocomposite: fibrillated TEMPO-oxidized celluloses in hydroxypropylcellulose matrix ». *Cellulose* 16, n° 2 (1 avril 2009): 227-38. <https://doi.org/10.1007/s10570-008-9269-6>.
- Joseph, Osnick, Maxime Rouez, Hélène Métivier-Pignon, Rémy Bayard, Evens Emmanuel, et Rémy Gourdon. « Adsorption of Heavy Metals on to Sugar Cane Bagasse: Improvement of Adsorption Capacities Due to Anaerobic Degradation of the Biosorbent ». *Environmental Technology* 30, n° 13 (décembre 2009): 1371-79. <https://doi.org/10.1080/09593330903139520>.
- Jossens, L., J.M. Prausnitz, W. Fritz, E.U. Schlünder, et A.L. Myers. « Thermodynamics of Multi-Solute Adsorption from Dilute Aqueous Solutions ». *Chemical Engineering Science* 33, n° 8 (1978): 1097-1106. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(78\)85015-5](https://doi.org/10.1016/0009-2509(78)85015-5).
- Joyner, Leslie G., Elliott P. Barrett, et Ronald Skold. « The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods ». *Journal of the American Chemical Society* 73, n° 7 (juillet 1951): 3155-58. <https://doi.org/10.1021/ja01151a046>.
- Kadlec, Ondřej. « The History and Present State of Dubinin's Theory of Adsorption of Vapours and Gases on Microporous Solids ». *Adsorption Science & Technology* 19, n° 1 (février 2001): 1-24. <https://doi.org/10.1260/0263617011493944>.
- Karabulut, Erdem, Torbjörn Pettersson, Mikael Ankerfors, et Lars Wågberg. « Adhesive Layer-by-Layer Films of Carboxymethylated Cellulose Nanofibril–Dopamine Covalent Bioconjugates Inspired by Marine Mussel Threads ». *ACS Nano* 6, n° 6 (26 juin 2012): 4731-39. <https://doi.org/10.1021/nn204620j>.
- Karakassides, Michael A., Dimitrios Gournis, Athanasios B. Bourlinos, Pantelis N. Trikalitis, et Thomas Bakas. « Magnetic Fe₂O₃–Al₂O₃ composites prepared by a modified wet impregnation method ». *J. Mater. Chem.* 13, n° 4 (2003): 871-76. <https://doi.org/10.1039/B211330A>.
- Kargazadeh, H., J. Huang, N. Lin, I. Ahmad, M. Mariano, A. Dufresne, S. Thomas, et Andrzej Gałęski. « Recent Developments in Nanocellulose-Based Biodegradable Polymers, Thermoplastic Polymers, and Porous Nanocomposites ». *Progress in Polymer Science* 87 (décembre 2018): 197-227. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>.
- Karickhoff, Maudie, et Aimee Howley. « Democracy in Teacher Education: Equality Verses Excellence ». *The Teacher Educator* 33, n° 2 (septembre 1997): 61-69. <https://doi.org/10.1080/08878739709555160>.
- Karim, Zoheb, Minna Hakalahti, Tekla Tammelin, et Aji P. Mathew. « In Situ TEMPO Surface Functionalization of Nanocellulose Membranes for Enhanced Adsorption of Metal Ions from Aqueous Medium ». *RSC Advances* 7, n° 9 (2017): 5232-41. <https://doi.org/10.1039/C6RA25707K>.
- Karim, Zoheb, Aji P. Mathew, Mattias Grahn, Johanne Mouzon, et Kristiina Oksman. « Nanoporous Membranes with Cellulose Nanocrystals as Functional Entity in Chitosan: Removal of Dyes from Water ». *Carbohydrate Polymers* 112 (novembre 2014): 668-76. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.06.048>.
- Karimi, Samaneh, Paridah Md. Tahir, Ali Karimi, Alain Dufresne, et Ali Abdulkhani. « Kenaf Bast Cellulosic Fibers Hierarchy: A Comprehensive Approach from Micro to Nano ». *Carbohydrate Polymers* 101 (janvier 2014): 878-85. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.106>.
- Karri, R. Rao, et J.N. Sahu. « Modeling and Optimization by Particle Swarm Embedded Neural Network for Adsorption of Zinc (II) by Palm Kernel Shell Based Activated Carbon from Aqueous Environment ». *Journal of Environmental Management* 206 (janvier 2018): 178-91. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.10.026>.
- Katheresan, Vanitha, Jibrail Kansedo, et Sie Yon Lau. « Efficiency of Various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6, n° 4 (août 2018): 4676-97. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.060>.
- Kaushik, P, et A Malik. « Fungal Dye Decolourization: Recent Advances and Future Potential ». *Environment International* 35, n° 1 (janvier 2009): 127-41. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.05.010>.
- Keller II, G. E., Anderson, R. A., et Yon, C. M. *Adsorption, Chapter 12 in Handbook of Separation Process Technology*. Édité par R.W. Rousseau. A Wiley-Interscience publication. New York: Wiley-Interscience, 1987. <https://books.google.dz/books?id=gmnWZ1zNON0C>.
- Khraisheh, M. A. M., M. A. Al-Ghouti, S. J. Allen, et M. N. Ahmad. « Effect of OH and Silanol Groups in the Removal of Dyes from Aqueous Solution Using Diatomite ». *Water Research* 39, n° 5 (1 mars 2005): 922-32. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2004.12.008>.
- Khraisheh, M, Y Aldegs, et W Mcminn. « Remediation of Wastewater Containing Heavy Metals Using Raw and Modified Diatomite ». *Chemical Engineering Journal* 99, n° 2 (15 juin 2004): 177-84. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2003.11.029>.
- Kierzek, Krzysztof, Aleksandra Piotrowska, et Jacek Machnikowski. « Cellulose-based carbon - A potential anode material for lithium-ion battery ». *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 86 (1 août 2015): 215-22. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.07.015>.

- Kim Choon, Ng, Muhammad Burhan, Muhammad Wakil Shahzad, et Azahar Bin Ismail. « A Universal Isotherm Model to Capture Adsorption Uptake and Energy Distribution of Porous Heterogeneous Surface ». *Scientific Reports* 7, n° 1 (6 septembre 2017): 10634. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-11156-6>.
- Kismir, Yasemin, et Ayse Z. Aroguz. « Adsorption Characteristics of the Hazardous Dye Brilliant Green on Saklıkent Mud ». *Chemical Engineering Journal* 172, n° 1 (août 2011): 199-206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.090>.
- Klemm, Dieter, Brigitte Heublein, Hans-Peter Fink, et Andreas Bohn. « Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material ». *Angewandte Chemie International Edition* 44, n° 22 (30 mai 2005): 3358-93. <https://doi.org/10.1002/anie.200460587>.
- Knoerr, Raphaël, Jocelyne Brendlé, Bénédicte Lebeau, et Hervé Demais. « Elaboration of Copper Hydroxide Phase Modified Diatomite and Their Application in Lead Ions Immobilization ». *New J. Chem.* 35, n° 2 (2011): 461-68. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00728E>.
- Kokol, Vanja, Mojca Božič, Robert Vogrinčič, et Aji P. Mathew. « Characterisation and Properties of Homo- and Heterogenously Phosphorylated Nanocellulose ». *Carbohydrate Polymers* 125 (10 juillet 2015): 301-13. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.056>.
- Kong, Qingming, Xuejun Wang, et Tao Lou. « Preparation of Millimeter-Sized Chitosan/Carboxymethyl Cellulose Hollow Capsule and Its Dye Adsorption Properties ». *Carbohydrate Polymers* 244 (septembre 2020): 116481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116481>.
- Kratochvil, David, et Bohumil Volesky. « Biosorption of Cu from Ferruginous Wastewater by Algal Biomass ». *Water Research* 32, n° 9 (septembre 1998): 2760-68. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(98\)00015-3](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(98)00015-3).
- Kreze, Tatjana, Slava Jeler, et Simona Strnad. « Correlation between Structure Characteristics and Adsorption Properties of Regenerated Cellulose Fibers ». *Materials Research Innovations* 5, n° 6 (mai 2002): 277-83. <https://doi.org/10.1007/s10019-002-0162-x>.
- Ksapabutr, Bussarin, Erdogan Gulari, et Sujitra Wongkasemjit. « Sol–Gel Transition Study and Pyrolysis of Alumina-Based Gels Prepared from Alumatrane Precursor ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 233, n° 1-3 (février 2004): 145-53. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2003.11.019>.
- Kumar, U, et M Bandyopadhyay. « Sorption of Cadmium from Aqueous Solution Using Pretreated Rice Husk ». *Bioresource Technology* 97, n° 1 (janvier 2006): 104-9. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.02.027>.
- Kunitake, Toyoki, et Seung-Woo Lee. « Molecular Imprinting in Ultrathin Titania Gel Films via Surface Sol–Gel Process ». *Analytica Chimica Acta* 504, n° 1 (février 2004): 1-6. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(03\)00811-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(03)00811-0).
- Kuo, W.G. « Decolorizing Dye Wastewater with Fenton's Reagent ». *Water Research* 26, n° 7 (juillet 1992): 881-86. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(92\)90192-7](https://doi.org/10.1016/0043-1354(92)90192-7).
- Labouyrie, L., R. Le Bec, F. Mandon, L. J. Sorrento, et N. Merlet. « Comparaison de L'Activite Biologique de Differents Charbons Actifs En Grains Comparison of Biological Activity of Different Types of Granular Activated Carbons ». *Environmental Technology* 18, n° 2 (février 1997): 151-59. <https://doi.org/10.1080/09593330.1997.9618481>.
- Lagerwall, Jan P F, Christina Schütz, Michaela Salajkova, JungHyun Noh, Ji Hyun Park, Giusy Scalia, et Lennart Bergström. « Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films ». *NPG Asia Materials* 6, n° 1 (1 janvier 2014): e80-e80. <https://doi.org/10.1038/am.2013.69>.
- Langmuir, I. « Modelisation of adsorption ». *Phys. Rev* 6 (1915): 79-80.
- Langmuir, Irving. « The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II Liquids ». *Journal of the American Chemical Society* 39, n° 9 (septembre 1917): 1848-1906. <https://doi.org/10.1021/ja02254a006>.
- Lavoine, Nathalie, Isabelle Desloges, Alain Dufresne, et Julien Bras. « Microfibrillated Cellulose – Its Barrier Properties and Applications in Cellulosic Materials: A Review ». *Carbohydrate Polymers* 90, n° 2 (octobre 2012): 735-64. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.05.026>.
- Le, Oanh Thi Hoang, Le Nhat Tran, Van Thi Doan, Quang Van Pham, Anh Van Ngo, et Huan Huu Nguyen. « Mucilage Extracted from Dragon Fruit Peel (*Hylocereus Undatus*) as Flocculant for Treatment of Dye Wastewater by Coagulation and Flocculation Process ». *International Journal of Polymer Science* 2020 (11 mai 2020): 1-9. <https://doi.org/10.1155/2020/7468343>.
- Lewin, Joyce C. « The Dissolution of Silica from Diatom Walls ». *Geochimica et Cosmochimica Acta* 21, n° 3-4 (janvier 1961): 182-98. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(61\)80054-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(61)80054-9).
- Li, Qingqing, et Scott Renneckar. « Molecularly thin nanoparticles from cellulose: isolation of sub-microfibrillar structures ». *Cellulose* 16, n° 6 (1 décembre 2009): 1025-32. <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9329-6>.
- Li, Tiantian, Zhu Shu, Jun Zhou, Yun Chen, Dongxue Yu, Ximing Yuan, et Yanxin Wang. « Template-Free Synthesis of Kaolin-Based Mesoporous Silica with Improved Specific Surface Area by a Novel Approach ». *Applied Clay Science* 107 (avril 2015): 182-87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.01.022>.
- Li, Yuan, Huining Xiao, Mindong Chen, Zhaoping Song, et Yi Zhao. « Absorbents Based on Maleic Anhydride-Modified Cellulose Fibers/Diatomite for Dye Removal ». *Journal of Materials Science* 49, n° 19 (octobre 2014): 6696-6704. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8270-8>.

- Liang, Hunan, et Xiao Hu. « Preparation of Magnetic Cellulose Nanocrystal -Modified Diatomite for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions ». *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCCE)*, n° Online First (février 2021). <https://doi.org/10.30492/ijcce.2021.130829.4222>.
- Liang-Ming Sun, Francis Meunier, Technique De L'Ingénieur, et Traité Génie Des Procédés. « Adsorption Aspects Théoriques ». Centre FRANÇIAS, P J2730-3, 2020. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/operations-unitaires-extractions-fluide-fluide-et-fluide-solide-42332210/adsorption-j2730/>.
- Liimatainen, Henrikki, Miikka Visanko, Juho Antti Sirviö, Osmo E. O. Hormi, et Jouko Niinimäki. « Enhancement of the Nanofibrillation of Wood Cellulose through Sequential Periodate–Chlorite Oxidation ». *Biomacromolecules* 13, n° 5 (14 mai 2012): 1592-97. <https://doi.org/10.1021/bm300319m>.
- Lillo-Ródenas, M.A., D. Cazorla-Amorós, et A. Linares-Solano. « Behaviour of Activated Carbons with Different Pore Size Distributions and Surface Oxygen Groups for Benzene and Toluene Adsorption at Low Concentrations ». *Carbon* 43, n° 8 (juillet 2005): 1758-67. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.02.023>.
- Limousin, G., J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthès, et M. Krimissa. « Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement ». *Applied Geochemistry* 22, n° 2 (février 2007): 249-75. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2006.09.010>.
- Lippens, B. « Studies on Pore Systems in Catalysts I. The Adsorption of Nitrogen; Apparatus and Calculation ». *Journal of Catalysis* 3, n° 1 (février 1964): 32-37. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(64\)90089-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(64)90089-2).
- Liu, Dong, Peng Yuan, Daoyong Tan, Hongmei Liu, Tong Wang, Mingde Fan, Jianxi Zhu, et Hongping He. « Facile Preparation of Hierarchically Porous Carbon Using Diatomite as Both Template and Catalyst and Methylene Blue Adsorption of Carbon Products ». *Journal of Colloid and Interface Science* 388, n° 1 (décembre 2012): 176-84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.023>.
- Liu, Jian, Chika Mouri, Richard Laursen, Feng Zhao, Yang Zhou, et Wenying Li. « Characterization of Dyes in Ancient Textiles from Yingpan, Xinjiang ». *Journal of Archaeological Science* 40, n° 12 (1 décembre 2013): 4444-49. <https://doi.org/10.1016/j.jas.2013.06.034>.
- Liu, Jun, Stefan Willför, et Albert Mihranyan. « On Importance of Impurities, Potential Leachables and Extractables in Algal Nanocellulose for Biomedical Use ». *Carbohydrate Polymers* 172 (septembre 2017): 11-19. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.002>.
- Liu, Kai, Lihui Chen, Liulian Huang, et Yaoneng Lai. « Evaluation of Ethylenediamine-Modified Nanofibrillated Cellulose/Chitosan Composites on Adsorption of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solution ». *Carbohydrate Polymers* 151 (octobre 2016): 1115-19. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.071>.
- Liu, Peng, Pere Ferrer Borrell, Mojca Božič, Vanja Kokol, Kristiina Oksman, et Aji P. Mathew. « Nanocelluloses and Their Phosphorylated Derivatives for Selective Adsorption of Ag⁺, Cu²⁺ and Fe³⁺ from Industrial Effluents ». *Journal of Hazardous Materials* 294 (août 2015): 177-85. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.04.001>.
- Liu, Peng, Chuantao Zhu, et Aji P. Mathew. « Mechanically Robust High Flux Graphene Oxide - Nanocellulose Membranes for Dye Removal from Water ». *Journal of Hazardous Materials* 371 (juin 2019): 484-93. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.009>.
- Liu, Shilin, Dandan Tao, Huiyu Bai, et Xiaoya Liu. « Cellulose-nanowhisker-templated Synthesis of Titanium Dioxide/Cellulose Nanomaterials with Promising Photocatalytic Abilities ». *Journal of Applied Polymer Science* 126, n° S1 (25 octobre 2012). <https://doi.org/10.1002/app.36637>.
- Llewellyn, Philip L., et Guillaume Maurin. « Gas Adsorption in Zeolites and Related Materials ». In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 168:555-XVI. Elsevier, 2007. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80805-6](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80805-6).
- Lodeiro, P, B Cordero, J Barriada, R Herrero, et M Sastredevicente. « Biosorption of Cadmium by Biomass of Brown Marine Macroalgae ». *Bioresource Technology* 96, n° 16 (novembre 2005): 1796-1803. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.01.002>.
- Loow, Yu-Loong, Ta Yeong Wu, Khang Aik Tan, Yung Shen Lim, Lee Fong Siow, Jamaliah Md. Jahim, Abdul Wahab Mohammad, et Wen Hui Teoh. « Recent Advances in the Application of Inorganic Salt Pretreatment for Transforming Lignocellulosic Biomass into Reducing Sugars ». *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 63, n° 38 (30 septembre 2015): 8349-63. <https://doi.org/10.1021/acs.jafc.5b01813>.
- Lopez-Ramon, M.V., F. Stoeckli, C. Moreno-Castilla, et F. Carrasco-Marin. « On the Characterization of Acidic and Basic Surface Sites on Carbons by Various Techniques ». *Carbon* 37, n° 8 (janvier 1999): 1215-21. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00317-0](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00317-0).
- Louise, Levien, T. Prewitt Charles, et J. Weidner Donald. « Structure and elastic properties of quartz at pressure ». *American Mineralogist* 65, n° 9-10 (1980): 920-30.
- Lowell, S., et S. Lowell, éd. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size, and density*. Particle technology series 16. Dordrecht ; Boston: Springer, 2006.
- Lowell, S., et J.E. Shields. *Powder Surface Area and Porosity*. 3rd ed. Particle Technology Series. London ; New York: Springer Science & Business Media, Chapman & Hall, 1991. <https://books.google.dz/books?id=3qK1czSv0iYC>.

- M. Le Fustec. *Technologie des matières et industries textiles*. 7e éd. PARIS: Editions Eyrolles, 1976. https://infodoc.agroparistech.fr/index.php?lvl=notice_display&id=62911.
- Ma, Tian, Yunhai Wu, Ningning Liu, et Yuning Wu. « Hydrolyzed Polyacrylamide Modified Diatomite Waste as a Novel Adsorbent for Organic Dye Removal: Adsorption Performance and Mechanism Studies ». *Polyhedron* 175 (janvier 2020): 114227. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114227>.
- Maatar, Wafa, et Sami Boufi. « Poly(Methacrylic Acid-Co-Maleic Acid) Grafted Nanofibrillated Cellulose as a Reusable Novel Heavy Metal Ions Adsorbent ». *Carbohydrate Polymers* 126 (1 août 2015): 199-207. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.03.015>.
- Mackay, D.M., et P.V. Roberts. « The Influence of Pyrolysis Conditions on Yield and Microporosity of Lignocellulosic Chars ». *Carbon* 20, n° 2 (1982): 95-104. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(82\)90413-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(82)90413-4).
- Mahfoudhi, Norhene, et Sami Boufi. « Nanocellulose as a novel nanostructured adsorbent for environmental remediation: a review ». *Cellulose* 24, n° 3 (1 mars 2017): 1171-97. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1194-0>.
- Manceau, A., M. A. Marcus, et N. Tamura. « Quantitative Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments by Synchrotron X-Ray Techniques ». *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 49, n° 1 (1 janvier 2002): 341-428. <https://doi.org/10.2138/gsrmg.49.1.341>.
- MARCHESSAULT, R. H., F. F. MOREHEAD, et N. M. WALTER. « Liquid Crystal Systems from Fibrillar Polysaccharides ». *Nature* 184, n° 4686 (1 août 1959): 632-33. <https://doi.org/10.1038/184632a0>.
- Mattonai, M, D Pawcenis, S Del Seppia, J Łojewska, et E Ribechini. « Effect of Ball-Milling on Crystallinity Index, Degree of Polymerization and Thermal Stability of Cellulose. » *Bioresource Technology* 270 (7 septembre 2018): 270-77. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.09.029>.
- Mautner, Andreas, Yosi Kwaw, Kathrin Weiland, Mlando Mvubu, Anton Botha, Maya Jacob John, Asanda Mtibe, Gilberto Siqueira, et Alexander Bismarck. « Natural Fibre-Nanocellulose Composite Filters for the Removal of Heavy Metal Ions from Water ». *Industrial Crops and Products* 133 (juillet 2019): 325-32. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.03.032>.
- McKay, G., J. F. Porter, et G. R. Prasad. « The Removal of Dye Colours from Aqueous Solutions by Adsorption on Low-cost Materials ». *Water, Air, and Soil Pollution* 114, n° 3 (1 septembre 1999): 423-38. <https://doi.org/10.1023/A:1005197308228>.
- Mezohegyi, Gergo, Frank P. Van Der Zee, Josep Font, Agustí Fortuny, et Azael Fabregat. « Towards Advanced Aqueous Dye Removal Processes: A Short Review on the Versatile Role of Activated Carbon ». *Journal of Environmental Management* 102 (juillet 2012): 148-64. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.02.021>.
- Michalak, Izabela, Katarzyna Chojnacka, et Anna Witek-Krowiak. « State of the Art for the Biosorption Process—a Review ». *Applied Biochemistry and Biotechnology* 170, n° 6 (juillet 2013): 1389-1416. <https://doi.org/10.1007/s12010-013-0269-0>.
- Missoum, Karim, Mohamed Belgacem, et Julien Bras. « Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review ». *Materials* 6, n° 5 (3 mai 2013): 1745-66. <https://doi.org/10.3390/ma6051745>.
- Mittal, Alok, Jyoti Mittal, et Lisha Kurup. « Batch and Bulk Removal of Hazardous Dye, Indigo Carmine from Wastewater through Adsorption ». *Journal of Hazardous Materials* 137, n° 1 (septembre 2006): 591-602. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.02.047>.
- Moghadam, Peyman Z., Aurelia Li, Seth B. Wiggan, Andi Tao, Andrew G. P. Maloney, Peter A. Wood, Suzanna C. Ward, et David Fairen-Jimenez. « Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future ». *Chemistry of Materials* 29, n° 7 (11 avril 2017): 2618-25. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b00441>.
- Mohamed, Essam A., Ali Q. Selim, Ahmed M. Zayed, Sridhar Komarneni, Mohamed Mobarak, et Moaz K. Seliem. « Enhancing Adsorption Capacity of Egyptian Diatomaceous Earth by Thermo-Chemical Purification: Methylene Blue Uptake ». *Journal of Colloid and Interface Science* 534 (janvier 2019): 408-19. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.09.024>.
- Mohammed Amin Chemrak. « Elimination du mercure en phase aqueuse et en phase gazeuse par un nouvel adsorbant activé ». Thèse de doctorat en Sciences, Génie des Procédés, Université Abdelhamid IBN BADIS DE MOSTAGANEM, 2018. <https://www.researchgate.net/publication/330997485>.
- Mohammed, Nishil, Nathan Grishkewich, Richard M. Berry, et Kam Chiu Tam. « Cellulose Nanocrystal–Alginate Hydrogel Beads as Novel Adsorbents for Organic Dyes in Aqueous Solutions ». *Cellulose* 22, n° 6 (décembre 2015): 3725-38. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0747-3>.
- Mohammed, Nishil, Han Lian, Muhammad Shahidul Islam, MacKenzie Strong, Zengqian Shi, Richard M. Berry, Hou-Yong Yu, et Kam Chiu Tam. « Selective Adsorption and Separation of Organic Dyes Using Functionalized Cellulose Nanocrystals ». *Chemical Engineering Journal* 417 (août 2021): 129237. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129237>.
- Mohan, Dinesh, Charles U. Pittman, et Philip H. Steele. « Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: A Critical Review ». *Energy & Fuels* 20, n° 3 (1 mai 2006): 848-89. <https://doi.org/10.1021/ef0502397>.
- Mohan, Dinesh, Kunwar P. Singh, Gurdeep Singh, et Kundan Kumar. « Removal of Dyes from Wastewater Using Flyash, a Low-Cost Adsorbent ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 41, n° 15 (1 juillet 2002): 3688-95. <https://doi.org/10.1021/ie010667+>.

- Mohd Shukry, Nurul Athma, Norhidayah Abdul Hassan, Mohd Ezree Abdullah, Mohd Rosli Hainin, Nur Izzi Md. Yusoff, Mohd Zul Hanif Mahmud, Ramadhansyah Putra Jaya, Muhammad Naquiddin Mohd Warid, et Mohd Khairul Idham Mohd Satar. « Influence of Diatomite Filler on Rheological Properties of Porous Asphalt Mastic ». *International Journal of Pavement Engineering* 21, n° 4 (20 mars 2020): 428-36. <https://doi.org/10.1080/10298436.2018.1483504>.
- Moon, Robert J., Ashlie Martini, John Nairn, John Simonsen, et Jeff Youngblood. « Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites ». *Chem. Soc. Rev.* 40, n° 7 (2011): 3941-94. <https://doi.org/10.1039/C0CS00108B>.
- Moreno-Castilla, Carlos. « Adsorption of Organic Molecules from Aqueous Solutions on Carbon Materials ». *Carbon* 42, n° 1 (2004): 83-94. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2003.09.022>.
- Moscovian, Andréa S. O., Cléo T. G. V. M. T. Pires, Adriana P. Vieira, et Claudio Airoidi. « Organofunctionalized Magnesium Phyllosilicates as Mono- or Bifunctional Entities for Industrial Dyes Removal ». *RSC Advances* 2, n° 8 (2012): 3502. <https://doi.org/10.1039/c2ra00935h>.
- Mourão, P.A.M., C. Laginhas, F. Custódio, J.M.V. Nabais, P.J.M. Carrott, et M.M.L. Ribeiro Carrott. « Influence of Oxidation Process on the Adsorption Capacity of Activated Carbons from Lignocellulosic Precursors ». *Fuel Processing Technology* 92, n° 2 (février 2011): 241-46. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.04.013>.
- Mourtzinis, Ioannis, Prodromos Prodromidis, Spyros Grigorakis, Dimitris P. Makris, Costas G. Biliaderis, et Thomas Moschakis. « Natural Food Colorants Derived from Onion Wastes: Application in a Yoghurt Product ». *ELECTROPHORESIS* 39, n° 15 (août 2018): 1975-83. <https://doi.org/10.1002/elps.201800073>.
- Mozaffari Majd, Mahdieh, Vahid Kordzadeh-Kermani, Vahab Ghalandari, Anis Askari, et Mika Sillanpää. « Adsorption Isotherm Models: A Comprehensive and Systematic Review (2010–2020) ». *Science of The Total Environment* 812 (mars 2022): 151334. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.151334>.
- Mubarak, Nur Shazwani Abdul, Ali H. Jawad, et W. I. Nawawi. « Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies of Reactive Red 120 Dye Adsorption by Chitosan Beads from Aqueous Solution ». *Energy, Ecology and Environment* 2, n° 1 (1 février 2017): 85-93. <https://doi.org/10.1007/s40974-016-0027-6>.
- Mujtaba, Muhammad, Rut Fernández-Marín, Eduardo Robles, Jalel Labidi, Bahar Akyuz Yilmaz, et Houwaida Nefzi. « Understanding the Effects of Copolymerized Cellulose Nanofibers and Diatomite Nanocomposite on Blend Chitosan Films ». *Carbohydrate Polymers* 271 (novembre 2021): 118424. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118424>.
- Mukerabigwi, Jean Felix, Shaojun Lei, Lu Fan, Haili Wang, Shiyang Luo, Xiaoya Ma, Jing Qin, Xueying Huang, et Yu Cao. « Eco-Friendly Nano-Hybrid Superabsorbent Composite from Hydroxyethyl Cellulose and Diatomite ». *RSC Advances* 6, n° 38 (2016): 31607-18. <https://doi.org/10.1039/C6RA01759B>.
- Mulero, Ángel, Francisco Cuadros, Vicente Gomez-Serrano, et Laura Morala. « Physisorption at Surfaces: Two-Dimensional Models ». In *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Third Edition*, 5582-93. Taylor & Francis, 2015. <https://doi.org/10.1081/E-ESCS3-120000105>.
- Nechyporchuk, Oleksandr, Mohamed Naceur Belgacem, et Julien Bras. « Production of Cellulose Nanofibrils: A Review of Recent Advances ». *Industrial Crops and Products* 93 (décembre 2016): 2-25. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- Nechyporchuk, Oleksandr, Frédéric Pignon, et Mohamed Naceur Belgacem. « Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process ». *Journal of Materials Science* 50, n° 2 (1 janvier 2015): 531-41. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8609-1>.
- Newcombe, Gayle, Rob Hayes, et Mary Drikas. « Granular Activated Carbon: Importance of Surface Properties in the Adsorption of Naturally Occurring Organics ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 78 (octobre 1993): 65-71. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(93\)80311-2](https://doi.org/10.1016/0927-7757(93)80311-2).
- Nguyen, Vy T., Lam Q. Ha, Tu D. L. Nguyen, Phuong H. Ly, Dang Mao Nguyen, et DongQuy Hoang. « Nanocellulose and Graphene Oxide Aerogels for Adsorption and Removal Methylene Blue from an Aqueous Environment ». *ACS Omega* 7, n° 1 (11 janvier 2022): 1003-13. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c05586>.
- Nickerson, R. F., et J. A. Habrle. « Cellulose Intercrystalline Structure ». *Industrial & Engineering Chemistry* 39, n° 11 (novembre 1947): 1507-12. <https://doi.org/10.1021/ie50455a024>.
- Nigam, Poonam, Ibrahim M. Banat, Dalel Singh, et Roger Marchant. « Microbial Process for the Decolorization of Textile Effluent Containing Azo, Diazo and Reactive Dyes ». *Process Biochemistry* 31, n° 5 (juin 1996): 435-42. [https://doi.org/10.1016/0032-9592\(95\)00085-2](https://doi.org/10.1016/0032-9592(95)00085-2).
- Nishiyama, Yoshiharu, Junji Sugiyama, Henri Chanzy, et Paul Langan. « Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I_α from Synchrotron X-Ray and Neutron Fiber Diffraction ». *Journal of the American Chemical Society* 125, n° 47 (1 novembre 2003): 14300-306. <https://doi.org/10.1021/ja037055w>.
- Nouar, Farid, Georges Mouchaham, et Christian Serre. « Metal-Organic Frameworks (MOFs) - Fabrication, propriétés et applications ». *Étude et propriétés des métaux*, décembre 2021. <https://doi.org/10.51257/a-v1-m4795>.
- Noüfel, Kamel, Nassima Djebri, Nadia Boukhalfa, Mokhtar Boutahala, et Achour Dakhouche. « Removal of Bisphenol A and Trichlorophenol from Aqueous Solutions by Adsorption with Organically Modified Bentonite, Activated Carbon Composites: A Comparative Study in Single and Binary Systems ».

- Groundwater for Sustainable Development* 11 (octobre 2020): 100477. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2020.100477>.
- Ofomaja, Augustine E. « Kinetics and Mechanism of Methylene Blue Sorption onto Palm Kernel Fibre ». *Process Biochemistry* 42, n° 1 (janvier 2007): 16-24. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2006.07.005>.
- Oliveira, Larissa V.F., Simona Bennici, Ludovic Josien, Lionel Limousy, Marcos A. Bizeto, et Fernanda F. Camilo. « Free-Standing Cellulose Film Containing Manganese Dioxide Nanoparticles and Its Use in Discoloration of Indigo Carmine Dye ». *Carbohydrate Polymers* 230 (février 2020): 115621. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115621>.
- Oltra, L. G, Verdú, C. M., et Nadal, G. B. « The contributions of Payen and Labillardière to the development of colorimetry ». *Bulletin for the History of Chemistry* 26, n° 1 (2001): 57-65.
- Olwill, Aisling, Helen Hughes, Micháel O'Riordain, et Peter McLoughlin. « The Use of Molecularly Imprinted Sol-Gels in Pharmaceutical Separations ». *Biosensors and Bioelectronics* 20, n° 6 (décembre 2004): 1045-50. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2004.04.029>.
- Onsager, Lars. « Crystal Statistics. I. A Two-Dimensional Model with an Order-Disorder Transition ». *Physical Review* 65, n° 3-4 (1 février 1944): 117-49. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.65.117>.
- Oukssel, Louiza, Riadh Bourzami, Salah Chafaa, et Nadjib Chafai. « Solvent and Catalyst-Free Synthesis, Corrosion Protection, Thermodynamic, MDS and DFT Calculation of Two Environmentally Friendly Inhibitors: Bis-Phosphonic Acids ». *Journal of Molecular Structure* 1222 (décembre 2020): 128813. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128813>.
- Oukssel, Louiza, Salah Chafaa, Riadh Bourzami, Noudjoud Hamdouni, Miloud Sebais, et Nadjib Chafai. « Crystal Structure, Vibrational, Spectral Investigation, Quantum Chemical DFT Calculations and Thermal Behavior of Diethyl [Hydroxy (Phenyl) Methyl] Phosphonate ». *Journal of Molecular Structure* 1144 (septembre 2017): 389-95. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.05.029>.
- Özacar, Mahmut, et İ. Ayhan Şengil. « Adsorption of Metal Complex Dyes from Aqueous Solutions by Pine Sawdust ». *Bioresource Technology* 96, n° 7 (mai 2005): 791-95. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.07.011>.
- P. Le Cloirec, F. Delage, P. Pré, et S. Giraudet. « Visualization of the exothermal VOC adsorption in a fixed-bed activated carbon adsorber ». *Environmental Technology* 33, n° 3 (2012): 285-90. <https://doi.org/10.1080/09593330.2011.571713>.
- Pääkkö, M., M. Ankerfors, H. Kosonen, A. Nykänen, S. Ahola, M. Österberg, J. Ruokolainen, et al. « Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels ». *Biomacromolecules* 8, n° 6 (1 juin 2007): 1934-41. <https://doi.org/10.1021/bm061215p>.
- Pachaiappan, Rekha, Lorena Cornejo-Ponce, Rathika Rajendran, Kovendhan Manavalan, Vincent Femilaa Rajan, et Fathi Awad. « A Review on Biofiltration Techniques: Recent Advancements in the Removal of Volatile Organic Compounds and Heavy Metals in the Treatment of Polluted Water ». *Bioengineered* 13, n° 4 (1 avril 2022): 8432-77. <https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2050538>.
- Pan, Yi-Fong, Cary T. Chiou, et Tsair-Fuh Lin. « Adsorption of Arsenic(V) by Iron-Oxide-Coated Diatomite (IOCD) ». *Environmental Science and Pollution Research* 17, n° 8 (septembre 2010): 1401-10. <https://doi.org/10.1007/s11356-010-0325-z>.
- Pascaud, Patricia. « Apatites nanocristallines biomimétiques comme modèles de la réactivité osseuse: étude des propriétés d'adsorption et de l'activité cellulaire d'un bisphosphonate, le tiludronate ». Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2012.
- Paszczyński, A, M B Pasti-Grigsby, S Goszczynski, R L Crawford, et D L Crawford. « Mineralization of Sulfonated Azo Dyes and Sulfanilic Acid by Phanerochaete Chrysosporium and Streptomyces Chromofuscus ». *Applied and Environmental Microbiology* 58, n° 11 (novembre 1992): 3598-3604. <https://doi.org/10.1128/aem.58.11.3598-3604.1992>.
- Pawar, S.M., A.V. Moholkar, et C.H. Bhosale. « Influence of pH on Electrochemically Deposited CdSe Thin Films ». *Materials Letters* 61, n° 4-5 (février 2007): 1034-38. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.044>.
- Peel, Russell G., et Andrew. Benedek. « Attainment of Equilibrium in Activated Carbon Isotherm Studies ». *Environmental Science & Technology* 14, n° 1 (janvier 1980): 66-71. <https://doi.org/10.1021/es60161a013>.
- Phan, Ngoc Hoa, Sebastien Rio, Catherine Faur, Laurence Le Coq, Pierre Le Cloirec, et Thanh Hong Nguyen. « Production of Fibrous Activated Carbons from Natural Cellulose (Jute, Coconut) Fibers for Water Treatment Applications ». *Carbon* 44, n° 12 (octobre 2006): 2569-77. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.048>.
- Polanyi, M. « Adsorption from the point of view of the Third Law of Thermodynamics ». *Verh. Deut. Phys. Ges* 16 (1914): 1012-16.
- Prado, Alexandre G.S., et Claudio Airoidi. « The Pesticide 3-(3,4-Dichlorophenyl)-1,1-Dimethylurea (Diuron) Immobilized on Silica Gel Surface ». *Journal of Colloid and Interface Science* 236, n° 1 (avril 2001): 161-65. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.7401>.
- Prado, Alexandre G.S, Bárbara S Miranda, et Guilherme V.M Jacintho. « Interaction of Indigo Carmine Dye with Silica Modified with Humic Acids at Solid/Liquid Interface ». *Surface Science* 542, n° 3 (septembre 2003): 276-82. [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00990-7](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00990-7).

- Prado, Alexandre, Jocilene Torres, Elaine Faria, et Sílvia Dias. « Comparative adsorption studies of indigo carmine dye on chitin and chitosan ». *Journal of colloid and interface science* 277 (1 octobre 2004): 43-47. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.056>.
- Production, Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel Sous-Commission. *Manuel de traitement des eaux d'injection*. TECHNIP, 1973. Éditions Technip, 1973. <https://books.google.dz/books?id=FvTkPpNUoVQC>.
- Qiao, Han, Yanmei Zhou, Fang Yu, Enze Wang, Yinghao Min, Qi Huang, Lanfang Pang, et Tongsen Ma. « Effective Removal of Cationic Dyes Using Carboxylate-Functionalized Cellulose Nanocrystals ». *Chemosphere* 141 (décembre 2015): 297-303. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.078>.
- Qing, Yan, Ronald Sabo, J.Y. Zhu, Umesh Agarwal, Zhiyong Cai, et Yiqiang Wu. « A Comparative Study of Cellulose Nanofibrils Disintegrated via Multiple Processing Approaches ». *Carbohydrate Polymers* 97, n° 1 (août 2013): 226-34. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.04.086>.
- Qua, E H, et P R Hornsby. « Preparation and Characterisation of Nanocellulose Reinforced Polyamide-6 ». *Plastics, Rubber and Composites* 40, n° 6-7 (septembre 2011): 300-306. <https://doi.org/10.1179/1743289810Y.0000000019>.
- Rabia, A. R., A. H. Ibrahim, et N. N. Zulkepli. « Activated alumina preparation and characterization: The review on recent advancement ». Édité par N. Mohamed Noor et A.W. Azhari. *E3S Web of Conferences* 34 (2018): 02049. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20183402049>.
- Radjai, Manelle, Hana Ferkous, Zayneb Jebali, Hatem Majdoub, Riadh Bourzami, Guy Raffin, Mahdi Achour, Antonio Gil, et Mokhtar Boutahala. « Adsorptive Removal of Cationic and Anionic Dyes on a Novel Mesoporous Adsorbent Prepared from Diatomite and Anionic Cellulose Nanofibrils: Experimental and Theoretical Investigations ». *Journal of Molecular Liquids* 361 (septembre 2022): 119670. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119670>.
- Rafatullah, Mohd., Othman Sulaiman, Rokiah Hashim, et Anees Ahmad. « Adsorption of Methylene Blue on Low-Cost Adsorbents: A Review ». *Journal of Hazardous Materials* 177, n° 1-3 (mai 2010): 70-80. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.12.047>.
- Rafii, F., J.D. Hall, et C.E. Cerniglia. « Mutagenicity of Azo Dyes Used in Foods, Drugs and Cosmetics before and after Reduction by Clostridium Species from the Human Intestinal Tract ». *Food and Chemical Toxicology* 35, n° 9 (septembre 1997): 897-901. [https://doi.org/10.1016/S0278-6915\(97\)00060-4](https://doi.org/10.1016/S0278-6915(97)00060-4).
- Ramalho, Patricia A, H Scholze, M.Helena Cardoso, M.Teresa Ramalho, et A.M Oliveira-Campos. « Improved Conditions for the Aerobic Reductive Decolourisation of Azo Dyes by Candida Zeylanoides ». *Enzyme and Microbial Technology* 31, n° 6 (novembre 2002): 848-54. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(02\)00189-8](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(02)00189-8).
- Rånby, Bengt G. « Fibrous Macromolecular Systems. Cellulose and Muscle. The Colloidal Properties of Cellulose Micelles ». *Discuss. Faraday Soc.* 11, n° 0 (1951): 158-64. <https://doi.org/10.1039/DF9511100158>.
- Rauf, Muhammad A., et S. Salman Ashraf. « Survey of Recent Trends in Biochemically Assisted Degradation of Dyes ». *Chemical Engineering Journal* 209 (octobre 2012): 520-30. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.015>.
- Reddad, Zacaria, Claire Gerente, Yves Andres, et Pierre Le Cloirec. « Adsorption of Several Metal Ions onto a Low-Cost Biosorbent: Kinetic and Equilibrium Studies ». *Environmental Science & Technology* 36, n° 9 (1 mai 2002): 2067-73. <https://doi.org/10.1021/es0102989>.
- Robinson, Tim, Bennett Chandran, G Sathya Naidu, et Poonam Nigam. « Studies on the Removal of Dyes from a Synthetic Textile Effluent Using Barley Husk in Static-Batch Mode and in a Continuous Flow, Packed-Bed, Reactor ». *Bioresource Technology* 85, n° 1 (octobre 2002): 43-49. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(02\)00070-6](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(02)00070-6).
- Rocher, Ph. « Mémento roches et minéraux industriels—Diatomites ». Bureau de Recherches Géologiques et Minières, 1995. <http://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-38758-FR.pdf>.
- Rodríguez-Reinoso, F., M. Molina-Sabio, et M.T. González. « The Use of Steam and CO₂ as Activating Agents in the Preparation of Activated Carbons ». *Carbon* 33, n° 1 (1995): 15-23. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)00100-E](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)00100-E).
- Rouquerol, Françoise. *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*. Second edition. Kidlington, Oxford: Academic Press, 2014.
- Rouquerol, Françoise, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, P. L. Llewellyn, et G. Maurin. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology and applications*. Second edition. Amsterdam: Elsevier/AP, 2014.
- Rouquerol, J., D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, et K. K. Unger. « Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* 66, n° 8 (1 janvier 1994): 1739-58. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- Rouquerol, J., P. Llewellyn, et F. Rouquerol. « Is the Bet Equation Applicable to Microporous Adsorbents? » In *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160:49-56. Elsevier, 2007. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(07)80008-5).

- Rouquerol, Jean, Gino V. Baron, Renaud Denoyel, Herbert Giesche, Johan Groen, Peter Klobes, Pierre Levitz, et al. « The Characterization of Macroporous Solids: An Overview of the Methodology ». *Microporous and Mesoporous Materials* 154 (mai 2012): 2-6. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.09.031>.
- Rudina BLETA. « Systèmes fluorés pour la conception de matériaux poreux. Matrices pour la physisorption de biomolécules. » Thèse de doctorat en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, Equipe Physico-chimie des Colloïdes - Université Henri Poincaré -Faculté des Sciences et Techniques, 2007. http://docnum.univ-lorraine.fr/public/SCD_T_2007_0111_BLETA.pdf.
- Rudziński, W., William A. Steele, et G. Zgrablich, éd. *Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces*. Studies in surface science and catalysis 104. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1997.
- Ruthven, Douglas M. « Past Progress and Future Challenges in Adsorption Research ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39, n° 7 (1 juillet 2000): 2127-31. <https://doi.org/10.1021/ie000060d>.
- Rytwo, G., et E. Ruiz-Hitzky. « Enthalpies of Adsorption of Methylene Blue and Crystal Violet to Montmorillonite ». *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 71, n° 3 (1 mars 2003): 751-59. <https://doi.org/10.1023/A:1023309806214>.
- S. Binet, S. Malard, M. Ricaud, A. Romero-Hariot, B. Savary. « Fibres de cellulose, Fiche toxicologique n° 282 ». INRS, Institut National de Recherche et Sécurité-Santé et sécurité au travail , Base de données FICHES TOXICOLOGIQUES, dition 2011. https://www.inrs.fr/dms/ficheTox/FicheFicheTox/FICHETOX_282-2/FicheTox_282.pdf.
- S. Chakraborty, M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De, et J.K. Basu. « Nanofiltration of Textile Plant Effluent for Color Removal and Reduction in COD ». *Separation and Purification Technology* 31, n° 2 (mai 2003): 141-51. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(02\)00177-6](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(02)00177-6).
- S. Colin – E. Fournier (BRGM). « Fiche de synthèse-Mémento: diatomite ». BRGM ©, géosciences pour une terre durable, septembre 2020. https://mineralinfo.fr/sites/default/files/documents/2021-03/fiche_diatomite_2020.pdf.
- Saito, T., Masayuki Hirota, Naoyuki Tamura, Satoshi Kimura, Hayaka Fukuzumi, Laurent Heux, et Akira Isogai. « Individualization of Nano-Sized Plant Cellulose Fibrils by Direct Surface Carboxylation Using TEMPO Catalyst under Neutral Conditions ». *Biomacromolecules* 10, n° 7 (13 juillet 2009): 1992-96. <https://doi.org/10.1021/bm900414t>.
- Saito, T., et Akira Isogai. « Introduction of Aldehyde Groups on Surfaces of Native Cellulose Fibers by TEMPO-Mediated Oxidation ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 289, n° 1-3 (octobre 2006): 219-25. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.04.038>.
- Saito, T., Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, et Akira Isogai. « Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose ». *Biomacromolecules* 8, n° 8 (13 août 2007): 2485-91. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>.
- Saito, T., Yoshiharu Nishiyama, Jean-Luc Putaux, Michel Vignon, et Akira Isogai. « Homogeneous Suspensions of Individualized Microfibrils from TEMPO-Catalyzed Oxidation of Native Cellulose ». *Biomacromolecules* 7, n° 6 (1 juin 2006): 1687-91. <https://doi.org/10.1021/bm060154s>.
- Saito, T., Y. Okita, T.T. Nge, J. Sugiyama, et A. Isogai. « TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose: Microscopic Analysis of Fibrous Fractions in the Oxidized Products ». *Carbohydrate Polymers* 65, n° 4 (septembre 2006): 435-40. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2006.01.034>.
- Salas, Carlos, Tiina Nypelö, Carlos Rodriguez-Abreu, Carlos Carrillo, et Orlando J. Rojas. « Nanocellulose Properties and Applications in Colloids and Interfaces ». *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19, n° 5 (octobre 2014): 383-96. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.10.003>.
- Samiey, Babak, et Abbas Dadkhah Tehrani. « Study of Adsorption of Janus Green B and Methylene Blue on Nanocrystalline Cellulose ». *Journal of the Chinese Chemical Society* 62, n° 2 (février 2015): 149-62. <https://doi.org/10.1002/jccs.201400093>.
- Sangeetha, V. H., T. O. Varghese, et Sanjay K. Nayak. « Isolation and Characterisation of Nanofibrillated Cellulose from Waste Cotton: Effects on Thermo-Mechanical Properties of Polylactic Acid/MA-g-SEBS Blends ». *Iranian Polymer Journal* 28, n° 8 (août 2019): 673-83. <https://doi.org/10.1007/s13726-019-00733-3>.
- Santos, Rodrigo Felipe, José Carlos Lopes Ribeiro, José Maria Franco De Carvalho, Washington Luiz Esteves Magalhães, Leonardo Gonçalves Pedroti, Gustavo Henrique Nalon, et Gustavo Emilio Soares De Lima. « Nanofibrillated Cellulose and Its Applications in Cement-Based Composites: A Review ». *Construction and Building Materials* 288 (juin 2021): 123122. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123122>.
- Santos, Sílvia CR, et Rui AR Boaventura. « Adsorption of cationic and anionic azo dyes on sepiolite clay: equilibrium and kinetic studies in batch mode ». *Journal of environmental chemical engineering* 4, n° 2 (2016): 1473-83.
- Saratale, R.G., G.D. Saratale, J.S. Chang, et S.P. Govindwar. « Bacterial Decolorization and Degradation of Azo Dyes: A Review ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42, n° 1 (janvier 2011): 138-57. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2010.06.006>.

- Sayah, Naima, Abdellah Bakhti, et Nathalie Fagel. « Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée ». *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science* 30, n° 2 (2017): 103-12. <https://doi.org/10.7202/1042921ar>.
- Scheele, C.W., J.R. Forster, et R. Kirwan. *Chemical Observations and Experiments on Air and Fire*. Eighteenth century collections online. J. Johnson, 1780. <https://books.google.dz/books?id=4hLOfWGt0jsC>.
- Sehaqui, Houssine, Uxua Perez De Larraya, Peng Liu, Numa Pfenninger, Aji P. Mathew, Tanja Zimmermann, et Philippe Tingaut. « Enhancing Adsorption of Heavy Metal Ions onto Biobased Nanofibers from Waste Pulp Residues for Application in Wastewater Treatment ». *Cellulose* 21, n° 4 (août 2014): 2831-44. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0310-7>.
- Sekhar, K.Chandra, S. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00061-6), J.M. Modak, et K.A. Natarajan. « Removal of Metal Ions Using an Industrial Biomass with Reference to Environmental Control ». *International Journal of Mineral Processing* 53, n° 1-2 (février 1998): 107-20. [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(97\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(97)00061-6).
- Semeraro, Paola, Vito Rizzi, Paola Fini, Sergio Matera, Pinalysa Cosma, Esther Franco, Rocío García, et al. « Interaction between Industrial Textile Dyes and Cyclodextrins ». *Dyes and Pigments* 119 (août 2015): 84-94. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.012>.
- Semião, Matheus Araújo, Charles Windson Isidoro Haminiuk, et Giselle Maria Maciel. « Residual Diatomaceous Earth as a Potential and Cost Effective Biosorbent of the Azo Textile Dye Reactive Blue 160 ». *Journal of Environmental Chemical Engineering* 8, n° 1 (février 2020): 103617. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103617>.
- Septevani, Athanasia Amanda, Annisa Rifathin, Ajeng Arum Sari, Yulianti Sampora, Gita Novi Ariani, Sudiyarmanto, et Dewi Sondari. « Oil Palm Empty Fruit Bunch-Based Nanocellulose as a Super-Adsorbent for Water Remediation ». *Carbohydrate Polymers* 229 (février 2020): 115433. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115433>.
- Sh. Gohr, Mariam, A.I. Abd-Elhamid, Ahmed A. El-Shanshory, et Hesham M.A. Soliman. « Adsorption of Cationic Dyes onto Chemically Modified Activated Carbon: Kinetics and Thermodynamic Study ». *Journal of Molecular Liquids* 346 (janvier 2022): 118227. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118227>.
- Shawabkeh, R. « Experimental Study and Modeling of Basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay ». *Applied Clay Science* 24, n° 1-2 (novembre 2003): 111-20. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00154-6).
- Sheltami, Rasha M.El., Ibrahim Abdullah, et Ishak Ahmad. « Structural Characterisation of Cellulose and Nanocellulose Extracted from Mengkuang Leaves ». *Advanced Materials Research* 545 (juillet 2012): 119-23. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.545.119>.
- Sheshdeh, Reza Khalighi, Mohammad Reza Khosravi Nikou, Khashayar Badii, Nargess Yousefi Limaee, et Gelayol Golkarnarenji. « Equilibrium and Kinetics Studies for the Adsorption of Basic Red 46 on Nickel Oxide Nanoparticles-Modified Diatomite in Aqueous Solutions ». *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45, n° 4 (juillet 2014): 1792-1802. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.02.020>.
- Shu, Hung-Yee, et Ching-Rong Huang. « Degradation of Commercial Azo Dyes in Water Using Ozonation and UV Enhanced Ozonation Process ». *Chemosphere* 31, n° 8 (octobre 1995): 3813-25. [https://doi.org/10.1016/0045-6535\(95\)00255-7](https://doi.org/10.1016/0045-6535(95)00255-7).
- Sid, Dounia, Milad Baitiche, Riadh Bourzami, Roufaida Merir, Ferhat Djerboua, Antonio Gil, et Mokhtar Boutahala. « Experimental and Theoretical Studies of the Interaction of Ketoprofen in Halloysite Nanotubes A: *Physicochemical and Engineering Aspects* 627 (octobre 2021): 127136. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127136>.
- Sid, Dounia, Yahia Salem, Milad Baitiche, Ferhat Djerboua, Nadia Boukhalfa, et Mokhtar Boutahala. « Removal of methylene blue dye from water with low cost Nigella sativa seeds waste: kinetic, isotherm and statistical modelling ». *DESALINATION AND WATER TREATMENT* 197 (2020): 358-67. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26006>.
- Siddiqui, Nazia, Ryan H. Mills, Douglas J. Gardner, et Douglas Bousfield. « Production and Characterization of Cellulose Nanofibers from Wood Pulp ». *Journal of Adhesion Science and Technology* 25, n° 6-7 (1 janvier 2011): 709-21. <https://doi.org/10.1163/016942410X525975>.
- SING, Kenneth SW. « Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984) ». *IUPAC* 57, n° 4 (1985): 603-19.
- Sips, Robert. « On the structure of a catalyst surface ». *The Journal of Chemical Physics* 16, n° 5 (1948): 490-95.
- Siqueira, Gilberto, Sandra Tapin-Lingua, Julien Bras, Denilson da Silva Perez, et Alain Dufresne. « Morphological investigation of nanoparticles obtained from combined mechanical shearing, and enzymatic and acid hydrolysis of sisal fibers ». *Cellulose* 17, n° 6 (1 décembre 2010): 1147-58. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9449-z>.
- Sirajudheen, P., Perumal Karthikeyan, Sivakumar Vigneshwaran, et Sankaran Meenakshi. « Synthesis and Characterization of La(III) Supported Carboxymethylcellulose-Clay Composite for Toxic Dyes Removal: Evaluation of Adsorption Kinetics, Isotherms and Thermodynamics ». *International Journal of Biological Macromolecules* 161 (octobre 2020): 1117-26. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.103>.
- Siró, István, et David Plackett. « Microfibrillated Cellulose and New Nanocomposite Materials: A Review ». *Cellulose* 17, n° 3 (juin 2010): 459-94. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.

- Sood, Swati, Sandeep Kumar, Ahmad Umar, Amandeep Kaur, Surinder Kumar Mehta, et Sushil Kumar Kansal. « TiO₂ Quantum Dots for the Photocatalytic Degradation of Indigo Carmine Dye ». *Journal of Alloys and Compounds* 650 (novembre 2015): 193-98. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.164>.
- Spence, Kelley L., Richard A. Venditti, Orlando J. Rojas, Youssef Habibi, et Joel J. Pawlak. « A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods ». *Cellulose* 18, n° 4 (1 août 2011): 1097-1111. <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9533-z>.
- Sprynskyy, Myroslav, Iryna Kovalchuk, et Bogusław Buszewski. « The Separation of Uranium Ions by Natural and Modified Diatomite from Aqueous Solution ». *Journal of Hazardous Materials* 181, n° 1-3 (septembre 2010): 700-707. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.05.069>.
- Sreekumar Janardhnan, et Mohini M. Sain. « ISOLATION OF CELLULOSE MICROFIBRILS – AN ENZYMATIC APPROACH ». *BioResources*, 2006, sect. volume 1 (2).
- Sriram, Ganesan, Madhuprasad Kigga, U.T. Uthappa, Richelle M. Rego, Venkatachalam Thendral, Tushar Kumeria, Ho-Young Jung, et Mahaveer D. Kurkuri. « Naturally Available Diatomite and Their Surface Modification for the Removal of Hazardous Dye and Metal Ions: A Review ». *Advances in Colloid and Interface Science* 282 (août 2020): 102198. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102198>.
- Srivastava, Vimal C., Mahadeva M. Swamy, Indra D. Mall, Basheswar Prasad, et Indra M. Mishra. « Adsorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash and Activated Carbon: Equilibrium, Kinetics and Thermodynamics ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272, n° 1-2 (janvier 2006): 89-104. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.07.016>.
- Stoermer, Eugene F., et John P. Smol, éd. *The Diatoms: Applications for the Environmental and Earth Sciences*. 1. paperback ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
- Sugiyama, Junji, Roger Vuong, et Henri Chanzy. « Electron Diffraction Study on the Two Crystalline Phases Occurring in Native Cellulose from an Algal Cell Wall ». *Macromolecules* 24, n° 14 (juillet 1991): 4168-75. <https://doi.org/10.1021/ma00014a033>.
- Suman Koner, Anjali Pal, et Asok Adak. « Use of Surface Modified Silica gel factory Waste for Removal of 2,4-D Pesticide from Agricultural Wastewater: A case study ». *International Journal of Environmental Research* 6, n° 4 (2012): 995-1996.
- Suraja, P. V., Z. Yaakob, N. N. Biniha, M. R. Resmi, et P. P. Silija. « Photocatalytic Degradation of Dye Pollutant over Ti and Co Doped SBA-15: Comparison of Activities under Visible Light ». *Chemical Engineering Journal*, XIX 4 International Conference on Chemical Reactors (CHEMREACTOR-19), 176-177 (1 décembre 2011): 265-71. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.05.071>.
- Taipale, Tero, Monika Österberg, Antti Nykänen, Janne Ruokolainen, et Janne Laine. « Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength ». *Cellulose* 17, n° 5 (1 octobre 2010): 1005-20. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9431-9>.
- Tang, Lin, Jiangfang Yu, Ya Pang, Guangming Zeng, Yaoheng Deng, Jiajia Wang, Xiaoya Ren, Shujing Ye, Bo Peng, et Haopeng Feng. « Sustainable Efficient Adsorbent: Alkali-Acid Modified Magnetic Biochar Derived from Sewage Sludge for Aqueous Organic Contaminant Removal ». *Chemical Engineering Journal* 336 (mars 2018): 160-69. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.048>.
- Taniguchi, Takashi, et Keizo Okamura. « New Films Produced from Microfibrillated Natural Fibres ». *Polymer International* 47, n° 3 (novembre 1998): 291-94. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0126\(199811\)47:3<291::AID-PI11>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3<291::AID-PI11>3.0.CO;2-1).
- Tao, Xiaoming, Yunhai Wu, et Haitao Sha. « Cuprous Oxide-Modified Diatomite Waste from the Brewery Used as an Effective Adsorbent for Removal of Organic Dye: Adsorption Performance, Kinetics and Mechanism Studies ». *Water, Air, & Soil Pollution* 229, n° 10 (17 septembre 2018): 322. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3977-9>.
- Taylor J.S et E.P. Jacobs. *Water Treatment Membrane Processes*. Édité par AWWA Research Foundation, Lyonnaise des eaux-Dumez (Firm), et South Africa. New York: McGraw-Hill, 1996. [https://books.google.dz/books?id=vW8ZUzbTKg0C&dq=Taylor+J.S.+et+E.P.+Jacobs+\(1996\).+Water+treatment+membrane+processes.+McGRAW+HILL+\(%C3%89diteur\).+New-York,+NY,+238+p.&lr=&hl=fr&source=gbp_navlinks_s](https://books.google.dz/books?id=vW8ZUzbTKg0C&dq=Taylor+J.S.+et+E.P.+Jacobs+(1996).+Water+treatment+membrane+processes.+McGRAW+HILL+(%C3%89diteur).+New-York,+NY,+238+p.&lr=&hl=fr&source=gbp_navlinks_s).
- Tejado, Alvaro, Md. Nur Alam, Miro Antal, Han Yang, et Theo G. M. van de Ven. « Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers ». *Cellulose* 19, n° 3 (1 juin 2012): 831-42. <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9694-4>.
- Thomas, W. J., et B. D. Crittenden. *Adsorption technology and design: 2 adsorbents*. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1998.
- Thommes, Matthias, Katsumi Kaneko, Alexander V. Neimark, James P. Olivier, Francisco Rodriguez-Reinoso, Jean Rouquerol, et Kenneth S.W. Sing. « Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report) ». *Pure and Applied Chemistry* 87, n° 9-10 (1 octobre 2015): 1051-69. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- Tomul, Fatma, Yasin Arslan, Burcu Kabak, Diğdem Trak, Erdal Kendüzler, Eder C. Lima, et Hai Nguyen Tran. « Peanut Shells-Derived Biochars Prepared from Different Carbonization Processes: Comparison of

- Characterization and Mechanism of Naproxen Adsorption in Water ». *Science of The Total Environment* 726 (juillet 2020): 137828. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137828>.
- Toth, J. *Adsorption: Surfactant Science*. Édité par CRC Press. Illustrée. Surfactant Science. Taylor & Francis, 2002. <https://books.google.dz/books?id=ITMzpP1lcpkC>.
- Turbak, AF and Snyder, FW and Sandberg, KR. « Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential ». *Journal of Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposium*, 1983, ohn Wiley&Sons, Inc édition, sect. volume 37.
- Tzabar, Nir, et H. J. M. ter Brake. « Adsorption isotherms and Sips models of nitrogen, methane, ethane, and propane on commercial activated carbons and polyvinylidene chloride ». *Adsorption* 22, n° 7 (2016): 901-14.
- Valérie Jeanne-Rose, Axelle Durimel, Nady Passé-Courtin, et Sarra Gaspard. « Chapitre VIII. Les charbons actifs pour le traitement des eaux usées ». In *Eaux industrielles contaminées*, édité par Nadia Morin-Crini et Grégorio Crini, Presses universitaires de Franche-Comté Presses universitaires de Franche-Comté., 2017.
- Valli Nachiyar, C, et G Suseela Rajakumar. « Mechanism of Navitan Fast Blue S5R Degradation by Pseudomonas Aeruginosa ». *Chemosphere* 57, n° 3 (octobre 2004): 165-69. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.05.030>.
- Van Der Bruggen, Bart, Liesbeth Lejon, et Carlo Vandecasteele. « Reuse, Treatment, and Discharge of the Concentrate of Pressure-Driven Membrane Processes ». *Environmental Science & Technology* 37, n° 17 (1 septembre 2003): 3733-38. <https://doi.org/10.1021/es0201754>.
- Van Vliet, B.M., W.J. Weber Jr, et H. Hozumi. « Modeling and Prediction of Specific Compound Adsorption by Activated Carbon and Synthetic Adsorbents ». *Water Research* 14, n° 12 (janvier 1980): 1719-28. [https://doi.org/10.1016/0043-1354\(80\)90107-4](https://doi.org/10.1016/0043-1354(80)90107-4).
- Vanden Broeck, J. *La Diatomite: (Kieselgur), les diatomées et leurs emplois dans l'industrie*, par Jules Vanden Broeck ... 3e édition. Impr. d'Astorg, 1960. <https://books.google.dz/books?id=vsYFfAEACAAJ>.
- Venkat, Priyadharsini and Shree, Vidhya and Chithananthan, Chandrananthi and Choudhary, Shreya and Surender, Krithika and Geetha, Keerthana. *Cellulose- Chapitre 4: An Update on Overview of Cellulose, Its Structure and Applications*. Vol. 201 (9). London: IntechOpen, 2019. https://books.google.dz/books?hl=fr&lr=&id=BTn8DwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA59&dq=cellulose+paper+industry&ots=VtinXHWfSE&sig=5v42w6wknPs64qoHwEmYaRFE3ro&redir_esc=y#v=onepage&q=cellulose%20paper%20industry&f=false.
- Vincent, Charles, B. Panneton, et F. Fleurat-Lessard. *La lutte physique en phytoprotection*. Paris: Éditions Inra, 2000.
- Wagh, P. B., et V. S. Shrivastava. « Removal of indigo carmine dye by using palm wood cellulose activated carbon in aqueous solution: a kinetic and equilibrium study ». *International Journal of Latest Technology in Engineering, Management & Applied Science* 4, n° 7 (2015): 106-14.
- Wang, Aiqin, et Wenbo Wang. « Superabsorbent Materials, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology ». In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, édité par Kirk-Othmer, 1^{re} éd., 1-34. Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/0471238961.supewang.a01>.
- Wang, Bei, et Mohini Sain. « Isolation of Nanofibers from Soybean Source and Their Reinforcing Capability on Synthetic Polymers ». *Composites Science and Technology* 67, n° 11-12 (septembre 2007): 2521-27. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.12.015>.
- Wang, Jingxuan, Guoquan Zhang, Sen Qiao, et Jiti Zhou. « Magnetic Fe0/Iron Oxide-Coated Diatomite as a Highly Efficient Adsorbent for Recovering Phosphorus from Water ». *Chemical Engineering Journal* 412 (mai 2021): 128696. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128696>.
- Wang, Jun, Baodong Guo, Xiangdong Zhang, Zhaohong Zhang, Jiantao Han, et Jing Wu. « Sonocatalytic Degradation of Methyl Orange in the Presence of TiO2 Catalysts and Catalytic Activity Comparison of Rutile and Anatase ». *Ultrasonics Sonochemistry* 12, n° 5 (avril 2005): 331-37. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2004.05.002>.
- Wang, Qiyang, Yixiang Wang, et Lingyun Chen. « A Green Composite Hydrogel Based on Cellulose and Clay as Efficient Absorbent of Colored Organic Effluent ». *Carbohydrate Polymers* 210 (avril 2019): 314-21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.080>.
- Wang, Shaobin, et Yuelian Peng. « Natural Zeolites as Effective Adsorbents in Water and Wastewater Treatment ». *Chemical Engineering Journal* 156, n° 1 (1 janvier 2010): 11-24. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.029>.
- Wang, Shuai, Wei Chen, Chenrui Zhang, et Hui Pan. « Efficient and Selective Adsorption of Cationic Dyes with Regenerated Cellulose ». *Chemical Physics Letters* 784 (décembre 2021): 139104. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.139104>.
- Weber, Walter J. « Evolution of a Technology ». *Journal of Environmental Engineering* 110, n° 5 (octobre 1984): 899-917. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)0733-9372\(1984\)110:5\(899\)](https://doi.org/10.1061/(ASCE)0733-9372(1984)110:5(899)).
- Weber, Walter J., et J. Carrell Morris. « Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution ». *Journal of the Sanitary Engineering Division* 89, n° 2 (avril 1963): 31-59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.

- Wei, Bing, Qinzhi Li, Jian Ning, Yuanyuan Wang, Lin Sun, et Wanfen Pu. « Macro- and Micro-Scale Observations of a Surface-Functionalized Nanocellulose Based Aqueous Nanofluids in Chemical Enhanced Oil Recovery (C-EOR) ». *Fuel* 236 (janvier 2019): 1321-33. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.105>.
- Westland, JA and Penny, GS and Lenk, DA. Forming by dispersing water-insoluble reticulated bacterial cellulose in aqueous transport medium to make mud having plastic viscosity of at least 5 cp; adding drill solids, bentonite and/or soda ash. US Patent US5362713 A US Patent US5362713 A, issued 1994.
- Westland, John A and Penny, Glenn S and Stephens, R Scott and Winslow, Alan R. Method of supporting fractures in geological formations and hydraulic fluid composition for same. US Patent 5,350,528 A, issued 1994.
- Wise, L.E., M. Murphy, et A. A. D. Adieco. *Chlorite Holocellulose, Its Fractionation and Bearing on Summative Wood Analysis and on Studies on the Hemicelluloses*. Vance, 1946. <https://books.google.dz/books?id=QZWIGwAACAAJ>.
- Wu, J, Y Yang, et J Lin. « Advanced Tertiary Treatment of Municipal Wastewater Using Raw and Modified Diatomite ». *Journal of Hazardous Materials* 127, n° 1-3 (9 décembre 2005): 196-203. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.07.016>.
- Wu, Yan, Xinyu Wu, Feng Yang, Li Xu, et Meng Sun. « Study on the Preparation and Adsorption Property of Polyvinyl Alcohol/Cellulose Nanocrystal/Graphene Composite Aerogels (PCGAs) ». *Journal of Renewable Materials* 7, n° 11 (2019): 1181-95. <https://doi.org/10.32604/jrm.2019.07493>.
- Xia, Changlei, et Sheldon Q. Shi. « Self-Activatin Process to Fabricate Activated Carbon from Kenaf ». *Wood and Fiber Science* 48 (2016): 62-69.
- Xia, Fei, Encai Ou, Lin Wang, et Jiaqiang Wang. « Photocatalytic Degradation of Dyes over Cobalt Doped Mesoporous SBA-15 under Sunlight ». *Dyes and Pigments* 76, n° 1 (1 janvier 2008): 76-81. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.08.008>.
- Xiao, Peng, Jinming Zhang, Ye Feng, Jin Wu, Jiasong He, et Jun Zhang. « Synthesis, Characterization and Properties of Novel Cellulose Derivatives Containing Phosphorus: Cellulose Diphenyl Phosphate and Its Mixed Esters ». *Cellulose* 21, n° 4 (août 2014): 2369-78. <https://doi.org/10.1007/s10570-014-0256-9>.
- Xin-hui, Duan, C. Srinivasakannan, Wen-Wen Qu, Wang Xin, Peng Jin-hui, et Zhang Li-bo. « Regeneration of Microwave Assisted Spent Activated Carbon: Process Optimization, Adsorption Isotherms and Kinetics ». *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 53 (mars 2012): 53-62. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.12.011>.
- Xiong, Wenhui, et Jian Peng. « Development and Characterization of Ferrihydrite-Modified Diatomite as a Phosphorus Adsorbent ». *Water Research* 42, n° 19 (décembre 2008): 4869-77. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.030>.
- Xu, Pengfei, Hongbo Fu, Oscar Kin-Chung Au, et Chiew-Lan Tai. « Lazy Selection: A Scribble-Based Tool for Smart Shape Elements Selection ». *ACM Transactions on Graphics* 31, n° 6 (novembre 2012): 1-9. <https://doi.org/10.1145/2366145.2366161>.
- Yaghi, Omar M., Michael O'Keeffe, Nathan W. Ockwig, Hee K. Chae, Mohamed Eddaoudi, et Jaheon Kim. « Reticular Synthesis and the Design of New Materials ». *Nature* 423, n° 6941 (juin 2003): 705-14. <https://doi.org/10.1038/nature01650>.
- Yang, Hua-Rong, Shan-Shan Li, Qing-Da An, Shang-Ru Zhai, Zuo-Yi Xiao, et Li-Ping Zhang. « Facile Transformation of Carboxymethyl Cellulose Beads into Hollow Composites for Dye Adsorption ». *International Journal of Biological Macromolecules* 190 (novembre 2021): 919-26. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.08.229>.
- Yang, R.T. *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Basic topics in psychology series. Wiley, 2003. <https://books.google.dz/books?id=7M3UkqQIaIEC>.
- Yang, Xiaodong, Yinshan Jiang, Rigu Su, Guangyu Yang, Bing Xue, et Fangfei Li. « Effects of Cellulose Carbonization on Biomass Carbon and Diatomite Composite ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 509 (novembre 2016): 314-22. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.09.021>.
- Yatome, Chizuko, Toshihiko Ogawa, Kiyoharu Itoh, Akihisa Sugiyama, et Eiichi Idaka. « Degradation of Azo Dyes by Cell-free Extract from *Aeromonas Hydrophila* Var. 24B ». *Journal of the Society of Dyers and Colourists* 103, n° 11 (novembre 1987): 395-98. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1987.tb01091.x>.
- Yazdi, M. G., M. Ivanic, Alaa Mohamed, et A. Uheida. « Surface Modified Composite Nanofibers for the Removal of Indigo Carmine Dye from Polluted Water ». *RSC Advances* 8, n° 43 (2018): 24588-98. <https://doi.org/10.1039/C8RA02463D>.
- Yu, Zhi-Hui, Shang-Ru Zhai, Hong Guo, Tian-Ming Lv, Yu Song, Feng Zhang, et Hong-Chao Ma. « Removal of Methylene Blue over Low-Cost Mesoporous Silica Nanoparticles Prepared with Naturally Occurring Diatomite ». *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 88, n° 3 (décembre 2018): 541-50. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4859-8>.
- Yuan, Peng, Dong Liu, Dao-Yong Tan, Kang-Kang Liu, Hua-Guang Yu, Yuan-Hong Zhong, Ai-Hua Yuan, Wen-Bin Yu, et Hong-Ping He. « Surface Silylation of Mesoporous/Macroporous Diatomite (Diatomaceous Earth) and Its Function in Cu(II) Adsorption: The Effects of Heating Pretreatment ». *Microporous and Mesoporous Materials* 170 (avril 2013): 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.030>.

- Yuan, Peng, Dan Yang, Zhongyu Lin, Hongping He, Xiaoyan Wen, Linjiang Wang, et Feng Deng. « Influences of Pretreatment Temperature on the Surface Silylation of Diatomaceous Amorphous Silica with Trimethylchlorosilane ». *Journal of Non-Crystalline Solids* 352, n° 36-37 (octobre 2006): 3762-71. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.035>.
- Zaghoulane-Boudiaf, Hassina, et Mokhtar Boutahala. « Kinetic Analysis of 2,4,5-Trichlorophenol Adsorption onto Acid-Activated Montmorillonite from Aqueous Solution ». *International Journal of Mineral Processing* 100, n° 3-4 (septembre 2011): 72-78. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2011.04.011>.
- Zarrouki, Mohamed. « Étude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif ». Thèse de doctorat en Génie des procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1990. <https://theses.hal.science/tel-00845070/file/19901129-Zarrouki-M-OCR.pdf>.
- Zhang, Feifang, Ayfer Yediler, Xinmiao Liang, et Antonius Kettrup. « Effects of Dye Additives on the Ozonation Process and Oxidation By-Products: A Comparative Study Using Hydrolyzed C.I. Reactive Red 120 ». *Dyes and Pigments* 60, n° 1 (janvier 2004): 1-7. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(03\)00111-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(03)00111-6).
- Zhang, Lujie, Qian Liu, Pan Hu, et Ruihua Huang. « Adsorptive removal of methyl orange using enhanced cross-linked chitosan/bentonite composite ». *Desalination and Water Treatment* 57, n° 36 (2016): 17011-22.
- Zhang, Yanxia, Ruben G. Carbonell, et Orlando J. Rojas. « Bioactive Cellulose Nanofibrils for Specific Human IgG Binding ». *Biomacromolecules* 14, n° 12 (9 décembre 2013): 4161-68. <https://doi.org/10.1021/bm4007979>.
- Zhang, Yu Xin, Ming Huang, Fei Li, Xue Li Wang, et Zhong Quan Wen. « One-Pot Synthesis of Hierarchical MnO₂-Modified Diatomites for Electrochemical Capacitor Electrodes ». *Journal of Power Sources* 246 (janvier 2014): 449-56. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.115>.
- Zhao, Yan, Guangyan Tian, Xinhui Duan, Xiuhong Liang, Junping Meng, et Jinsheng Liang. « Environmental Applications of Diatomite Minerals in Removing Heavy Metals from Water ». *Industrial & Engineering Chemistry Research* 58, n° 27 (10 juillet 2019): 11638-52. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b01941>.
- ZHENG, Quannan, Bing XUE, Shaonan XU, Yixin ZGAO, et Yinshan JIANG. « Carbonization Treatment and Adsorption Properties of Diatomite with Organics ». *Journal of The Chinese Ceramic Society* 41 (1 février 2013). <https://doi.org/10.7521/j.issn.0454-5648.2013.02.17>.
- Zhou, Chengjun, Sunyoung Lee, Kerry Dooley, et Qinglin Wu. « A Facile Approach to Fabricate Porous Nanocomposite Gels Based on Partially Hydrolyzed Polyacrylamide and Cellulose Nanocrystals for Adsorbing Methylene Blue at Low Concentrations ». *Journal of Hazardous Materials* 263 (décembre 2013): 334-41. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.047>.
- Zhou, Hongfang, Liang Zhao, Runzhou Huang, Yuhang Yang, Zhengle Que, et Yadi Pan. « Preparation of cellulose/diatomite composite material and its adsorption characteristics and kinetics ». *BioResources* 15, n° 4 (25 septembre 2020): 8728-43. <https://doi.org/10.15376/biores.15.4.8728-8743>.
- Zhou, Jiabin, Siliang Yang, Jiaguo Yu, et Zhan Shu. « Novel Hollow Microspheres of Hierarchical Zinc-Aluminum Layered Double Hydroxides and Their Enhanced Adsorption Capacity for Phosphate in Water ». *Journal of Hazardous Materials* 192, n° 3 (septembre 2011): 1114-21. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.013>.
- Zhou, Yanmei, Min Zhang, Xiaoyi Hu, Xinhai Wang, Jingyang Niu, et Tongsen Ma. « Adsorption of Cationic Dyes on a Cellulose-Based Multicarboxyl Adsorbent ». *Journal of Chemical & Engineering Data* 58, n° 2 (14 février 2013): 413-21. <https://doi.org/10.1021/je301140c>.
- Zhu, Li, Xiao-Qin Liu, Hai-Long Jiang, et Lin-Bing Sun. « Metal-Organic Frameworks for Heterogeneous Basic Catalysis ». *Chemical Reviews* 117, n° 12 (28 juin 2017): 8129-76. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00091>.
- Zhuravlev, L.T. « The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model ». *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173, n° 1-3 (novembre 2000): 1-38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- Zimmermann, T., E. Pöhler, et T. Geiger. « Cellulose Fibrils for Polymer Reinforcement ». *Advanced Engineering Materials* 6, n° 9 (septembre 2004): 754-61. <https://doi.org/10.1002/adem.200400097>.
- Zsigmondy, Richard. « Über Die Struktur Des Gels Der Kieselsäure. Theorie Der Entwässerung ». *Zeitschrift Für Anorganische Chemie* 71, n° 1 (10 août 1911): 356-77. <https://doi.org/10.1002/zaac.19110710133>.

ملخص:

تم تحضير مركب نانوي جديد، يُسمى A-CNF/DT، انطلاقاً من ألياف السليلوز النانوية الأنيونية (CNFs) المعالجة بـ (2، 2، 6، 6-تتراميثيل البيريدين-1-يل) أوكسيل (TEMPO) والدياتوميت (DT) عبر التوليف القلوي الحراري المائي. تم وسم ووصف مميزات سطح مادة الامتصاص A-CNT/DT بامتصاص N₂ عند 77 كالفن، وتقنية FTIR، وXRD، وTGA، وSEM، وTEM، واستخدمت لإزالة أصباغ الميثيلين الأزرق (MB) والأصباغ القرمزية النيلية (IC) من الماء. تمت دراسة تأثير درجة الحموضة للمحلول ودرجة الحرارة والتركيز الابتدائي وزمن التوازن. إنَّ معيار معلومات Akaike المصحح (AICc) لتصنيف متساوي درجة حرارة الامتزاز والنماذج الحركية بشكل أفضل من معامل التصحيح (R²). استناداً إلى قيم AICc، نستنتج أنَّ بيانات متساوي درجة حرارة الامتزاز الخاصة بـ IC وMB على A-CNT/DT توافقت بشكل جيد نماذج متساوي حرارة لكل من Sips وLangmuir، على التوالي. كانت قدرة الامتزاز أحادية الطبقة القصوى (q_{max}) لـ A-CNT/DT لامتصاص IC وMB هي 375.6 و175.2 مجم/جم على التوالي. تتلاءم البيانات الحركية التجريبية بشكل جيد مع نموذج الدرجة الأولى الزائفة (PFO) لامتصاص IC ونموذج الدرجة الثانية الزائفة (PSO) لامتصاص MB على A-CNT/DT. تشير العوامل الديناميكية الحرارية إلى الطبيعة الماصة للحرارة (MB) والطبيعة الطاردة للحرارة (IC) لامتصاص الأصباغ على A-CNT/DT. بالإضافة إلى ذلك، تم دراسة التفاعل بين جزيئات الأصباغ وسطح A-CNT/DT باستخدام طريقة حساب مونت كارلو (MC). أظهرت النتائج أنَّ تفاعل الأصباغ على A-CNT/DT حدث من خلال التفاعلات القطبية وغير القطبية. الدراسة الشاملة تُظهر أنَّ A-CNT/DT أثبت أنه يعمل كمادة ماصة واعدة لإزالة الأصباغ من المحاليل المائية بكفاءة.

الكلمات المفتاحية : السليلوز، الدياتوميت، مركب نانوي، الأصباغ، الامتزاز، النمذجة الجزيئية.

Résumé :

Un nouveau nanocomposite, nommé A-CNF/DT, est préparé à base de nanofibrilles de cellulose anioniques (CNFs) traitées avec le (2, 2, 6, 6-tétraméthyl pipéridine-1-yl) oxyle (TEMPO) et de diatomite (DT) via synthèse hydrothermale alcaline. L'adsorbant A-CNT/DT a été caractérisé par adsorption de N₂ à 77 K, analyse FTIR, XRD, TGA, SEM et TEM et utilisé pour éliminer les colorants bleu de méthylène (MB) et carmin d'indigo (IC) de l'eau. Les effets du pH de la solution, de la température, de la concentration initiale et du temps de contact ont été étudiés. Il a été constaté que le critère d'information d'Akaike (AIC_c) corrigé classait mieux les modèles isothermes et cinétiques d'adsorption que le coefficient de détermination (R²). Sur la base des valeurs AIC_c, les données des isothermes d'adsorption d'IC et du MB sur A-CNT/DT étaient bien ajustées par les isothermes de Langmuir et Sips, respectivement. La capacité maximale d'adsorption monocouche (q_{max}) d'A-CNT/DT pour l'adsorption d'IC et du MB était de 375,6 et 175,2 mg/g, respectivement. Les données cinétiques expérimentales s'adaptent très bien au modèle de pseudo-premier ordre pour l'adsorption d'IC et au modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de MB sur A-CNT/DT. Les paramètres thermodynamiques indiquent la nature endothermique (MB) et exothermique (IC) de l'adsorption des colorants sur A-CNT/DT. De plus, l'interaction entre les molécules de colorants et la surface A-CNT/DT a été étudiée à l'aide de la méthode de calcul de Monte-Carlo (MC). Les résultats ont montré que l'interaction des colorants sur A-CNT/DT se produisait par le biais d'interactions polaires et non polaires. L'étude globale.

Mots-Clés : Cellulose, Diatomite, Nanocomposite, Colorants, Adsorption, Modélisation Moléculaire.

Abstract :

A new nanocomposite, named A-CNF/DT, is prepared based on anionic cellulose nanofibrils (CNFs) treated with the (2, 2, 6, 6-tetramethyl piperidine-1-yl) oxyl (TEMPO) and diatomite (DT) via hydrothermal alkaline synthesis. The A-CNT/DT adsorbant was characterized by N₂ adsorption at 77 K, FTIR, XRD, TGA, SEM and TEM analysis and used to removal of methylene blue (MB) and indigo carmine (IC) dyes from water. The effects of solution pH, temperature, initial concentration, and contact time were investigated. The corrected Akaike Information Criterion (AIC_c) was found to rank adsorption isotherm and kinetic models better than error functions (R²). Based on the AIC_c values, the adsorption isotherm data of IC and MB onto A-CNT/DT were well fitted by Langmuir and Sips isotherms, respectively. The maximum monolayer adsorption capacity (q_{max}) of A-CNT/DT for the adsorption of IC and MB was 375.6 and 175.2 mg/g, respectively. The experimental kinetic data fitted very well to pseudo-first order model for adsorption of IC and pseudo-second order model for adsorption of MB onto A-CNT/DT. Thermodynamic parameters indicate endothermic (MB) and exothermic nature (IC) of dyes adsorption onto A-CNT/DT. In addition, the interaction between the dyes molecules and A-CNT/DT surface has been investigated by using Monte-Carlo calculation method (MC). The results have shown that the interaction of the dyes onto A-CNT/DT occurred through both polar and nonpolar interactions. The overall study shows that the synthesized A-CNT/DT was proved to act as a promising adsorbent to remove the dyes from the aqueous solutions proficiently.

Keywords : Cellulose, Diatomite, Nanocomposite, Dyes, Adsorption, Molecular Modeling.