



Department of Process Engineering

Ref :...../U.M/F.S.T/2024

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2024

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option:Génie des procédés de l'environnement

Thème

**UTILISATION D'UN MATERIAU POREUX POUR
L'ELIMINATION DE BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B**

Présenté par

1-BELLACHEHEB Sana

2-ADDA Kaouter

Soutenu le 13/06/ 2024 devant le jury composé de :

Présidente :	ZIANE Samira	M.C.A	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MEDJEDOUB Aicha	M.C.B	Université de Mostaganem
Encadrante	BESSAHAFatiha	M.C.A	Université de Mostaganem
Co-Encadrante	BESSAHAGania	Docteur	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2023/2024

Remerciements

Avant tous nous tenons à remercier le bon DIEU notre créateur, pour nos avoir donné la force et le courage d'accomplir ce travail.

*Nous adressons nos vifs remerciements à notre encadrante Dr « **Bessaha Fatiha** » Maître de conférences à l'université de Mostaganem pour ses compréhensions, ses patiences, ses remarques qui ont été précieuses et ses soutiens et ses conseils qui nous a apporté tout au long de ce travail dans des moments difficiles.*

*Nous sommes particulièrement honorées par la présence de **Mme Ziane Samira**, Maître de conférences à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem qui a bien accepté de présider ce jury de mémoire.*

*Mes chaleureuses remerciements vont à Mme **Medjdoub Aïda** Maître de conférences à l'université de Mostaganem.*

Nos plus sincères remerciements vont également à tous les enseignants du département génie des procédés qui nous aidés, conseillés et guidés a fin de finaliser se présent mémoire fin d'étude dans des bonnes conditions.

Sans oublier de remercier l'ensemble des personnels du laboratoire SEA2M, pour les moyens qu'ils ont mis a notre disposition et leurs encouragements.

Toute notre amitié va vers nos collègues de la promo (Master 2 GPE) et puis le personnel de l'université, pour la bonne ambiance qu'ils ont su créer.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué au succès de mon stage et qui m'ont aidé lors de la rédaction de ce mémoire.

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes chers parents, mon père et ma mère pour

Leur soutien, leur amour, leur patience et aussi leur
Encouragement.

A mes sœurs et mon frère

Mes nièces et mes neveux

A mes très chers amis

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de près a ce travail.

Sana bellacheheb

Dédicace

Je dédie ce travail

A mes chers parents, mon père et ma mère (Allah yarhamha)

Pour Leur soutien, leur amour, leur patience et aussi leur
Encouragement.

A mon marie pour son aide multiforme

A mes très chers amis

A tous ceux qui m'ont aidé de loin ou de prés a ce travail.

Kaouter Adda

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Résumé

INTRODUCTION GENERALE.....1

Références bibliographiques.....3

CHAPITRE I: GENERALITE

I.1.POLLUTION DES EAUX.....4

I.1.1.Définition de la pollution..... 4

I.1.2.Les types de polluants..... 4

I.1.2.1.Polluants biologiques..... 4

I.1.2.2.Polluants chimiques..... 4

I.1.2.3.Polluants physiques..... 5

I.2.Méthodes de dépollution des eaux (adsorption).....**Error! Bookmark not defined.**

I.2.1.Définition..... 5

I.2.2.Les types d'adsorption.....**Error! Bookmark not defined.**

I.2.2.1.Adsorption physique.....**Error! Bookmark not defined.**

I.2.2.2.Adsorption chimique.....**Error! Bookmark not defined.**

I.2.3.Principaux adsorbants.....**Error! Bookmark not defined.**

I.3.Argile..... 7

I.3.1.Définition de l'argile..... 7

I.3.2.La structure de l'argile..... 7

I.3.3.Classification de l'argile..... 8

I.3.4.Modification de l'argile..... 9

I.3.4.1.Modification thermique..... 9

I.3.4.2.Modification chimique..... 9

I.3.4.3.Modification par intercalation	9
Références bibliographiques.....	10

**CHAPITRE II: ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B
PAR ARGILE BRUTE ET MODIFIEE**

II.1.

CHAPITRE II: ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B PAR ARGILE BRUTE ET MODIFIEE.....	2
CONCLUSION GENERALE.....	39

ملخص

يبحث هذا العمل في ادمصاص اثنين من الأصباغ الموجبة: الميثيلين الأزرق (BM) والرودامين باء (RB) بواسطة الطين الخام والمعدل. تُظهر النتائج أن الأس الهيدروجيني 5.4 و 8 هو الأفضل لامتصاص الصبغين BM و RB على التوالي. يتم الوصول إلى توازن ادمصاص بعد 120 دقيقة من التلامس لكل من BM و RB، مع مساهمة الانتشار داخل الجسيمات. يتم تفضيل متساوي الاتزان مع زيادة درجة الحرارة للطين المعدل وكلا الصبغين. في حين أن قدرة ادمصاص تكون مفضلة عند درجة حرارة 25 درجة مئوية للطين الخام، مهما كانت الصبغة. يتم وصف متساوي ادمصاص للطين الخام بواسطة نموذجي Temkin و Freundlich. تشير الكميات الديناميكية الحرارية إلى أن العملية تلقائية وماصة للحرارة. تشير هذه النتائج إلى إمكانية استخدام المواد لإزالة الملوثات من مياه الصرف الصحي.

.الكلمات المفتاحية: الطين؛ الادمصاص، الصبغة؛ النموذج؛ البارامترات الديناميكية الحرارية

Résumé

Le présent travail étudie l'adsorption de deux colorants cationiques : le bleu de méthylène (BM) et la rhodamine B (RB) par l'argile brute et l'argile modifiée. Les résultats montrent qu'un pH de 5,4 et 8 est le meilleur pour l'adsorption du BM et du RB, respectivement. L'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes de contact pour la BM et la RB, avec la contribution de la diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'équilibre sont favorisées par l'augmentation de la température pour l'argile modifiée et les deux colorants. Par contre, la capacité d'adsorption est favorisée à 25°C pour l'argile brute, quel que soit le colorant. Les isothermes d'adsorption pour l'argile brute sont décrites par les modèles de Temkin et de Freundlich. Les grandeurs thermodynamiques indiquent que le processus est spontané et endothermique. Ces résultats indiquent que les matériaux peuvent être utilisés pour éliminer les polluants des eaux usées.

Mots Clés : Argile ; Adsorption ; Colorant ; modelisation, grandeurs thermodynamique.

Abstract

The present work investigates the adsorption of two cationic dyes: methylene blue (BM) and Rhodamine B (RB) by raw and modified clay. The results show that a pH of 5.4 and 8 is best for the adsorption of BM and RB, respectively. Adsorption equilibrium is reached after 120 minutes of contact for BM and RB, with the contribution of intra-particle diffusion. Equilibrium isotherms are favored with increasing temperature for modified clay and both dyes. Whereas adsorption capacity is favored at 25°C for raw clay, whatever the dye. Adsorption isotherms for raw clay are described by the Temkin and Freundlich models. The thermodynamic quantities indicate that the process is spontaneous and endothermic. These results indicate that the materials can be used to remove pollutants from wastewater.

Keywords: Clay; Adsorption; dye; Modeling; thermodynamic parameters.

INTRODUCTIONS GÉNÉRALES

Étant donné l'évolution du climat, plus de 40 % de la population mondiale fait face à la problématique de la pénurie d'eau [1]. Ainsi, la faible qualité des ressources en eau a permis de résoudre de manière efficace les problèmes de pénurie d'eau dans les systèmes d'irrigation traditionnels jusqu'à présent [2]. Toutefois, à cause de la pénurie d'eau, l'eau recyclée avec des niveaux moyens à élevés de polluants, de sédiments et de salinité a été employée comme une alternative à l'eau douce dans divers systèmes d'irrigation. Par ailleurs, de nombreux pays d'Asie et d'Afrique subsaharienne font face à une pollution de l'eau sévère en raison de la densité de population croissante [3].

Les sources d'eau considérées comme de qualité marginale sont utilisées de manière inappropriée et excessive, ce qui entraîne une pollution importante des sols, met en péril la santé humaine, favorise la dégradation de l'environnement et les problèmes de sécurité des cultures [4]. Par conséquent, de nombreuses recherches récentes ont porté sur les problèmes de qualité de l'eau dans le monde [5] causée par les rejets de nombreux polluants.

L'élimination des polluants est très souvent réalisée par des traitements chimiques classiques tels que : la coagulation-floculation, l'électrocoagulation entre autres, se sont révélés efficaces, mais dans la plupart des cas, très onéreux [6].

Mais la technique la plus efficace reste l'adsorption de polluants par des matériaux poreux. La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes [7].

L'efficacité de la technique d'adsorption dépend de la capacité de l'adsorbant et de sa surface spécifique, aujourd'hui, les matériaux adsorbants soit naturels ou synthétiques sont très nombreux, dans lesquels, le charbon actif et les argiles modifiées sont plus répandus. Plusieurs travaux ont montré que l'adsorption sur le charbon actif est aisément réalisable [8], mais les argiles ont montré également une capacité d'adsorption, dégraissant et décolorant des eaux polluées par des rejets industriels [9].

Notre objectif consiste à étudier l'adsorption de Bleu de méthylène (BM) et le Rhodamine B (RB) par l'argile brute (A) et argile modifiée par un composé organique (A-Alg). Le manuscrit est présenté de la manière suivante :

Deux grands chapitres, dont le premier chapitre présente un aperçu sur la méthode d'élimination utilisée dans ce travail, l'adsorption, les différents matériaux adsorbants. En dernier les polluants présents dans l'environnement et les polluants utilisés.

Le deuxième chapitre il est divisé en plusieurs parties. L'influence des différents paramètres sur l'adsorption Bleu de méthylène (BM) et Rhodamine B (RB) par bentonite brute et modifiée comme pH, agitation, concentration initiale de la solution de BM et RB et température... etc. Trois modèles cinétiques ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption. Langmuir, Freundlich, et Temkin, ont été utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption. Les grandeurs thermodynamiques ont été aussi déterminées.

Enfin, une conclusion générale qui résumera les principaux résultats.

Références bibliographiques

- [1]Shemer H., Wald S., Semiat R., Challenges and Solutions for Global Water Scarcity. *Membranes*. 2023, 13, 6, 612.
- [2]Saffan M. M., Koriem M. A., El-Henawy A., El-Mahdy S., El-Ramady H., Elbehiry F., Omara AE-D, Bayoumi Y., Badgar K, Prokisch J., Sustainable Production of Tomato Plants (*Solanum lycopersicum* L.) under Low-Quality Irrigation Water as Affected by Bio-Nanofertilizers of Selenium and Copper. *Sustainability*, 2022, 14 (6), 3236.
- [3]Bessaha F., Bessaha G., Ziane S., Khelifa A., Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments, *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, 2023, 42, 10, 3306-3323.
- [4]Gu P., Zhang S., Li X., Wang X., Wen T., Jehan R., Alsaedi A., Hayat T., Wang X., Recent advances in layered double hydroxidebasednanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution. *Environ Pollut*, 2018, 240, 493–505.
- [5]Mosleh S., Rahimi MR., Ghaedi M., Dashtian K., Hajati S., Sonochemical-assisted synthesis of CuO/Cu₂O/Cu nanoparticlesas efficient photocatalyst for simultaneous degradation of pollutant dyes in rotating packed bed reactor: LED illuminationand central composite design optimization. *UltrasonSonochem*, 2018, 40, 601–10
- [6]Bessaha G., Bessaha F., Bendenia S., Khelifa A.,Exchanged zeolite adsorbent for removing Cr (VI): Kinetics, thermodynamics and adsorption mechanism, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*,2022, 1-19
- [7]Bessaha F., Mahrez N., Bendenia S., Kasmi F., Marouf-Khelifa K., Khelifa A.,Characterization and Spectroscopic Study of a Heat-Treated and Acid-Leached Halloysite Used in Congo Red Adsorption.*International Journal of Intelligent Engineering & Systems*2016, 10 (3), 272-279.
- [8]Christman R.F., Minear R.A., Organics in lakes. *In Organic compounds in AquaticEnvironments*, J.P.Fant Ed Marcel Debber, New -york, 1971.
- [9]KAFI N., Traitement des eaux usées de Touggourt par l’argile de Bildet Omar, thèse de magister, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 2013, 48.

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1.INTRODUCTION

Dans ce chapitre nous allons entamer la pollution des eaux et les différentes sources de pollution. D'autre part on va faire un abrégé sur les différents matériaux adsorbant, en particulier les argiles, ainsi que la modification apportée sur cette dernière.

I.2.POLLUTION DES EAUX

I.2.1. Définition de lapollution

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'Homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La pollution de l'eau décrit généralement l'introduction ou la présence des substances nocives ou inacceptables dans l'ampleur suffisante pour modifier les indices de qualité de l'eau naturelle [1]. Un milieu aquatique est dit pollué lorsqu'on note la présence dans l'eau des agents physiques, chimiques, ou biologiques issus des activités humaines, qui la rendent impropre à son utilisation par l'homme et/ou perturbent les écosystèmes aquatiques.

I.1.2. Types de polluants

I.1.2.1. Polluants biologiques

Une pollution biologique est issue du milieu lui-même. C'est par le surdéveloppement de micro-organismes ou de végétaux micro ou macroscopiques qu'un déséquilibre du milieu environnant peut entraîner une mortalité élevée chez les autres organismes présents.

Les contaminants fécaux sont parmi les polluants biologiques des sources d'eau potable, par conséquent l'homme et les animaux domestiques sont souvent contaminés par des microbes pathogènes [2].

I.1.2.2. Polluants physiques

La pollution physique est une modification dans la structure physique par divers facteurs, il peut s'agir d'un rejet d'eau douce qui fera baisser la salinité d'un lieu, un rejet liquide ou solide de substances en modifiant la turbidité du milieu (boue, les sables,

limon...), un rejet d'eau réchauffée ou refroidie (par une centrale électrique ou une usine de dégazéification de gaz liquide) [3].

➤ **Polluants radioactifs** : qui sont occasionnés par une éventuelle radioactivité artificielle des rejets qui trouvent leur source dans l'utilisation de l'énergie nucléaire, ou de traitement de déchets radioactifs.

➤ **Polluants thermique** : Le rejet de la chaleur dans l'environnement constitue de nos jours une forme de pollution physique du milieu naturel. L'augmentation de la température de l'eau réduit la teneur en oxygène et augmente la vitesse de réaction chimique.

I.1.2.3. Polluants chimiques

La pollution chimique des eaux résulte de la libération de certaines substances minérales toxiques dans les cours d'eau. Le groupe des matières inhibitrices englobant : L'arsenic provient des pesticides, Le fluor, Le sélénium, L'uranium, Le fer et le manganèse, un autre ensemble qui regroupe : l'azote organique et ammoniacal, le phosphore et les composés organo-halogénés [3 4]. Les produits pharmaceutiques et les colorants sont aussi des produits chimiques qui provoquent des pollutions chimiques très dangereuses. Les niveaux de la pollution chimique des milieux aquatiques sont corrélés avec le niveau d'industriel. Plusieurs de ces produits sont spécifiquement conçus pour être toxiques et persistants [4-5].

Le Bleu de Méthylène et Rhodamine B sont parmi les colorants les plus utilisés. Leurs propriétés physico-chimiques sont présentées dans le Tableau I.1.

Tableau I.1. Propriétés de Bleu de Méthylène et Rhodamine B.

	BLEU DE METHYLENE	RHODAMINE B
Formule	$C_{16}H_{18}ClN_3$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse Molaire	319,8 g/mol	479,01 g/mol
T° de fusion	190 C°	210 - 211 C°
Solubilité	1 g/25 ml	50 g/L

I.1.3. Méthodes de dépollution des eaux (adsorption)

I.2.1. Définition

L'adsorption correspond à la fixation de molécules à la surface d'un matériau. C'est donc un phénomène de surface par lequel des atomes ou des molécules de gaz ou

des liquides (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) selon divers processus.

I.2.2. Types d'adsorption

I.2.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) est attribuable à l'attraction électrostatique d'un soluté par une surface polarisée, afin de maintenir l'électro neutralité. Ce type d'adsorption est caractérisé par une faible énergie de liaison de type Van Der Waals, ces types de liaison permettent la migration du liquide par capillarité au niveau des pores de l'adsorbant et donc la répartition du soluté de son solvant (eau). Dans ce cas, il n'y a pas de modification dans la structure moléculaire (les espèces adsorbées gardent les molécules d'eau qui leur sont associées). Généralement, l'adsorption physique est non spécifique et réversible, et généralement limitée par les phénomènes de diffusion [6].

I.2.2.2. Adsorption chimique

Appelée également chimisorption met en jeu des énergies de liaison importantes, du type liaisons covalentes [7] ionique ou métallique entre les espèces chimiques adsorbées et l'adsorbant. Elle s'accompagne d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible). Comme elle nécessite la formation d'interactions de forte énergie et à courte distance, la chimisorption engendre la formation d'une couche mono moléculaire [8].

I.2.3. Principaux adsorbants

Les adsorbants sont des solides poreux qui possèdent un volume poreux et une surface interne très élevés où les molécules de gaz sont adsorbées [9]. Les adsorbants se caractérisent par trois propriétés texturales principalement : la surface spécifique (rapport entre la surface accessible aux molécules et la masse d'adsorbant), le volume poreux (rapport entre le volume accessible aux molécules et la masse d'adsorbant) et la distribution en taille de pores (tailles de pores représentées dans la structure).

➤ Charbons actifs

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées. Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques μm de dimension, soit sous forme de grain. Il possède à un haut degré la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact [10].

➤ zéolithes

Les zéolithes sont des adsorbants de squelette cristalline aluminosilicate

tridimensionnel constitué de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , de formule globale $(\text{AlO}_2\text{M}, n\text{SiO}_2)$ où M représente le plus souvent un métal alcalin ou alcalino-terreux et $n \geq 1$. Ils ont structure microporeuse faite de cavités et de canaux qui leur confère des propriétés adsorbantes. Ils sont trouvés sous forme de poudre, granulés ou extrudés. La surface spécifique ne dépasse pas $900 \text{ m}^2/\text{g}$. mais, ils présentent une bonne sélectivité [11].

➤ Gels de silice

Les gels de silice sont obtenus par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minéral (sulfurique ou chlorhydrique) [12].

➤ 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 de ions ou agrégats métalliques – composés organiques induit une grande variété de structures possibles [13]. Aujourd'hui et d'après la Cambridge Structure Data base (CSD), 7% des structures enregistrées dans la base correspondent aux MOF's, ce qui correspond environ à 70.000 structures [14].

I.3. Argile

I.3.1. Définition de l'argile

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [15].

I.3.2. Structure de l'argile

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition de couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium).

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions en disposition hexagonale ou compacte.

Généralement le feuillet est formé par deux types de couches:

➤ La couche tétraédrique formée par un atome central A, en principe le silicium, entouré de quatre atomes d'oxygène (**figure 02**). Chaque tétraèdre est lié aux autres tétraèdres voisins en partageant trois angles.

➤ La couche octaédrique est formée par un atome central A, souvent l'aluminium, entouré par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (**figure 02**).

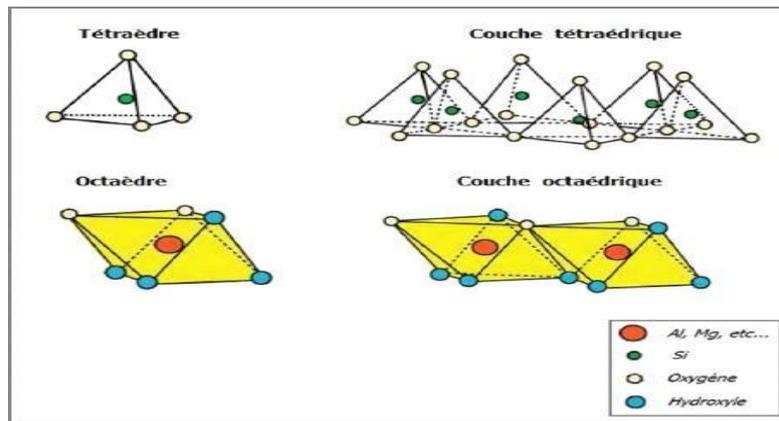


Figure I.2: Structure de la couche tétraédrique et la couche octaédrique de l'argile

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O_2^- et OH^-). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires (tétraédrique et octaédrique) peuvent venir se loger des cations de tailles variables (Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg^{2+}). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire (Figure I.3).

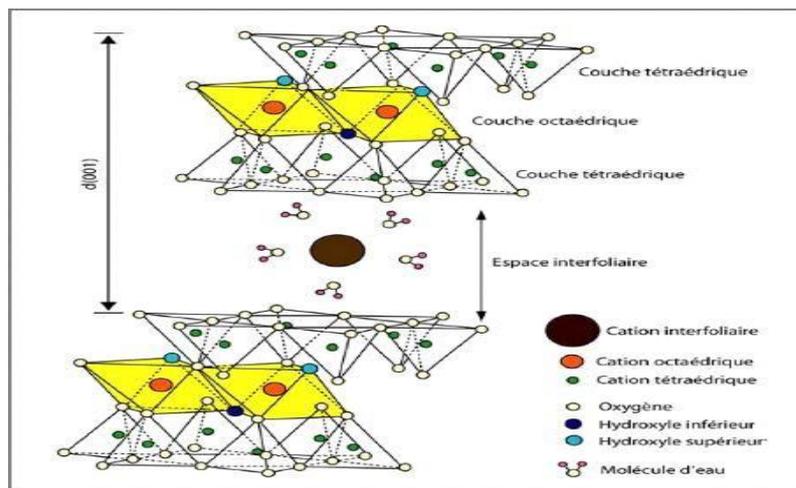


Figure I.3: Organisation structurale de l'argile.

I.3.3. Classification de l'argile

Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue quatre principaux types de minéraux :

➤ **Les minéraux de type 1:1 (ou T-O) :** une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres, l'équidistance caractéristique est d'environ $7,1 \text{ \AA}$, ce type correspond au groupe de la kaolinite.

➤ **Les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) :** une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, l'équidistance caractéristique varie de $10 \text{ à } 15 \text{ \AA}$ selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas.

➤ **Les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O)** : une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres, L'équidistance est d'environ 41 Å.

I.3.4. Modification de l'argile

Les propriétés physiques et chimiques naturelles des argiles comme la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la porosité et l'acidité de surface sont liées étroitement à leur structure atomique, leur texture intercrystalline et leur composition chimique.

I.3.4.1. Modification thermique

Le traitement thermique constitue la technique la plus utilisée pour activer un solide. Il permet l'augmentation de la surface accessible aux réactifs tout en rendant la réaction plus efficace.

Le traitement thermique de la kaolinite à 980°C résulte en la formation de silice amorphe SiO₂ et à la recristallisation en mullite, à une température supérieure, soit 1100°C, cette déshydratation augmente la surface spécifique de l'argile et libère des sites acides, ce qui améliore sa capacité d'adsorption. [16]

I.3.4.2. Modification chimique

La modification chimique permet l'amélioration des propriétés des surfaces externe et interne et catalytique. Elle provoque également l'augmentation de la surface spécifique, la porosité, la désagrégation des particules et l'élimination des impuretés. De nombreux travaux de recherche décrits dans la littérature traitent la modification chimique des argiles avec l'application dans le domaine de l'élimination des polluants en solution aqueuse [17].

I.3.4.3. Modification par intercalation

L'intercalation est un processus réversible qui permet à une espèce invitée, molécule ou ion, de se loger au sein de la structure. Au cours de l'intercalation, les caractéristiques structurales de la matrice sont généralement conservées.

La modification de l'argile par l'insertion d'espèces chimiques organiques entre les feuillets a suscité l'intérêt de nombreux chercheurs. Des travaux sur la bentonite ont montré que les propriétés de surface de la bentonite peuvent être fortement modifiées avec un surfactant par simple réaction d'échange d'ions. Une étude faite par Yeo et al, sur l'adsorption de l'amoxicilline, de l'ampicilline, et de doripénème sur un composite bentonite-chitosane montre qu'une adsorption accrue de tous les antibiotiques sur le composite bentonite-chitosane par rapport à la bentonite brute [18].

I.3. Conclusion

Au final, nous avons exposé les différentes applications de l'argile dans le domaine de l'environnement et la dépollution des eaux, telles que les métaux lourds et les colorants qui sont largement utilisés dans diverses industries. Par ailleurs, ces différentes modifications pour améliorer ces propriétés adsorptives.

Références bibliographiques

- [1]Nsikak B., Encyclopedia of Global Warming and Climate Change. Ed. S. Philander. Vol 3. Thousand Oaks. CA: Sage Publications Inc .3:(2008), 813-817.
- [2]Trevors, J.T., Saier, M.H. Regulation of Pollution. *Water Air Soil Pollut*, 205, 2010, 19–20.
- [3] Laurence L.; Underwater seascapes. From geographical to ecological perspectives, 2862013.
- [4] John F., Mark Nieuwenhuijsen J., Impact of environmental pollution on health: balancing risk: Contaminants in drinking water, *British Medical Bulletin*, 68: 199–208, 2003.
- [5] Aguilera A., Virginia S. E., San Martín-Uriz P., Amils R., Extraction of extracellular polymeric substances from extreme acidic microbial biofilms, *Application Microbiol Biotechnology*, 78 :1079 –1088, 2007.
- [6]Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques. *In Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Environmental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, Mineralogical Society of America*, 49, 341-428, 2002.
- [7] Le Cloirec P., Adsorption en traitement de l'air, *Techniques del'ingénieur*, 2003.
- [8]Sigg L., Behra P., Stumm W., Chimie des milieux aquatique (3 éme ed.). Dunod.France, 567, 2000.
- [9]ORSIKOWSKY S. A,Proprietes d'adsorption de differents substrats microporeux appliques a la separation de gaz : caracterisation, modelisation et methodologie de selection. These doctorat, Universite de pau et des pays de l'adour, 267, 2019.
- [10]De Laat J., Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation, Universitéde Poitiers,Thèse de doctorat de 3èmecycle,1988.
- [11]Smith JV. (R.M.), Barrer. Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves. London and New York (Academic Press), 1978, 497, *Mineralogical Magazine*.43(330):829-830, 1980.
- [12] Wiersum A., Developping a strategy to evaluate the potential of new porous materials for the separation of gases by adsorption. Laboratoire Madirel, 2012.
- [13]. Sun L. M., Meunier F., Adsorption - Aspects théoriques. Techniques de l'ingénieur, 2003.
- [14] Moghadam Z P., Development of a Cambridge Structural Databse Subset : A collection of Metal-Organic Frame works for past, present and future, 2017.

- [15] Bouktah H. «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant» mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie, 2008.
- [16] BELAMRI I., BOUREMMADHIOUL S., Synthèse de molécule pharmaceutique par catalyse hétérogène en présence de la montmorillonite traitée, mémoire de master, Université Mohammed Seddik Ben Yahia-, Faculté des Sciences et de la Technologie, Jijel, 6-7, 2019.
- [17] Ramesh C., Yoji Ma., Takahiro H., Akinari S., Montmorillonite modified with hexadecyl pyridinium chloride as highly efficient anion exchanger for perchlorate anion; *Chemical Engineering journal*, 191, 141-146, 2012.
- [18] Yeo J. Y. J., Khaerudini D. S., Soetaredjo F. E., Waworuntu G.L., Ismadji S., Putranto A., Jaka S., Experimental and modelling study of adsorption isotherms of amoxicillin, ampicillin and doripenem on bentonite-chitosan composite, *Journal sud-africain de génie chimique*, 43:38-45, 2023.

CHAPITRE II

ADSORPTION DE BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B PAR ARGILE BRUTE ET MODIFIEE

II.1. INTRODUCTION

Nous avons examiné l'adsorption du bleu de méthylène et Rhodamine B par une argile brute et modifiée. Le travail consiste à étudier l'influence de plusieurs paramètres tels que : effet de pH, temps, concentration de l'adsorbat et température. Une modélisation des isothermes et cinétique d'adsorption par différents modèles. En fin les grandeurs thermodynamiques ont été aussi déterminées.

II.2. MODIFICATION DU MATERIAU

II.2.1. Mode opératoire

Une quantité de l'argile brute (A) a été mélangée avec un composé organique un certain temps, sous agitation magnétique et à température donnée. La solution est séparée et l'échantillon solide est lavé par l'eau distillée et séché à l'étuve pendant une nuit. Le matériau obtenu est nommé A-Alg.

II.3. ADSORPTION BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE B

II.3.1. Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, 20 mg de matériau est mélangés avec 20mL de solution bleu de méthylène et Rhodamine B différents pH et à la concentration désirée. Le mélange est agité pendant un certain temps. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. Par la suite, le mélange est centrifugé. La quantité du bleu de méthylène et RBadsorbée est déterminée à l'aide du spectrophotomètre SPECORD 210 PLUS.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, temps de contact et de la concentration. Le tableau II.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times V / m \quad (\text{II.1})$$

Où C_i : Concentration initiale du bleu de méthylène ou RB (mg L^{-1}) ;

C_e : Concentration du bleu de méthylène ou RB à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Quantité d'adsorbant (g) ;

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec :

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}) ;

C_t : Concentration à l'instant t (mg L^{-1}) ;

Remarque

Avant d'entamer l'adsorption des deux polluants le spectre de balayage et la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène et Rhodamine B ont été déterminés.

Tableau II.1 : conditions opératoires considérées pour Bleu de méthylène et RB

1 / pH						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)		Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution		Température (°C)
	BM	RB		BM	RB	
120	100	100	1	2,0 4,1 6,0 8,0 10,0 12,2	2,0 4,1 6,0 8,0 10,0 12,2	25
2 / Cinétique						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de solution		Température (°C)	
			BM	RB		
5 10 20 30 40 60 120 180	100 200 300	1	5,4	8	25	
3 / Isothermes d'adsorption						
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution		Température (°C)	
			BM	RB		
120	100 200 300 400 500 600	1	5,4	8	25 40 55	
Les adsorbants sont : Argile Brute Argile modifiée : A-Alg						

II.4. EFFET DU pH

Les figure II.1 et 2 montrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre de BM et RB, respectivement, par les deux matériau en fonction du pH de la solution.

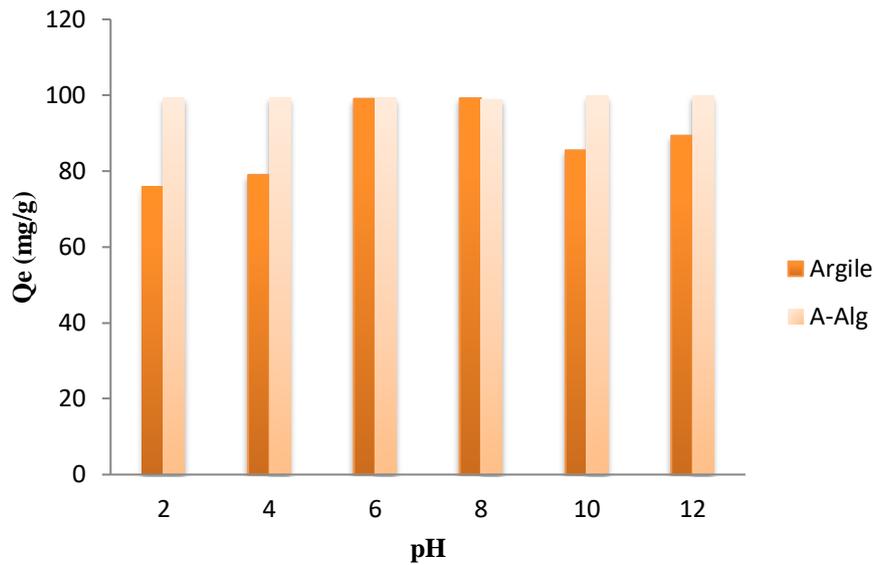


Figure II.1: Effet du pH sur la fixation de BM par Argile brute et modifiée.

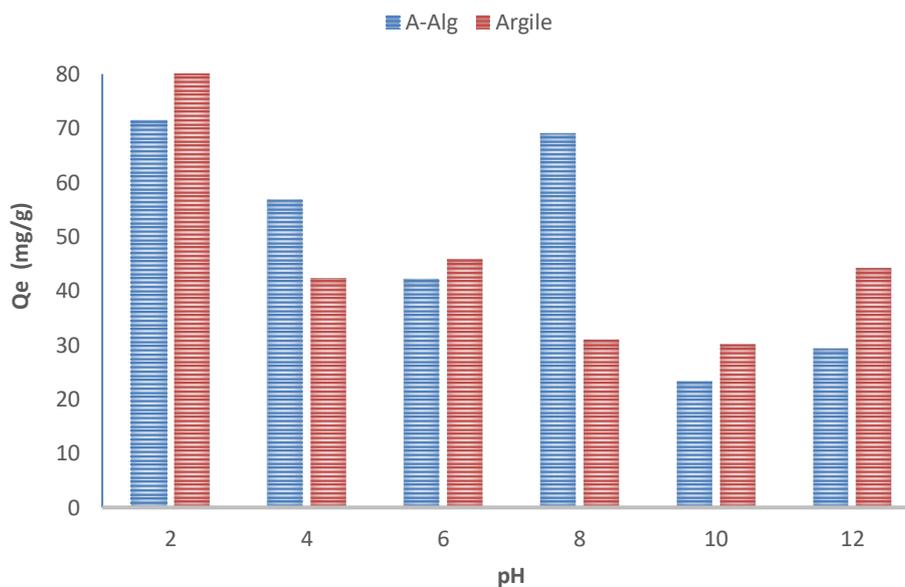


Figure II.2: Effet du pH sur la fixation de RB par Argile brute et modifiée.

La capacité d'adsorption du BM ne varie pas avec le pH le cas de l'argile modifiée, elle reste constante quelque soit le pH de la solution. Pour l'argile brute la capacité d'adsorption est meilleure pour pH= 6 et 8. Piah-Ntiamoah et al. [1] ont trouvé que l'adsorption de BM par un biochar modifié est meilleure pour un pH = 6. Une interaction électrostatique entre la charge positive du colorant bleu de méthylène et la charge négative de l'argile modifiée.

Le cas de Rhodamine B la capacité de rétention est maximale à pH= 2 quelque soit le matériau. Des études ont trouvé les memes résultats [2].

Avec l'augmentation du pH de la solution la quantité adsorbée diminue et augmente pour l'argile brute et modifiée donc la variation n'est pas claire.

Toujours une interaction électrostatique entre la charge positive du colorant rhodamine B et la charge négative de l'argile modifiée par le composé organique. En plus à un pH basique =8 la capacité est également meilleure due au interaction entre la charge négative de l'argile brute à un pH supérieur à 7,2 et la charge positive du colorant RB.

II.5. CINETIQUE D'ADSORPTION

Parmi les caractéristiques les plus importantes définissant l'efficacité d'une adsorption c'est la cinétique d'adsorption. L'évolution de la quantité de l'argile adsorbée en fonction du temps de contact pour différentes concentrations est présentée sur les figures II.3-6.

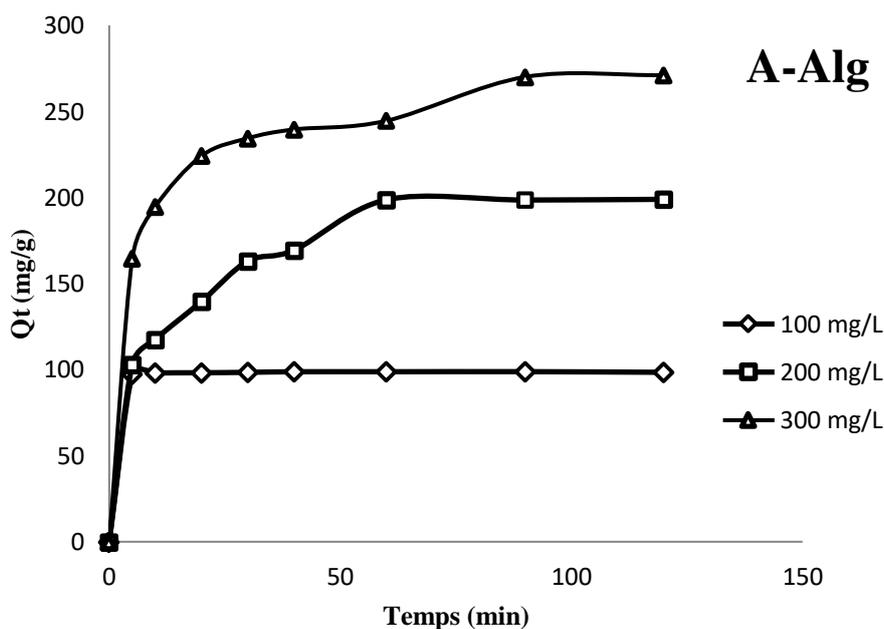


Figure II.3: Evolution de la quantité adsorbée de bleu de méthylène par l'argile modifiée en fonction du temps, et la concentration.

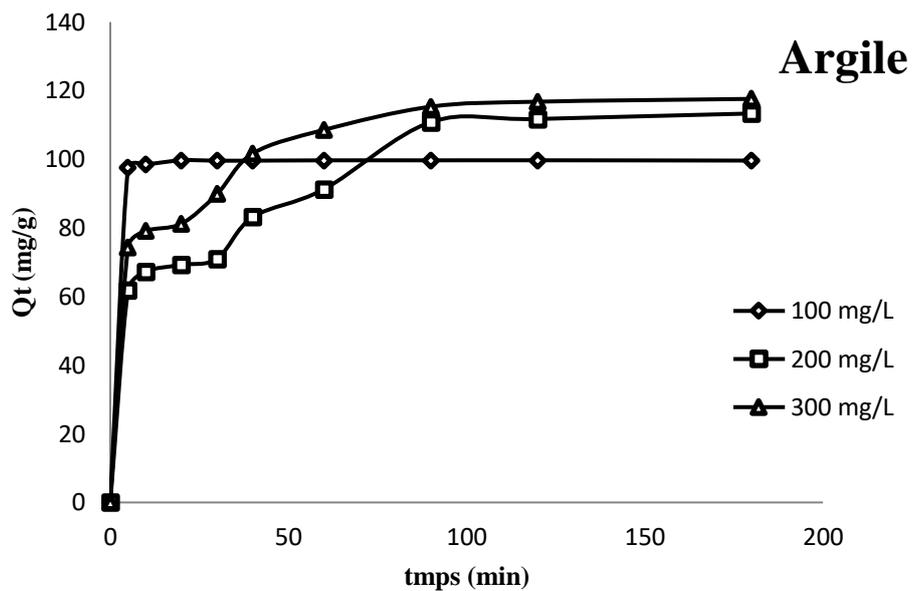


Figure II.4 : Evolution de la quantité adsorbée de bleu de méthylène par argile brute en fonction du temps, et la concentration.

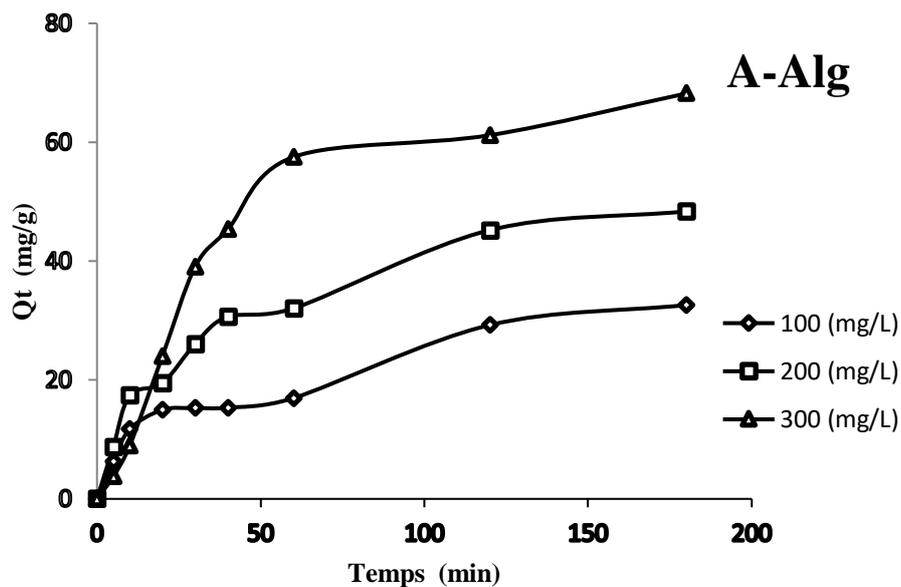


Figure II.5: Evolution de la quantité adsorbée de RB par A-Alg en fonction du temps, et la concentration.

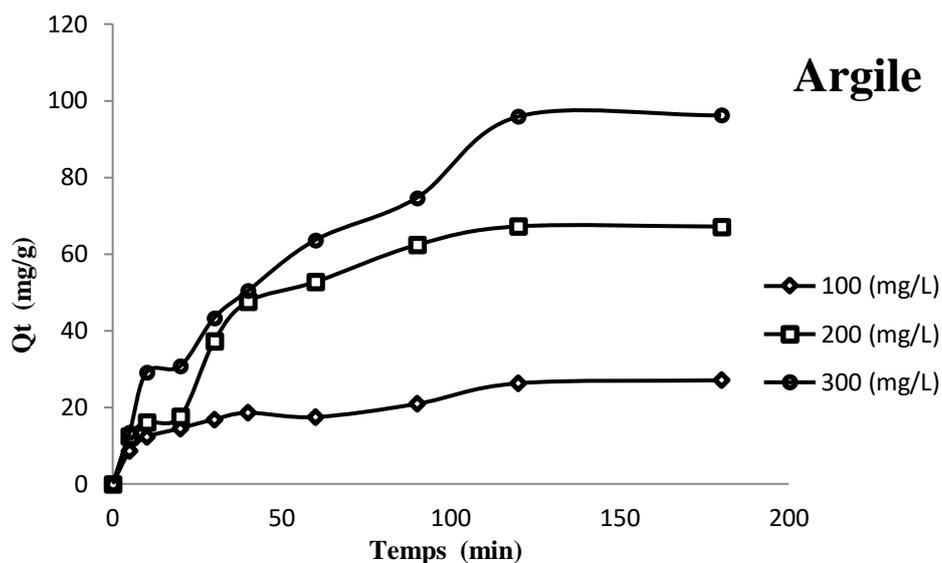


Figure II.6 : Evolution de la quantité adsorbée de RB par Argile brute en fonction du temps, et la concentration.

L'adsorption BM est très rapide au cours des dix premières minutes, pour l'argile brute et modifiée. Mais le cas du RB la capacité n'est pas important dans les premiers temps. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 min de contact, pour l'argile modifiée et brute ainsi que les deux polluants. Panhwar et al.[3] ont abouti le même temps d'équilibre dans le cas d'élimination de BM par le Graphene. Cimenet al.[4] ont montré que le temps d'équilibre est le même dans le cas de l'adsorption de RB par FST-CH nanoparticule.

L'effet de la concentration des deux polluants sur la cinétique d'adsorption a été aussi examiné. On remarque que pour une concentration faible de 100 mg/L la cinétique d'adsorption est très rapide par rapport à celle d'une concentration de 200 et 300 mg/L. Cela peut être expliqué par la présence de faible nombre de molécules d'adsorbat. En plus l'équilibre est facilement atteint pour les deux matériaux le cas du BM.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren[5] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$dQ_t/dt = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{II.2})$$

où

$Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (k_1.t / 2,303) \quad (\text{II.3})$$

Q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1})

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Les paramètres de linéarisation figurent dans le tableau II.2 et II.3

Tableau II.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour bleu de méthylène

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{ecal} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
A-Alg	25	100	98,80	4,07	0,75	0,90
		200	198,51	141	0,31	0,97
		300	270,05	125	0,28	0,95
Argile	25	100	99,71	3,31	0,89	0,65
		200	111,71	64,5	0,16	0,85
		300	116,78	100	0,5	0,79

Tableau II.3: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre pour Rhodamine B.

Adsorbants	Modèle de pseudo-premier ordre					
	T (°C)	Concentration de l'adsorbat (mg L^{-1})	Q_{exp} (mg g^{-1})	Q_{ecal} (mg g^{-1})	k_1 (min^{-1})	R^2
A-Alg	25	100	26,25	20,25	0,1764	0,92
		200	67,20	114,89	0,3834	0,87
		300	95,86	111,32	0,2104	0,93
Argile	25	100	29,25	22,69	0,1093	0,83
		200	45,21	70,12	0,3343	0,97
		300	68,21	121,31	0,3834	0,95

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats dans le cas de l'argile brute et modifiée pour BM et RB (Tableau II.2). Une différence considérable entre la quantité adsorbée expérimentale et théorique. Des recherches ont prouvé que ce modèle ne s'applique pas aussi dans l'adsorption de BM [6] et RB [7].

II.5.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [8] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation :

$$dQ_t/dt = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II.4})$$

En intégrant l'équation II.4 et en notant que $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$t / Q_t = (1 / k_2 \cdot Q_e^2) + t / Q_e \quad (\text{II.5})$$

où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)

La vitesse initiale d'adsorption, h , à $t \rightarrow 0$ est définie comme :

$$h = k_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{II.6})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t . Les paramètres sont présentés dans le tableau II.4 et II.5.

Tableau II.4: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour bleu de Méthylène

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ in ⁻¹)	R ²
A-Alg	25	100	98,80	7,6	19,06	0,33	0,96
		200	198,51	19,2	121,6	0,08	0,99
		300	270,05	20	32	0,08	0,96
Argile	25	100	99,71	5	20	0,8	0,95
		200	111,76	7,8	48,7	0,8	0,98
		300	116,78	7,8	12,16	0,2	0,93

Tableau II.5: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre pour RB

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	Q _{ecal} (mg g ⁻¹)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (g mg ⁻¹ in ⁻¹)	R ²
A-Alg	25	100	26,25	1,41	2,19	1,10	0,98
		200	67,20	4,44	6,07	0,64	0,79
		300	95,86	7,29	6,07	0,11	0,94
Argile	25	100	29,25	1,23	82,93	54,01	0,97
		200	48,37	3,93	5,22	0,33	0,95
		300	68,21	5,12	0,66	0,02	0,95

D'après les tableaux II.4 et 5, les résultats montrent que les données expérimentales ne suivent pas globalement le modèle pseudo second ordre pour le BM [9] et RB [10]. En plus la quantité calculée par le modèle et les quantités expérimentales ne sont pas proches.

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;
- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation, Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption des molécules organiques dans des adsorbants poreux, En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse,

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté, Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores,

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [11] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t_{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{II.7})$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg g}^{-1}, \text{min}^{-1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les tracés de $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts, Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau, Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption, La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe, Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant, Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle du mécanisme d'adsorption, Le plateau correspond à un état d'équilibre : la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution, La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, K_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans les tableaux II.6 et 7 sont globalement $\geq 0,91$, pour la majorité des échantillons. L'épaisseur de la couche limite l est différent de zéro pour la totalité des échantillons et les deux polluants, à l'exception RB

par A-Alg à une concentration de 200 mg/L. Ces résultats confirment que la diffusion intra-particulaire n'est l'étape limitante. La même évolution a été également observée pour l'adsorption du bleu de méthylène [12] et la Rhodamine [13].

Tableau II.6: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour bleu de méthylène

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
A-Alg	25	100	98,80	0,32	97,14	0,91
	25	200	198,51	17,87	102,7	0,95
	25	300	270,05	23,86	144,8	0,96
Argile	25	100	99,71	1,06	96,44	0,99
	25	200	111,76	5,62	54,29	0,91
	25	300	116,78	4,89	68,93	0,93

Adsorbants	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Concentration (mg L ⁻¹)	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	k _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	l (mg g ⁻¹)	R ²
A-Alg	25	100	26,25	1,84	8,19	0,91
		200	67,20	9,04	00	0,95
		300	95,86	9,73	4,68	0,98
Argile	25	100	29,25	1,83	6,99	0,78
		200	48,37	5,34	4,28	0,95
		300	68,21	9,75	00	0,97

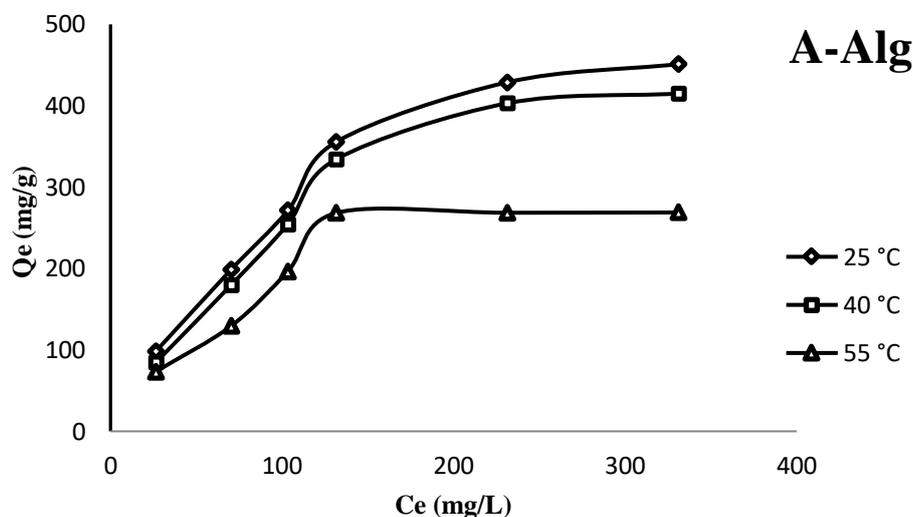
Tableau II.7: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire pour RB.

II.6. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption de BM et RB, à 25, 40 et 55 °C, par l'argile brute et modifiée, sont représentées sur les figures II.7 et 8, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g^{-1}), en fonction de la quantité du colorant restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L^{-1}).

Dans l'intervalle de températures considéré, le cas du matériau modifiée quelque soit le colorant, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique[14][15]. A titre d'exemple, Pour BM, A-Alg adsorbe 451 et 268 mg g^{-1} à 25 et 55 °C, respectivement. Pour RB, A-Alg adsorbe 300 et 136 mg g^{-1} à 25 et 55 °C, respectivement. Une augmentation de température défavorise considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al.[16] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir) pour l'argile brute et modifiée.



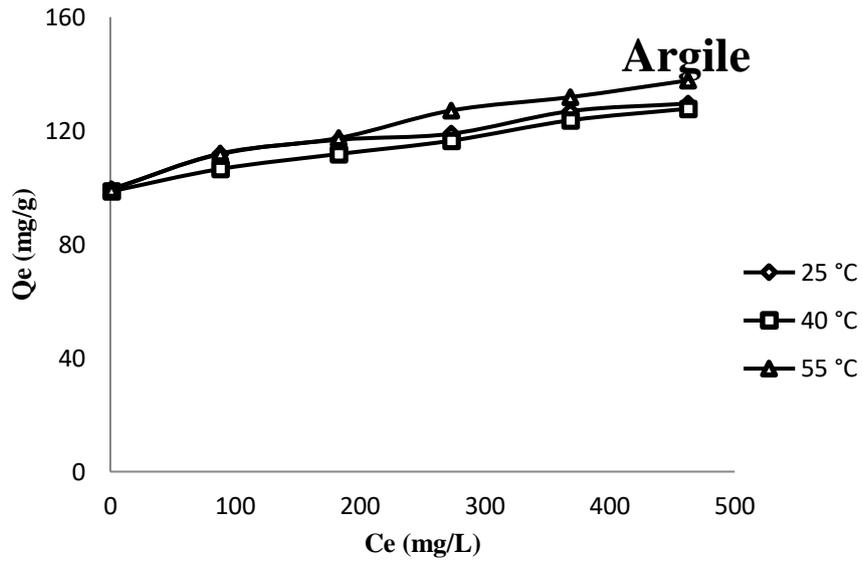
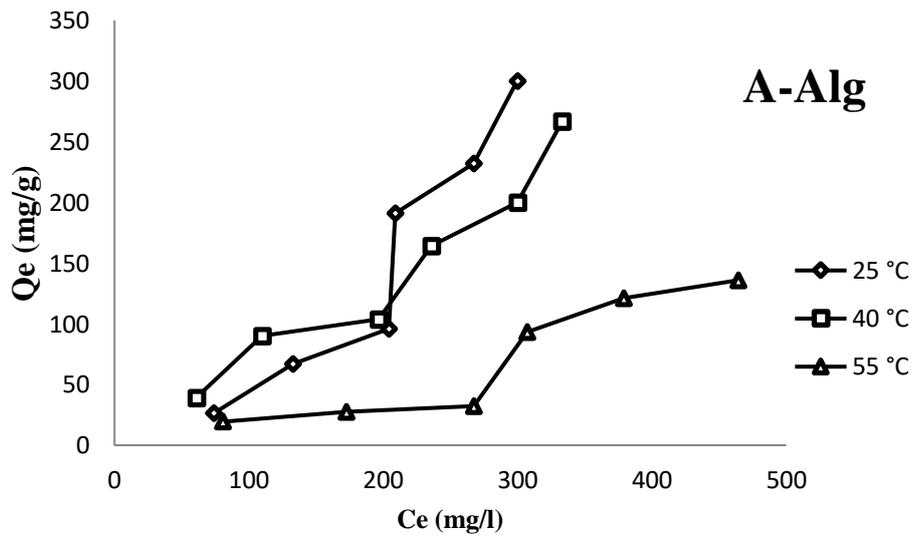


Figure II.7: Isothermes d'adsorption de BM par A-Alg et Argile à 25, 40 et 55 °C.



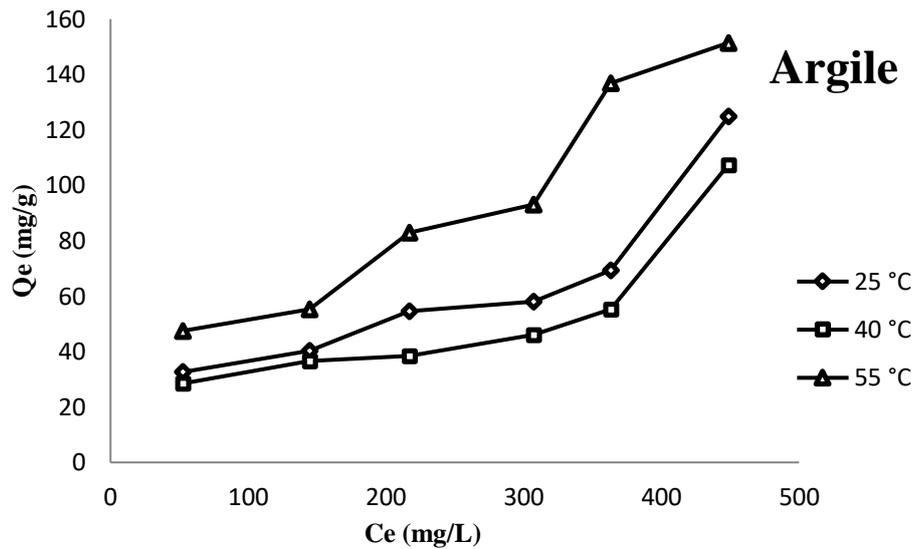


Figure II.8: Isothermes d'adsorption de RB par A-Alg et Argile à 25, 40 et 55 °C.

II.8. DESCRIPTION DES ISOTHERMES

II.8.1. Généralités

L'évaluation des isothermes d'adsorption est importante pour développer un modèle d'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbé et fournissent des informations complètes sur la nature des interactions.

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données, Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir, Freundlich et Temkin utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés, Nous examinerons ces trois modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales. Différentes expressions d'erreur [17][18], RMSE, χ^2 , SSE, ont été adoptées pour résoudre les équations de l'isotherme en minimisant les erreurs entre les données théoriques de Q_e calculées à partir des équations et les données expérimentales

II.8.2. Isotherme de Langmuir

Langmuir [19], considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.8})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

Q_m : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg g^{-1}) ;

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

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L mg^{-1}) ;

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e / Q_m \quad (\text{II.9})$$

Si l'équation II,9 est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $C_e/Q_e = f(C_e)$ une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m \cdot K_L$. Les principaux résultats figurent dans les tableaux II,8 et 9.

Tableau II.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour BM

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	RMSE	SSE	χ^2
A-alg	25	14,08	23,67	0,814	113	/	/
	40	20,40	0,98	0,648	284,7	/	/
	55	6,66	1,06	0,769	208,7	/	/
Argile	25	1,41	4,99	0,99	116,2	/	/
	40	1,42	2,85	0,99	8,40	/	0,63
	55	1,56	3	0,99	12,31	/	1,31

Tableau II.9: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir pour RB

Echantillons	T (°C)	Q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	RMSE	SSE	χ^2
A-Alg	25	-2,78	-0,12	0,85	182,7	/	/
	40	93,45	0,007	0,8	112,2	/	/
	55	-1,93	-0,07	0,55	87,3	/	/
Argile	25	2,08	0,176	0,94	68,1	/	2303
	40	1,59	0,180	0,91	56,8	/	2090
	55	3,47	0,187	0,84	98,9	/	2919

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination R^2 .

On remarque que le modèle de Langmuir ne décrit pas l'ensemble des isothermes expérimentales, car les valeurs de la quantité adsorbée maximale calculée par le modèle n'est pas significative malgré le coefficient de détermination, R^2 , est très élevé. Ce résultat est valable quelque soit le matériau et le colorant.

II.8.3. Isotherme de Freundlich

Freundlich [20] considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption, Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites, L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confirme son application aux milieux dilués, Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide, Il se présente sous la forme :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.10})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg g^{-1}) ;

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

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L g^{-1}) ;

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption ;

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption,

Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau II.10 et 11

Tableau II.10: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour BM.

Echantillons	T (°C)	K_F	n	R^2	RMSE	SSE	χ^2
A-alg	25	96,60	7,93	0,89	/	/	/
	40	84,72	7,63	0,87	/	/	/
	55	73,96	9	0,82	/	/	/

Argile	25	98,17	47,61	0,93	10,8	708	1,09
	40	95,06	45,45	0,99	11,3	772	1,22
	55	96,16	37,03	0,96	17,51	634	2,89

Tableau II.11: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich pour RB.

Echantillons	T (°C)	K _F	n	R ²	RMSE	SSE	χ ²
Argile	25	21,78	4,85	0,94	33,7	/	25,9
	40	34,98	6,47	0,94	28,9	/	22,8
	55	11,88	5,28	0,93	45,3	/	31,70
A-Alg	25	24,75	9,58	0,928	127,1	/	253
	40	21,08	10,01	0,871	95,4	/	116
	55	36,50	9,33	0,975	57,9	/	99,4

Les résultats montrent que le modèle de Freundlich s'applique pour le BM le cas de l'argile brute avec des coefficients de détermination $R^2 \geq 0,93$, ainsi que les valeurs des erreurs calculées par les deux expressions RMSE et χ^2 sont faibles et fiables[21].

Le cas de RB, le modèle s'applique pour la majorité des échantillons avec $R^2 \geq 0,93$ et des valeurs des erreurs faibles déterminées par RMSE et χ^2 [22].

II.8.5. Isotherme de Temkin

Le modèle de Temkin[23] utilisé possède l'avantage de pouvoir représenter les résultats sur des gammes de concentrations étendues et permet d'accéder à la variation de l'énergie d'adsorption, La principale hypothèse est que le terme d'affinité diminue linéairement avec l'augmentation de l'adsorption sur la surface du matériau, Cette baisse affinité est liée aux interactions entre molécules si la surface de l'adsorbant est uniforme, dans le cas d'une surface non uniforme, ces interactions entre molécules peuvent se superposer à ceux dus à l'hétérogénéité de la surface,

L'isotherme de Temkin a été généralement présentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{RT(\ln K C_e)}{b} \quad (\text{II.14})$$

$$R=8,314 \text{ J/molK}$$

T=Température (K) ;

K=constante de Temkin (L/mg) correspondant à l'énergie maximale de liaison

B=RT/b est liée à la chaleur d'adsorption,

La forme linéaire de l'équation II.14 est la suivante :

$$Q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln K + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln C_e \quad (\text{II.15})$$

Le tracé de Q_e en fonction de $\ln C_e$ permet la détermination de B et K à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine respectivement, Les paramètres sont regroupés dans le tableau II.12 et 13.

Tableau II.12: Paramètres du Modèle du Temkin pour BM

Echantillons	T (°C)	B	K_T (L/mg)	R^2	RMSE	SSE	χ^2
A-Alg	25	52,6	3,5	0,97	/	/	/
	40	67,3	8,4	0,96	356	/	/
	55	95,3	4,9	0,94	/	/	/
Argile	25	25,4	3,5	0,94	/	4,9	/
	40	27,6	1,16	0,99	/	5,12	/
	55	28,7	1,81	0,97	/	6,39	/

Tableau II.13: Paramètres du Modèle du Temkin pour RB.

Echantillons	T (°C)	B	K_T (L/mg)	R^2	RMSE	SSE	χ^2
A-alg	25	579,03	0,12	0,88	/	/	1527
	40	649,10	0,08	0,91	/	/	1540
	55	624,58	0,12	0,89	/	/	2041
Argile	25	596	0,10	0,89	/	/	1883
	40	616,25	0,11	0,90	2028	/	2014
	55	688,75	0,07	0,88	1866	/	1830

Le modèle de temkin s'applique pour le cas du Bleu de méthylène avec l'argile brute. Ce modèle s'applique aussi pour l'adsorption de BM par aluminoborate dans l'étude de Bayram et al.[21]. Aussi le modèle de Temkin s'applique le cas d'adsorption du bleu de méthylène par un charbon actif [24]

II.8.7. Comparaison avec autre adsorbants

Le tableau II.14 compare la quantité maximale adsorbée de A-Algavec d'autres adsorbants. On remarque notre adsorbant présente une capacité d'adsorption supérieure par rapport à la majorité des matériaux utilisés.

Tableau II.14 : Capacités de fixation de BM et RB par différents adsorbants reportées dans la bibliographie.

Adsorbant	Qe (mg g ⁻¹)	Réf
Bleue de Méthylène		
composite hydrogel crosslinked	284,90	[9]
luffa fibertreatedwith sodium chlorite	124,36	[25]
Hydrogel beadsbased on sodium alginate	192,3	[26]
Chitosan/graphite composite	98	[27]
Argile brute marocaine	135	[28]
Biochar	110	[29]
bionanohybrids	81	[30]
Argile modifiée	451	Cette étude
Rhodamine B		
Biosorbant	40	[31]
Mousse d'iode-polyuréthane	22	[32]
MgZrO3@g-C3N4 nanostructures	370	[33]
metalorganicframework	216	[34]
Peau de fruit du dragon fonctionnalisée par des carboxylates	228	[35]
h-MoO3 hybrid	210	[36]
Biochar	169	[2]
Argile modifiée	300	Cette étude

II.9. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs (ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van'tHoff[22]:

$$\ln K_d = (- \Delta H/R.T) + (\Delta S/R) \quad (\text{II.16})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution ;

ΔH : Enthalpie (Joule mole⁻¹) ;

ΔS : Entropie (Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

T: Température absolue (K) ;

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole⁻¹ K⁻¹) ;

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = Q_e / C_e \quad (\text{II.17})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement.

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{II.18})$$

Les tableaux II.15 et 16 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas des deux matériaux.

Tableau II.15:Grandeurs thermodynamiques pour BM

Echantillons	C (mg/L)	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
A-Alg	100	0,019	0,118	-35,096	-36,86	-38,63
Argile	100	0,00032	0,046	-13,744	-14,44	-15,13

Tableau II.16:Grandeurs thermodynamiques pour RB.

ECHANTILLON	C (mg/L)	ΔH (kJ mole ⁻¹)	ΔS (kJ mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mole ⁻¹)		
				25 °C	40 °C	55 °C
A-Alg	100	0,0046	61,99	-18,47	-19,40	-20,33
Argile	100	0,0368	0,0035	-10,98	-11,53	-12,08

Les valeurs des grandeurs thermodynamiques sont fiables, Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ mole⁻¹, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle 80-400 kJ mole⁻¹.

Les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont négatives pour l'ensemble des échantillons et les deux polluants impliquent la spontanéité du processus, L'énergie libre diminue avec la température qui signifie que le processus devient spontané avec l'augmentation de température[37][38].Les valeurs de l'enthalpie sont positives quel que soit le matériau et le colorant. Ces valeurs montrent également la nature endothermique du processus d'adsorption [39].

II.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre on a étudié l'adsorption de BM et RB par une argile brute et modifiée, L'effet du pH pour RB a montré un pH de 8 meilleurs pour l'argile brute et modifiée,Ainsi que pour BM la quantité adsorbée n'est pas trop influencée par la variation du pH.L'étude cinétique révèle la contribution de la diffusion intra particulaire, Les isothermes d'adsorption ne sont pas favorables à haute température Pour l'argile modifiée quel que soit le colorant.

Les isothermes d'adsorption pour l'argile brute sont décrites par les modèles de Temkin et Freundlich.

REFERENCES

- [1] R. Appiah-Ntiamoah, K.M. Tilahun, D.N. Mengesha, N.T. Weldesemat, J.L. Ruello, F.K. Egualle, P. Ganje, H. Kim, Carbonyl-interfaced-biochar derived from unique capillary structures via one-step carbonization with selective methyl blue adsorption capability, *J. Clean. Prod.* 410 (2023) 137291.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.137291>.
- [2] A.K. Behera, K.P. Shadangi, P.K. Sarangi, Efficient removal of Rhodamine B dye using biochar as an adsorbent: Study the performance, kinetics, thermodynamics, adsorption isotherms and its reusability, *Chemosphere.* 354 (2024) 141702.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141702>.
- [3] R. Panhwar, I.A. Sahito, A. Khatri, S.H. Jeong, Rapid and high adsorption of methylene blue dye onto graphene coated nonwoven fabric using vacuum infusion coating, *J. Text. Inst.* (n.d.) 1–9. <https://doi.org/10.1080/00405000.2024.2314178>.
- [4] A. Cimen, A. Bilgic, M. Bayrak, Fabrication and characterization of new Fe₃O₄@SiO₂@TiO₂-CPTS-HBAP (FST-CH) nanoparticles for photocatalytic degradation and adsorption removal of rhodamine B dye in the aquatic environment, *Heliyon.* 10 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2024.e29355>.
- [5] S. Lagergren, About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances., *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.* 24 (1898) 1–39.
- [6] M. Ghazoui, R. Elkacmi, A.S. Sylla, K. Moulakhnif, I. Touzani, O. Boudouch, Efficient removal of methylene blue and methyl red dyes using a novel adsorbent derived from *Saponaria officinalis* Root via H₃PO₄, H₂SO₄, and KOH-activation: Optimization, kinetics, and isotherm study, *Desalin. Water Treat.* 318 (2024) 100378.
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100378>.
- [7] J. Li, T. Li, G. Xue, J. Liu, P. Ma, L. Wang, One step synthesis of cerium-based porous carbon microsphere by ultrasonic spray pyrolysis and its adsorption of rhodamine B, *Sep. Purif. Technol.* 346 (2024) 127524.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127524>.
- [8] G. McKay, A. Mesdaghinia, S. Nasser, M. Hadi, M.S. Aminabad, Optimum Isotherms of Dyes Sorption by Activated Carbon : Fractional Theoretical Capacity & Error Analysis, *Chem. Eng. J.* 251 (2014) 236–247.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.054>.

- [9] P. Ilgin, A. Onder, M.R. Kıvanç, H. Ozay, O. Ozay, Adsorption of methylene blue from aqueous solution using poly(2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid-co-2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogel crosslinked by activated carbon, *J. Macromol. Sci. Part A*. 60 (2023) 135–149. <https://doi.org/10.1080/10601325.2023.2165945>.
- [10] A.A. El Hassani, K. Tanji, I. El Mrabet, Y. Fahoul, A. El Gaidoumi, A.T. Benjelloun, M. Sfaira, H. Zaitan, A. Kherbeche, A combined molecular dynamics simulation, DFT calculations, and experimental study of the adsorption of Rhodamine B dye on kaolinite and hydroxyapatite in aqueous solutions, *Surfaces and Interfaces*. 36 (2023) 102647. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102647>.
- [11] J.C. Weber J. and Morris, Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution., *J. Sanit. Eng. Div.* 89 (1963) 31–59.
- [12] A. Naem, T. Saeed, M. Sayed, B. Ahmad, T. Mahmood, M. Farooq, F. Perveen, Chitosan decorated zirconium metal-organic framework for collaborative adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue and methyl orange, *Process Saf. Environ. Prot.* 176 (2023) 115–130. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2023.06.012>.
- [13] R. Yılmaz, Z.S. Keskin, Evaluation of biosorbent properties of Teucrium polium seeds in Rhodamine B removal; isotherm, kinetic, thermodynamic studies, *Chem. Eng. Commun.* 211 (2024) 1139–1156. <https://doi.org/10.1080/00986445.2024.2336236>.
- [14] D. Wang, H. Shen, L. Guo, C. Wang, F. Fu, Porous BiOBr/Bi₂MoO₆ Heterostructures for Highly Selective Adsorption of Methylene Blue, *ACS Omega*. 1 (2016) 566–577. <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00160>.
- [15] A.H. Bhat, H.-T.-N. Chishti, Adsorption of rhodamine-B by polypyrrole Sn (IV) tungstophosphate nanocomposite cation exchanger: Kinetic-cum-thermodynamic investigations, *Sep. Sci. Technol.* 58 (2023) 287–301. <https://doi.org/10.1080/01496395.2022.2114912>.
- [16] D. Giles, C. H. MacEwan, T. H. Nakhwa, S. N. Smith, Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids, *Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [17] S.S.A. Alkurdi, R.A. Al-Juboori, J. Bundschuh, L. Bowtell, A. Marchuk, Inorganic arsenic species removal from water using bone char: A detailed study on adsorption kinetic and isotherm models using error functions analysis, *J. Hazard. Mater.* 405

- (2021) 124112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124112>.
- [18] S. Karakuş, N. Taşaltın, C. Taşaltın, A. Kilislioğlu, Comparative study on ultrasonic assisted adsorption of Basic Blue 3, Basic Yellow 28 and Acid Red 336 dyes onto hydromagnesite stromatolite: kinetic, isotherm and error analysis, *Surfaces and Interfaces*. 20 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100528>.
- [19] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum., *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403. <https://doi.org/10.1021/ja01269a066>.
- [20] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift Für Phys. Chemie*. 57 (1907) 385–470.
- [21] O. Bayram, F. Göde, İ. Pekgözlü, Removal of methyl blue (MB) from aqueous solution using strontium aluminoborate ($\text{SrAl}_2\text{B}_2\text{O}_7$): synthesis, characterization and adsorption studies, *J. Dispers. Sci. Technol.* 45 (2024) 1001–1009. <https://doi.org/10.1080/01932691.2023.2190395>.
- [22] L.D. Pompeu, D.M. Druzian, L.R. Oviedo, A.R. Viana, S.R. Mortari, G. Pavoski, D.C.R. Espinosa, B.S. Vizzotto, L.S. Fernandes, W.L. da Silva, Adsorption of Rhodamine b dye onto novel Biochar: Isotherm, Kinetic, thermodynamic study and antibiofilm activity, *Inorg. Chem. Commun.* 158 (2023) 111509. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111509>.
- [23] M.I. Temkin, Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules, *Zhurnal Fiz. Skoi Khimii*. 15 (1941) 296–332.
- [24] N.A. Rosli, M.A. Ahmad, T.U. Noh, Unleashing the potential of pineapple peel-based activated carbon: Response surface methodology optimization and regeneration for methylene blue and methyl red dyes adsorption, *Inorg. Chem. Commun.* 155 (2023) 111041. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111041>.
- [25] L. Natrayan, V.R. Niveditha, V.S. Nadh, C. Srinivas, J.A. Dhanraj, A. Saravanan, Application of response surface and artificial neural network optimization approaches for exploring methylene blue adsorption using luffa fiber treated with sodium chlorite, *J. Water Process Eng.* 58 (2024) 104778. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2024.104778>.
- [26] U. Duru Kamacı, M. Kamacı, Hydrogel beads based on sodium alginate and quince seed nanoparticles for the adsorption of methylene blue, *Inorg. Chem. Commun.* 160 (2024) 111919. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111919>.

- [27] S. Teshome, S.K. Kassahun, S.N. Tiruneh, Response surface statistical modeling for optimization of methylene blue adsorption from aqueous solution using chitosan/graphite composites: Isotherm and kinetics studies, *Sep. Sci. Technol.* 59 (2024) 205–223. <https://doi.org/10.1080/01496395.2024.2315620>.
- [28] Y. El Mouzdahir, A. Elmchaouri, R. Mahboub, A. Gil, S.A. Korili, Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions on a Moroccan Clay, *J. Chem. Eng. Data.* 52 (2007) 1621–1625. <https://doi.org/10.1021/je700008g>.
- [29] T. Wu, G. Yang, J. Cao, Z. Xu, X. Jiang, Activation and adsorption mechanisms of methylene blue removal by porous biochar adsorbent derived from eggshell membrane, *Chem. Eng. Res. Des.* 188 (2022) 330–341. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cherd.2022.08.042>.
- [30] X.-M. Yang, Y.-P. Wu, Y. Qi, M.-T. Zheng, F. Xie, Q.-T. Wang, X.-Q. Xiao, D. Xiao, Multifunctional bionanohybrids of graphene oxide/ β -cyclodextrin for applications in methylene blue adsorption, solvent response, and smart light-driven, *J. Mol. Liq.* 404 (2024) 124977. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124977>.
- [31] K. Mathialagan, K. Ramesh Kumar, J.D.D. Sadhanantham, S. Syed Abdul Rahman, S. Pasupathi, M. Mathivanan, S. Karuppiah, *Delonix regia* seed pod—an efficient biosorptive candidate toward the removal of Rhodamine B from simulated wastewater: characterization, kinetics, and equilibrium approach, *Int. J. Phytoremediation.* 25 (2023) 1077–1094. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2128042>.
- [32] Z.M. Saigl, O.A. Aljuaid, Removal of Rhodamine dye from foodstuffs using column chromatography and isotherm study, *Sep. Sci. Technol.* 58 (2023) 1616–1629. <https://doi.org/10.1080/01496395.2023.2197553>.
- [33] R. Alhathloul, O. Aldaghri, K.H. Ibnaouf, L.S. Alqarni, A. Modwi, K.K. Taha, M. Bououdina, Efficient Rhodamine B dye uptake onto MgZrO₃@g-C₃N₄ nanostructures: Fabrication and adsorption mechanism, *Inorg. Chem. Commun.* 165 (2024) 112477. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.112477>.
- [34] S.U. Mehdi, H. Balamirtham, K. Aravamudan, Optimal Adsorption of a Binary Dye Mixture of Basic Yellow 2 and Rhodamine B using Mixture-Process Variable Design, Ridge Analysis and Multi-Objective Optimization, *Environ. Adv.* 15 (2024). <https://doi.org/10.1016/j.envadv.2024.100490>.
- [35] M. Venkata Subbaiah, H.-Y. Wen, A.R.K. Gollakota, J.-C. Wen, C.-M. Shu, K.-Y.A. Lin, Y. Vijaya, D.-S. Kim, J.-H. Wen, Carboxylate-functionalized dragon fruit peel

- powder as an effective adsorbent for the removal of Rhodamine B (cationic dye) from aqueous solution: adsorption behavior and mechanism, *Int. J. Phytoremediation*. 25 (2023) 146–160. <https://doi.org/10.1080/15226514.2022.2064817>.
- [36] J. Wang, Y. Liu, J. Ye, S. Zhuo, L. Chen, W. Chen, Mechanochemical fabrication of α - and h-MoO₃ hybrid for superior adsorption of Rhodamine B from aqueous solution, *Ceram. Int.* 50 (2024) 15530–15537. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.032>.
- [37] J. Fu, Z. Chen, M. Wang, S. Liu, J. Zhang, J. Zhang, R. Han, Q. Xu, Adsorption of methylene blue by a high-efficiency adsorbent (polydopamine microspheres): Kinetics, isotherm, thermodynamics and mechanism analysis, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 53–61. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.101>.
- [38] B. Huang, R. Zhao, H. Xu, J. Deng, W. Li, J. Wang, H. Yang, L. Zhang, Adsorption of Methylene Blue on Bituminous Coal: Adsorption Mechanism and Molecular Simulation, *ACS Omega*. 4 (2019) 14032–14039. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01812>.
- [39] A. Bazan-Wozniak, A. Nosal-Wiercińska, S. Yilmaz, R. Pietrzak, Chitin-based porous carbons from *Hermetia illucens* fly with large surface area for efficient adsorption of methylene blue; adsorption mechanism, kinetics and equilibrium studies, *Measurement*. 226 (2024) 114129. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.measurement.2024.114129>.

CONCLUSION GENERALE

Dans le présent travail on a étudié l'adsorption de Bleu de méthylène et Rhodamine B par l'argile brute et modifiée. On a considéré différents paramètres tels que : pH de solution, effet du temps, effet de la concentration de l'adsorbat, modélisation des isothermes d'adsorption et grandeurs thermodynamiques.

L'étude de l'influence de pH a montré qu'un pH de 5,4 et 8 est meilleur pour BM et RB, respectivement. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est 120 min pour le BM et RB. La diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante de la cinétique d'adsorption mais la diffusion externe contribution également.

Les isothermes d'adsorption sont de type L. La capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de température pour l'argile brute le cas des deux colorants BM et RB.

Par contre la température de 25 °C est meilleure pour l'adsorption de bleu de méthylène et rhodamine B par l'argile modifiée.

La modélisation des isothermes d'adsorption a montré que le modèle de Freundlich s'applique pour le BM le cas de l'argile brute avec des coefficients de détermination $R^2 \geq 0,93$, ainsi que les valeurs des erreurs calculées par les deux expressions RMSE et χ^2 sont faibles et fiables.

Le cas de RB, le modèle de Freundlich s'applique pour la majorité des échantillons avec $R^2 \geq 93$ et des valeurs des erreurs faibles déterminées par RMSE et χ^2 .

Le modèle de Temkin est applicable pour BM adsorbé par l'argile brute.

Les valeurs de l'énergie libre, ΔG , sont négatives pour l'ensemble des échantillons et les deux polluants impliquent la spontanéité du processus.

Les valeurs de ΔH sont positives pour les deux matériaux et les deux colorants. Ces valeurs montrent également la nature endothermique pour la totalité des échantillons

La fixation du BM et RB sur la surface de A-Alg abouti, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant désordonné ($\Delta S > 0$).