



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Algeria of Republic Democratic People's
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Research Scientific and Educational Higher of
Ministry
جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم
Abdelhamid Ibn Badis University - Mostaganem
كلية العلوم والتكنولوجيا
Faculty of Science and Technology
قسم هندسة الطرائق
Department of Process Engineering



Department of Process Engineering

The Date

Ref:...../U.M/F.S.T/2025

هندسة الطرائق قسم

التاريخ:

ا.ج.م/ك.ع.ت

رقم // 2025

**MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES
DE MASTER ACADÉMIQUE**

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

THÈME

**Adsorption des colorants azoïques par une
argile de type 2:1 intercalée**

Présenté par :

1-BENAMEUR Aouicha Ferhanez

2-LIDRICI Malika

Soutenu le 24/06/2025 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	MAROUF Kheira	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MAHREZ Nouria	MCA	Université de Mostaganem
Co- rapporteur :	BELKACEM Fatima Zohra	Doctorante	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

Ce mémoire marque la fin d'un parcours, mais aussi l'aboutissement de plusieurs mois de travail, d'efforts, de doutes parfois, et de belles découvertes. À ce titre, nous souhaitons remercier le personnel du laboratoire de structure, d'élaboration et d'applications des matériaux moléculaires (SEA2M) qui ont, chacun à leur manière, contribué à cette aventure.

Avant tout, nous tenons à adresser nos sincères remerciements à madame MAHREZ Noria, pour son encadrement bienveillant, sa patience, ses conseils éclairés, et surtout pour nous avoir accordé sa confiance tout au long de ce travail. Ses remarques pertinentes et son accompagnement nous ont permis de progresser et de structurer nos idées avec clarté.

Nous avons eu l'honneur d'apprendre que M. KHELIFA Amine, professeur à L'université de Mostaganem, allait présider le jury de soutenance. Qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nos remerciements vont également à Mme MAROUF Kheira, professeur à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Sans oublier de remercier notre co-encadrante, Mme Fatima Zohra BELKACEM, doctorante à l'université de Mostaganem, pour nous avoir dirigée et orientée durant notre séjour au laboratoire, pour son suivi constant et ses encouragements incessants.

Nous remercions également tous les enseignants et intervenants rencontrés durant notre cursus pour la richesse de leur enseignement et leur engagement. Grâce à eux, nous avons pu élargir nos connaissances et forger un esprit critique.

DÉDICACES

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail :

À Ma Mère

Affable, honorable, aimable, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement.

Tu n'as jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour ses enfants, en me guidant sur le bon chemin dans ma vie et mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

À Mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le fruit des sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À Mes Tantes

Je dédie cette réussite à mes tantes pour leur soutien moral et leur Présence constante.

À ma grande sœur "SABRIA "

Qui n'a pas cessé de me conseiller, de m'encourager et de me soutenir tout au long de mes études.

À tous les membres de ma grande famille

Qui n'ont jamais cessé de me donner un coup de main, ce travail est le résultat de vos encouragements

À toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.

FERHANEZ

DÉDICACES

Du profond de mon cœur, je dédie ce travail :

À Ma Mère

Affable, honorable, aimable, tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement.

Tu n'as jamais cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière et ta bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études. Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour ses enfants, en me guidant sur le bon chemin dans ma vie et mes études. Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour.

À Mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le fruit des sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

À ma grande sœur " KHADIDJA "

Qui n'a pas cessé de me conseiller, d'encourager et de soutenir tout au long de mes études.

À tous les membres de ma grande famille

Qui n'ont jamais cessé de me donner un coup de main, ce travail est le résultat de vos encouragements

À toutes les personnes que j'aime et qui m'aiment.

MALIKA

Résumé

Ce travail vise à valoriser une bentonite naturelle algérienne, extraite de Mostaganem, par intercalation d'un composé organophosphoré, (PA) dans le but d'améliorer ses propriétés d'adsorption vis-à-vis de deux colorants azoïques anioniques : l'Acide Orange 7 (AO7) et le Rouge Congo (RC). L'équilibre d'adsorption étant atteint en deux heures. Les résultats montrent que le modèle de pseudo-second ordre décrit le mieux la cinétique, avec une contribution de la diffusion intra-particulaire, et du modèle d'Elovich. et que les isothermes de type L sont bien ajustées par le modèle de Freundlich. Le matériau modifié (BPA6/14j) présente une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de la bentonite brute. L'étude thermodynamique indique un processus spontané, endothermique avec un système adsorbat- adsorbant désordonné. De plus, le matériau BPA6/14j conserve une bonne capacité d'adsorption après plusieurs cycles de régénération, ce qui en fait un adsorbant prometteur pour le traitement des effluents industriels colorés.

Abstract

This work aims to enhance the value of a natural Algerian bentonite, extracted from the Mostaganem region, through the intercalation of an organophosphorus compound (PA), with the objective of improving its adsorption properties toward two anionic azo dyes: Acid Orange 7 (AO7) and Congo Red (RC). Adsorption equilibrium was reached within two hours. The results show that the pseudo-second-order kinetic model best describes the adsorption behavior, with additional contributions from intraparticle diffusion and the Elovich model. The type L isotherms obtained fit well with the Freundlich model. The modified material (BPA6/14j) exhibits significantly higher adsorption capacity compared to raw bentonite. Thermodynamic analysis indicates a spontaneous, endothermic process associated with a disordered adsorbent-adsorbate system. Moreover, BPA6/14j maintains good adsorption performance after several regeneration cycles, making it a promising adsorbent for the treatment of colored industrial effluents.

المخلص

يهدف هذا العمل إلى تثمين بنتونيت طبيعي جزائري مستخرج من منطقة مستغانم، من خلال تداخل مركب عضوي فوسفوري (PA) بهدف تحسين خصائصه في امتزاز لونين أزويين أنيونيين، وهما الحمض البرتقالي 7 (AO7) والأحمر الكونغولي (RC). تم الوصول إلى حالة التوازن في الامتزاز خلال ساعتين. أظهرت النتائج أن نموذج الحركة من المرتبة الثانية الزائفة هو الأنسب لوصف سلوك الامتزاز، مع مساهمة من الانتشار داخل الجسيمات ونموذج Elovich. كما أن الإيزوثرمات من النوع L تتوافق بشكل جيد مع نموذج Freundlich. أظهر الطين المعدل (BPA6/14j) قدرة امتزاز أعلى بكثير مقارنة بالبنتونيت الخام. تشير الدراسة الترموديناميكية إلى أن عملية الامتزاز تلقائية، ماصة للحرارة، وتترافق مع نظام غير منتظم بين الممتز والمادة الممتزة. علاوة على ذلك، حافظ الطين المعدل BPA6/14j على كفاءته في الامتزاز بعد عدة دورات من التجديد، مما يجعله مادة واعدة لمعالجة مياه الصرف الصناعي الملونة.

LISTE SES FIGURE

Figure I.1 : Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique [5].	6
Figure I.2 : Argile de type 1:1.	7
Figure I.3 : Structure d'une argile de type 2:1.	7
Figure I.4 . Représentation schématique de chlorite.	8
Figure I.5 : Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.	8
Figure I.6 : Représentation schématique de la Structure de la Montmorillonite.	9
Figure I.7 : schéma simplifié de phénomène d'adsorption [13]	10
Figure I.8 : les différents types d'adsorption [19]	12
Figure I.9 : Structure moléculaire de l'acide orange 7 [24].	14
Figure I.10 : Structure du colorant Rouge Congo.	15
Figure II.1 : Évolution de la densité optique en fonction de longueur d'onde entre 400 et 800 nm.	25
Figure II.2 : Évolution de la densité optique en fonction de longueur d'onde entre 400 et 800 nm.	25
Figure II.3 : Courbe d'étalonnage d'AO7 établie à 487 nm.	26
Figure II.4 : Courbe d'étalonnage de RC établie à 500 nm.	26
Figure II.5 : Effet du pH sur la quantité d'AO7 adsorbée.	27
Figure II.6 : Effet du pH sur la quantité de RC adsorbée.	27
Figure II.7 : Évolution de la quantité d'AO7 adsorbée par B en fonction du temps, à 25 °C.	28
Figure II.8 : Évolution de la quantité de RC adsorbée par B en fonction du temps, à 25 °C.	28
Figure II.9 : Évolution de la quantité d'AO7 adsorbée par BPA6/14j en fonction du temps et de la température.	29
Figure II.10 : Évolution de la quantité de RC adsorbée par BPA6/14j en fonction du temps et de la température.	29
Figure II.11 : Évolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température, pour B et BPA6/14j.	34
Figure II.12 : Isothermes d'adsorption d'AO7 par B.	38
Figure II.13 : Isothermes d'adsorption d'AO7 par BPA6/14j.	38
Figure II.14 : Isothermes d'adsorption de RC par B.	39

FigureII.15 : Isothermes d'adsorption de RCpar BPA6/14j.	39
FigureII.16 : Affinité de B et BPA6/14j vis-à-vis d'AO7, à 55 °C.	40
FigureII.17 : Affinité de B et BPA6/14j vis-à-vis de RC, à55 °C.	40
Figure II.18 : Affinité de Rouge Congo et de l'Acide Orange 7 vis-à-vis de BPA6/14j, à 55 °C	40
FigureII.19 : Isothermeslinéariséesde B selon les données expérimentales (...) et théoriques(—) d'après le modèle de Freundlich .	45
FigureII.20 : Isothermes linéarisées de BPA6/14j selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.	45
FigureII.21 : Isothermeslinéariséesde B selonlesdonnées expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.	46
FigureII.22 : IsothermeslinéariséesdeBPA6/14jselonles données exprérimentales (...) et théoriques (---) d'après le modèle de freundlich.	46
FigureII.23 : Evolution de $\ln kd$ en fonction de $1/T$ d'AO7C0=500mgL ⁻¹ .	47
FigureII.24 : Evolution de $\ln kden$ fonction de $1/T$ de RC C0=500mgL ⁻¹ .	47
FigureII.25 : Désorption d'AO7 à partirde BPA6/14j via different éluants.	52
FigureII.26 : Désorption de Rouge Congo RC à partirde BPA6/14j via different éluants.	52
FigureII.27 : Régénérationde BPA6/14j vis-à-vis d'AO7 par l'ethanol, à55°C.	53
FigureII.28 : Régénérationde BPA6/14j vis-à-vis de RC parleméthanol, à55°C.	53

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Composition chimique de la bentonite	09
Tableau I.2 : principales caractéristiques du colorant basique Acide Orange II.	14
Tableau I.3 : principales caractéristiques du colorant Rouge Congo RC.	16
Tableau II.1 : Conditions opératoires considérées lors de l'intercalation.	21
Tableau II.2 : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de AO7.	23
Tableau II.3 : Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de RC.	24
Tableau II.4 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de l'AO7.	30
Tableau II.5 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis-à-vis de l'adsorption de RC.	31
Tableau II.6 : Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis-à-vis de l'adsorption d'AO7.	32
Tableau II.7 : Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis-à-vis de l'adsorption de RC.	33
Tableau II.8 : Paramètres du modèle de diffusion intra-articulaire pour l'adsorption d'AO7	35
Tableau II.9 : Paramètres du modèle de diffusion intra-articulaire pour l'adsorption de RC .	35
Tableau II.10 : Paramètres du modèle d'Elovich vis-à-vis de l'adsorption d'AO7.	36
Tableau II.11 : Paramètres du modèle d'Elovich vis-à-vis de l'adsorption de RC.	37
Tableau II.12 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir AO7.	42
Tableau II.13 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir de RC .	43
Tableau II.14 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich d'AO7.	44
Tableau II.15 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de RC.	44
Tableau II.16 : Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption d'AO7 par B et BPA6/14j.	48
Tableau II.17 : Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de RC par B et BPA6/14j.	48
Tableau II.18 : Capacités d'adsorption de l'Acide Orange 7 par différents adsorbants selon les données bibliographiques.	49
Tableau II.19 : Capacités d'adsorption du Rouge Congo par différents adsorbants selon les données bibliographiques.	49
Tableau II.20 : Conditions opératoires lors de la désorption et de la régénération d'AO7.	50
Tableau II.21 : Conditions opératoires lors de la désorption et de la régénération de RC.	51

Sommaire

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
BIBLIOGRAPHIE.....	3
CHAPITRE I: PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	5
I.1. ARGILE	5
I.1.1. Minéralogie des argiles.....	5
I.1.2. Bentonite	9
I.2. INTERCALATION	9
I.3. ADSORPTION/ ADSORBANT	10
I.3.1. Définition de l'adsorption	10
I.3.2. Définition de l'adsorbant.....	10
I.3.3. Types de l'adsorption	11
<input type="checkbox"/> Adsorption chimique	11
<input type="checkbox"/> Adsorption physique.....	11
I.3.4. Classification des isothermes d'adsorption	11
I.4. COLORANTS	12
I.4.1. Généralités.....	12
I.4.2. Colorants synthétiques	13
<input type="checkbox"/> Utilisations	14
<input type="checkbox"/> Toxicité	15
<input type="checkbox"/> Utilisations	16
<input type="checkbox"/> Toxicité.....	16
I.5. CONCLUSION	17
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	18
CHAPITRE II. ADSORPTION DES COLORANTS AZOÏQUES.....	21
PAR UNE BENTONITE INTERCALÉE.....	21
II.1. INTRODUCTION	21
II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION	21
II.3. ADSORPTION D'ACIDE ORANGE 7 ET DU ROUGE CONGO	22
II.3.1. Mode opératoire.....	22

II.3.2. Balayage.....	25
II.3.3. La courbe d'étalonnage.....	26
II.4. EFFET DU pH.....	27
II.5. CINETIQUE	28
II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	29
II.5.2. Modèle de pseudo- second ordre	31
Selon Ho et McKay [4], le modèle cinétique de pseudo-second ordre s'exprime par l'équation suivante :.....	31
II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	34
II.5.4. Modèle d'Elovich	36
II.6. ISOTHERMES.....	37
II.6.1. Affinité d'adsorption.....	39
II.6.2. Description des isothermes	41
II.6.3. Isotherme de Langmuir.....	41
II.6.3. Isotherme de Freundlich	43
II.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	46
II.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	49
II.9. DESORPTION ET REGENERATION.....	50
II.9.1. Désorption d'Acide Orange 7 et de Rouge Congo par différents solvants	51
II.9.2. Régénération à l'aide de l'éthanol et du méthanol.....	53
II.10. CONCLUSION.....	54
<i>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</i>	55
<i>BIBLIOGRAPHIE.....</i>	56

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'eau, indispensable à l'habitat et cruciale pour le développement économique de la civilisation humaine via son utilisation dans l'industrie et l'agriculture, est une ressource d'une grande vulnérabilité. Face à cela, il est impératif de repenser et d'améliorer les moyens efficaces pour sa protection contre la pollution [1]. La quantité considérable de colorants polluants émis par les processus de teinture place désormais les industries textiles au premier rang des sources de contamination environnementale [2]. Les eaux usées chargées en colorants représentent une source significative de pollution aquatique. Ces colorants, cationiques, anioniques et non ioniques, peuvent contaminer l'environnement et nuire à la santé humaine ainsi qu'à la vie aquatique. Il existe plusieurs méthodes de séparation physiques, chimiques ou biologiques mises en œuvre pour traiter ces effluents [2]. Un éventail de méthodes et de techniques de dépollution s'est développé récemment, incluant des procédés tels que la précipitation chimique [3], la photo dégradation [4], l'électrolyse [5], les technologies membranaires [6] et l'adsorption. Cette dernière est identifiée comme une technique viable pour l'élimination des colorants basiques [7-8].

En tant que composantes majeures des sols, les argiles représentent une option d'adsorbants attrayante par leur disponibilité abondante et leur faible coût. Les adsorbants argileux naturels tels que la montmorillonite, la kaolinite et l'halloysite ont récemment gagné en popularité pour éliminer les contaminants inorganiques et organiques des effluents [9-11]. Plusieurs méthodes de modification peuvent être mises en œuvre pour améliorer la capacité d'adsorption des minéraux argileux. Parmi celles-ci, l'intercalation de composés organiques dans l'espace interfolié constitue une stratégie efficace pour élaborer des adsorbants organo-argileux performants [12-14].

Cette étude s'intéresse aux performances d'adsorption d'un minéral argileux de type 2:1, une bentonite (B) qui provient d'un gisement situé à Mostaganem dans l'ouest algérien, dans l'élimination des colorants azoïques, le Rouge Congo (RC) et l'Acide Orange 7 (AO7), nommé parfois orange II, en solution aqueuse. Avant l'adsorption, la bentonite a été intercalée par un composé organophosphoré (PA). Le nanomatériau obtenu a été nommé BPA614/j. Divers paramètres ont été étudiés, notamment le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Le travail inclut une analyse cinétique, la modélisation des isothermes d'adsorption à l'équilibre, ainsi qu'une étude des paramètres thermodynamiques du système. La régénération a été analysée à travers quatre cycles d'adsorption-désorption.

Le présent mémoire se structure en deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les minéraux argileux en général, et plus particulièrement sur la bentonite.

Il traite également du phénomène d'adsorption ainsi que des caractéristiques physicochimiques des colorants, notamment l'Acide Orange 7 et le Rouge Congo.

- Le deuxième chapitre présente une étude expérimentale de l'adsorption, prenant en considération les paramètres mentionnés précédemment.

Les études effectuées dans le cadre des activités du laboratoire de structure, d'élaboration et d'application des matériaux moléculaires (SEA2M).

BIBLIOGRAPHIE

[1] C.MOUSSA HAIDAR. Evaluation de la qualité de l'eau du bassin supérieur de la rivière du Litan, Liban : Approche hydrogéochimique. Thèse de doctorant. Université de LORRAINE. 22/10/2014

[2] M. Sathya, P.E. Kumar, and M. Santhi, Equilibrium Studies and Kinetics Mechanism for the Removal of Congo red by Passiflora foetida Activated Carbon-MnO₂-Nano Composite ; IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC) r-ISSN: 2278-5736. Volume 10, Issue 1, Ver. II (Jan.2017), pp. 08-14, www.iosrjournals.org.

[3] G. Han, Y. Du, Y. Huang, W. Wang, S. Su, B. Liu, Study on the removal of hazardous Congo red from aqueous solution by chelation-flocculation and precipitation flotation process, *Chemosphere*, 289 (2022) 133109.

[4] M. Saeed, M. Muneer, A. ulhaq, N. Akram, Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes-a review, 29 (2022) 293-311.

[5] Z. Shen, W. Wang, J. Jia, J. Ye, X. Feng, and A. Peng, Degradation of dye solution by an activated carbon fiber electrode electrolysis system, *Journal of Hazardous Materials*, 84 (2001), 107-116.

[6] B. Keskin, M.E. Erasahim, H. Ozgun, I. Koyuncu, pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater, 42(2021) 102172.

[7] F. Bessaha, G. Bessaha, S. Ziane, A. Khelifa, Adsorption of methyl orange on bentonite: design, modeling, and analysis of experiments, *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 42 (2023) 3306-3323. 1021-9986/2023/10/3306-3323.

[8] M. Khelifa, S. Mellouk, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: preparation, characterization, performance, and mechanism, *Microporous Mesoporous Mater.* 348 (2023) 112412, <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112412>.

[9] Duarte EDV, Vieira WT, Goes RO, de Azevedo LEC, Vieira MGA, da Silva MGC, et al. Amazon raw clay as a precursor of a clay-based adsorbent: experimental study and DFT analysis for the adsorption of Basic Yellow 2 dye. *Environ Sci Pollut Res* 2023;30:62602-24 <https://doi.org/10.1007/s11356-023-26454-y>.

[10] Teixeira RA, Lima EC, Benetti Ad, Naushad M, Thue PS, Mello BL, et al. Employ a Clay@TMSPEDETA hybrid material as an adsorbent to remove textile dyes from wastewater effluent. *Environ Sci Pollut Res* 2023;30:86010-24. <https://doi.org/10.1007/s11356-023->

28568-9.

[11] Lin Y, Huang Z, Jiang Z, Gong C, Zhao K, Gu Q, et al. Investigation of physical and mechanical properties of clay soils around deep shafts. *Bull Eng Geol Environ* 2023;82:221. <https://doi.org/10.1007/s10064-023-03212-5>

[12] N. Mahrez, F. Bzssaha, K. Marouf Khelifa, A. Coruh, A. Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalin. Water Treatment* 207(2020)410-419, <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26447>.

[13] A. Amar, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, G. Laure Lecomte Nana, K. Marouf-Khelifa, A. Coruh, A. Khelifa, Improved ciprofloxacin removal by a novel organohalloysite obtained by phenylphosphonic acid intercalation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12 (2024) 111791, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111791>.

[14] K. Mehdi, S. Bendenia, G.L. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, F. Rossignol, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new approach about the intercalation of hexadecyltrimethylammonium into halloysite: preparation, characterization, and mechanism, *Chemical Papers* (2019) 73:131-139, <https://doi.org/10.1007/s11696-018-0558-8>.

CHAPITRE I : PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. ARGILE

Depuis longtemps, les argiles sont une matière première essentielle pour certaines industries. Au cours des temps, les géologues, les minéralogistes, les ingénieurs, les agronomes se sont intéressés à ces matériaux, et lentement, le monde savant a pris conscience de leur importance [1].

Les argiles, également appelées roches argileuses, sont des assemblages de minéraux et d'impuretés cristallines, généralement hydratés et de forme soit lamellaire, soit fibreuse. Des exemples incluent les argiles sableuses, les argiles calcaires (ou marnes), et les argiles bitumeuses [2].

I.1.1. Minéralogie des argiles

I.1.1.1. Structure des minéraux argileux

La structure des particules d'argile repose sur un empilement de feuillets. Chaque feuillet est créé par la juxtaposition de deux unités structurales de base : une couche tétraédrique (silice) et une couche octaédrique (aluminium). Ces couches structurales, à leur tour, sont formées par l'empilement d'ions organisés de manière hexagonale ou compacte. Généralement, un feuillet comprend deux types de couches.

- Couche tétraédrique

Un tétraèdre TO_4 est constitué d'un atome central de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O). Chaque unité TO_4 est connectée aux tétraèdres adjacentes. Ces tétraèdres de silice s'organisent selon un réseau hexagonal régulier, qui se prolonge indéfiniment pour former une structure en feuillet de formule $Si(OH)_4$. Liaisons entre les tétraèdres s'effectuent par le partage d'un atome d'oxygène à la base de chaque tétraèdre, ce qui donne naissance à une couche continue dite tétraédrique (voir Figure I.1). La structure résultante est représentée par la formule générale $n[(Si_2O_5)^{2-}]$, et l'épaisseur typique de cette couche est d'environ 3,4 Å [3].

- Couche octaédrique

Un octaèdre est constitué de cations métalliques tels que Mg^{2+} ou Al^{3+} , entourés de groupements hydroxyles (OH^-). Ces octaèdres s'agencent entre eux pour former des couches planes appelées couches octaédriques. La connexion avec les couches tétraédriques se fait par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Dans cette structure, chaque groupement

hydroxyle (OH^-) est partagé entre trois octaèdres voisins. La formule générale de ces unités est $n[\text{Al}_2 (\text{OH})_6]$ ou $n[\text{Mg}_3 (\text{OH})_6]$ (voir figure I.1). L'épaisseur typique d'une couche octaédrique est d'environ $5,05 \text{ \AA}$ [4].

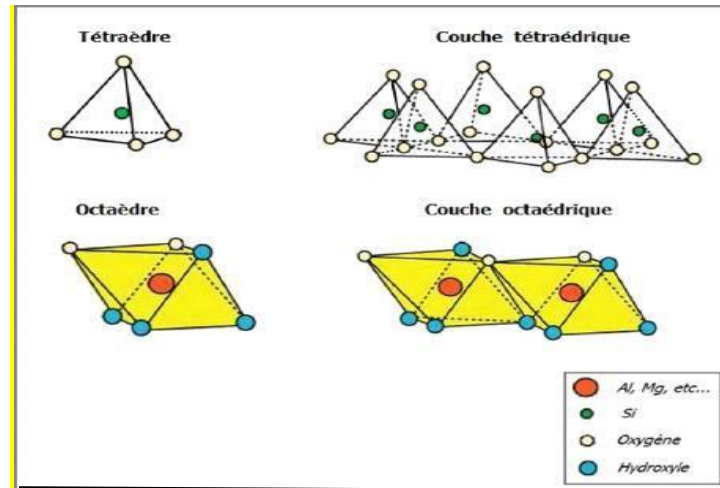


Figure I.1. Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique [5].

I.1.1.2. Classification des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux repose sur plusieurs critères fondamentaux, notamment l'épaisseur, la structure et la composition des feuillets. Elle tient également compte du caractère dioctaédrique ou trioctaédrique des couches octaédriques, de la charge interfoliée ainsi que de son origine. D'autres facteurs importants incluent la nature des cations responsables de la compensation de cette charge et leur répartition au sein de la structure, etc.... [6].

Les classifications les plus largement reconnues sont celles proposées par l'Association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA) qui a permis d'aboutir à une classification qui repose sur l'utilisation des critères suivants :

Type de feuillets, 2 :1 ou 1 :1.

- Charge globale de feuillets.
- Nature des cations interfoliées
- L'épaisseur et la structure du feuillet.

La classification la plus courante repose sur l'épaisseur et la structure des feuillets. Sur cette base, on distingue quatre grands groupes de minéraux argileux [7].

➤ Minéraux de type TO

Le feuillet de ce type est composé d'une couche octaédrique(O) associée à une couche tétraédrique (T), formant un ensemble TO, également désigné sous le nom de type 1 :1. Cette structure se caractérise par une équidistance interfoliaire typique d'environ 7 Å (voir figure I.2).

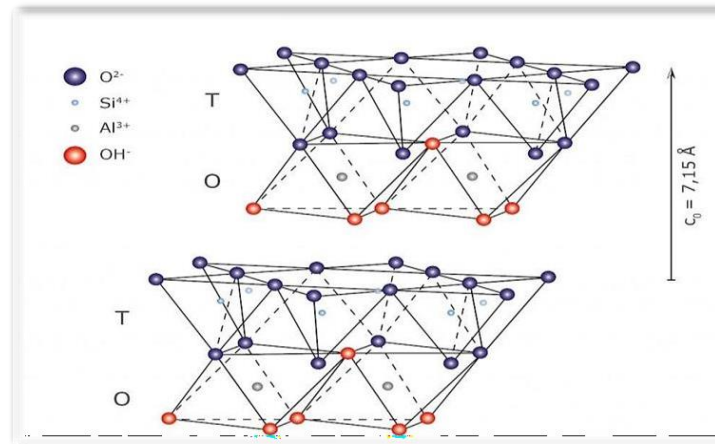


Figure I.2. Argile de type 1:1.

➤ Minéraux de type TOT

Ces minéraux présentent une structure de type T/O/T, également appelée structure 2 :1. Elle se compose d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques, dont l'une est orientée en sens inverse par rapport à l'autre (voir figure I.3). L'équidistance interfoliaire caractéristique de ce type de structure varie généralement entre 9,4 Å et 15 Å, en fonction de la nature et de la quantité des éléments présents dans l'espace interfoliaire. Ce groupe structural inclut notamment les talcs, smectiques, ver miculites et mica [8].

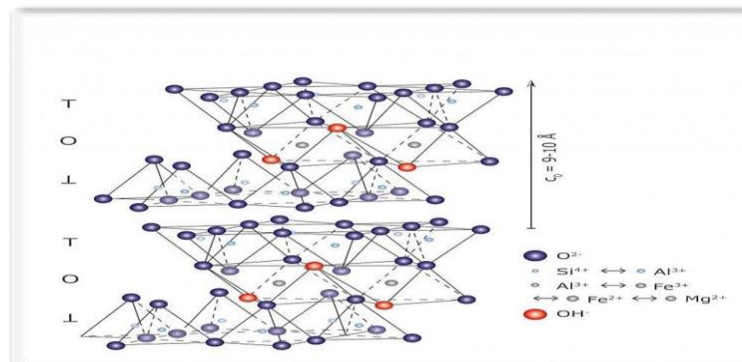


Figure I.3. Structure d'une argile de type 2:1.

➤ Minéraux de type TOTO

Ces minéraux résultent de l'association de deux couches tétraédriques et de deux couches octaédriques, formant une structure de type T/O/T/O, également désignée par 2 :1 (voir figure I.4). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliée octaédrique, généralement riche en aluminium et/ou magnésium. Cette structure présente une équidistance interfoliée caractéristique d'environ 14 Å. Ce type structural correspond principalement au groupe des chlorites [8].

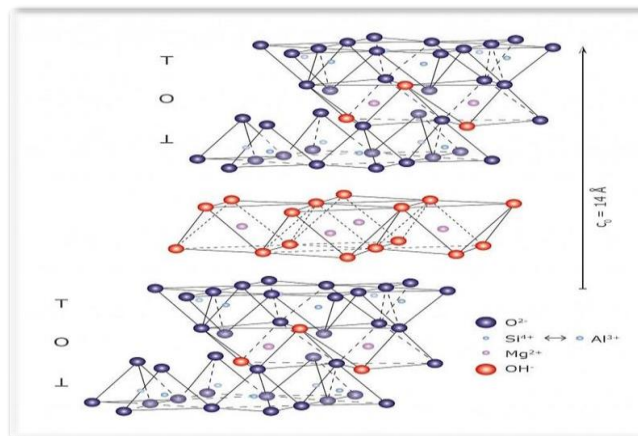


Figure I.4. Représentation schématique de chlorite.

➤ Minéraux interstratifiés

Dans ce cas, l'épaisseur du feuillet est variable, car ces minéraux proviennent d'un mélange régulier ou irrégulier de différents types d'argiles. Ils résultent de 5 (par exemple 1 :1 et 2 :1), qui 5 (voir figure I.5). Ces structures sont communément appelées argiles interstratifiées ou argiles mixtes.

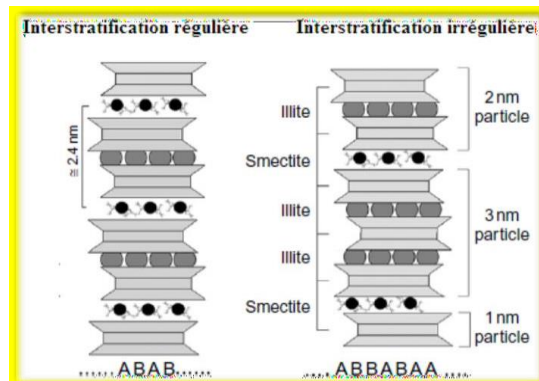


Figure I.5. Minéraux argileux interstratifiés régulier et irrégulier.

I.1.2. Bentonite

La bentonite est une argile de type montmorillonite. Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T–O–T). Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont de type 2/1, séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables [9].

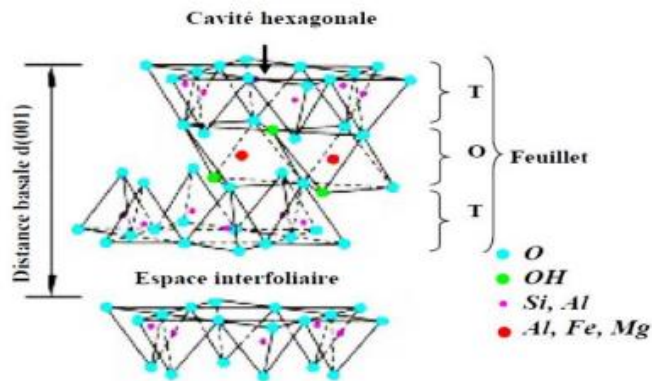


Figure I.6 Représentation schématique de la Structure de la Montmorillonite.

La bentonite que nous avons utilisée provient d'un gisement situé à l'est de la wilaya de Mostaganem (ouest Algérie). Sa composition chimique est regroupée dans le tableau II.1.

Tableau I.1. Composition chimique de la bentonite

constituant	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	TiO_2	P_2O_5	Na_2O
%	56,75	11,05	4,58	12,14	1,82	1,75	0,56	0,17	0,15

I.2. INTERCALATION

L'intercalation, un phénomène chimio-physique impliquant des interactions entre des substances et un matériau hôte, conduit à la formation de composés intercalés [10]. La maîtrise de ce processus est essentielle pour ses applications. Des recherches approfondies

explorent les mécanismes spécifiques à chaque matériau et les facteurs clés de son efficacité, comme l'espacement et la régularité des couches [11]. L'objectif est d'optimiser l'intercalation pour des utilisations plus efficaces et ciblées.

I.3. ADSORPTION/ ADSORBANT

I.3.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est une technique courante pour traiter les eaux usées industrielles en raison de sa simplicité d'application à grande échelle. Parmi les adsorbants étudiés, les argiles comme la bentonite sont privilégiées pour leur faible coût et leur abondance par rapport au charbon actif. Malgré la présence de cations qui peuvent limiter son efficacité, la bentonite se prête bien à la modification avec divers matériaux organiques ou synthétiques (carbonés, polymères, tensioactifs). Ces modifications augmentent l'adsorption de polluants spécifiques [12].

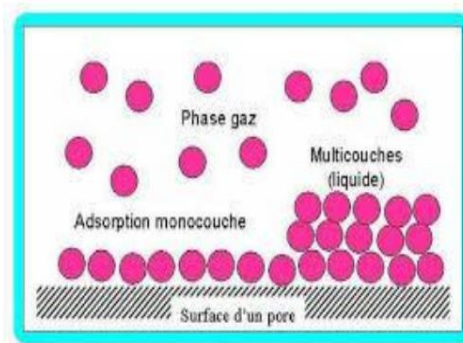


Figure I.7.: schéma simplifié de phénomène d'adsorption [13]

I.3.2. Définition de l'adsorbant

Un adsorbant, souvent façonné en granulés sphériques ou en tiges optimisées pour une application d'adsorption particulière, doit posséder une résistance adéquate à l'abrasion et à la température, ainsi qu'une structure poreuse à petits diamètres générant une surface spécifique importante. La diversité des matériaux adsorbants aux propriétés variées rend difficile une définition unique. La taille des particules de l'adsorbant est un facteur déterminant pour la fixation du substrat : une taille réduite maximise la surface de contact et, par conséquent, le pouvoir de rétention. De plus, la porosité du matériau augmente considérablement sa surface efficace [14].

I.3.3. Types de l'adsorption

- Adsorption chimique

La chimisorption implique la formation d'une ou plusieurs liaisons chimiques, qu'elles soient covalentes ou ioniques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce processus est en général irréversible et entraîne une modification des molécules adsorbées. Ces molécules ne peuvent former qu'une seule monocouche à la surface de l'adsorbant. Seules celles qui sont directement liées au solide participent à ce type d'adsorption. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, varie entre 20 et 200 kcal/mol [15].

- Adsorption physique

L'adsorption physique, favorisée par les basses températures, implique la formation de multicouches de molécules sur une surface solide. Ce processus réversible repose principalement sur des interactions électrostatiques faibles, telles que les forces dipolaires, les liaisons hydrogène et les forces de Van der Waals [16]. Et ne modifie pas la nature des molécules adsorbées.

Bien que l'adsorption, un processus régi par la diffusion moléculaire, atteint généralement son équilibre en quelques secondes à quelques minutes. Cependant, dans le cas d'adsorbants microporeux, ce processus peut s'étendre sur des périodes beaucoup plus longues.

I.3.4. Classification des isothermes d'adsorption

Chaque interaction entre un adsorbat et un adsorbant se traduit par une courbe isotherme d'adsorption unique. Dans le cas particulier des solutés à solubilité limitée, Gilles et Coll ont établi un système de classification pour leurs isothermes d'adsorption [17].

a-Isotherme de type I : L'interprétation habituelle de cette isotherme suggère la formation d'une monocouche complète. Ce type d'isotherme est caractéristique des solides microporeux dont les pores ont un diamètre inférieur à 25 Å.

b-Isotherme de type II : C'est le cas le plus courant lorsque l'adsorption a lieu sur des poudres non poreuses ou sur des matériaux possédant des macropores dont le diamètre excède 500 Å.

c-Isotherme de type III : on observe cette isotherme lorsque l'énergie libérée lors de

l'adsorption est plus faible que l'énergie nécessaire à la liquéfaction de l'adsorbat. Ce cas, peu fréquent, se distingue par la formation de plusieurs couches moléculaires simultanément, avant la saturation de la surface par une seule couche.

d-Isotherme de type IV : L'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre des pores entre 15 et 1000 Å) est caractérisée par cette isotherme. L'accroissement rapide de l'adsorption à pressions relatives élevées est dû au remplissage des pores. Comme pour l'isotherme de type II, la formation de la polycouche intervient une fois la monocouche établie.

e-Isotherme de type V : À l'instar de l'isotherme de type IV, celle-ci présente également une hystérésis. Elle ressemble à l'isotherme de type III en ce que la formation de multicouches commence avant l'achèvement complet de la monocouche. Ce type d'isotherme est caractéristique des solides poreux dont les diamètres de pores sont similaires à ceux observés pour les isothermes de type IV et V. La pente différente observée à la fin est attribuée à la géométrie spécifique des pores [18].

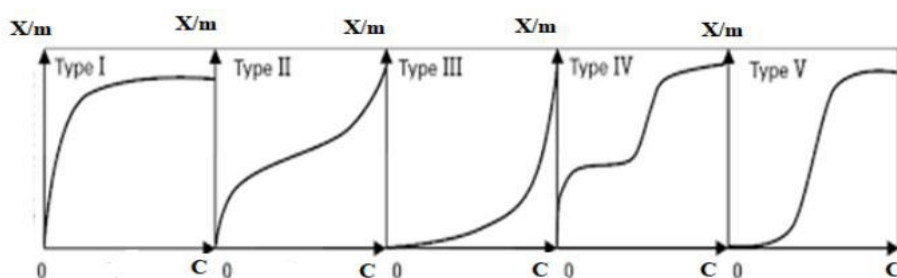


Figure I.8.: les différents types d'adsorption [19].

I.4. COLORANTS

I.4.1. Généralités

Un colorant est une substance colorée capable de se fixer sur un support et d'interagir avec le milieu dans lequel elle est introduite, en s'y dissolvant et en s'y dispersant pour le colorer. Cette capacité résulte de la présence de groupements insaturés appelés chromophores (comme C=O, C=S, C=N, N=N, -N=O, -NO₂), responsables de la couleur, et de groupements auxiliaires appelés auxochromes (tels que -NR₂, -OH, -SH, -SO₃ H, -COOH), qui facilitent la fixation du colorant et renforcent l'intensité de la couleur. Les colorants sont utilisés dans divers domaines, notamment dans les industries textiles, pharmaceutiques, plastiques et du bâtiment [20].

I.4.2. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques, une vaste catégorie de composés organiques omniprésents dans notre quotidien, sont produits à hauteur de 700 000 tonnes par an. Un volume considérable de ces substances, environ 140 000 tonnes, finit par contaminer les eaux usées lors de leur utilisation et de la fabrication des produits. Ces effluents complexes, chargés de tensioactifs, de biocides, de matières en suspension, d'agents dispersants et mouillants, de colorants et de métaux tracés, présentent une toxicité significative pour la vie. Leur composition variée rend ardue, voire impossible avec les méthodes conventionnelles, l'atteinte des seuils de pollution fixés par les réglementations environnementales [21].

I.4.2.1. Acide Orange 7

- **Définition**

L'Acide Orange 7, également appelé Orange II ou 2-naphtol orange, est un colorant synthétique appartenant à la famille des colorants azoïques. Il se caractérise par sa teinte orange vif, sa grande stabilité colorimétrique ainsi que par sa remarquable planéité [22].

Ces propriétés en font un colorant largement utilisé dans divers domaines, notamment grâce à la présence de groupements sulfonâtes ou carboxylates dans sa structure, qui améliorent sa solubilité et son affinité pour différents substrats [22]. À l'instar de la plupart des colorants azoïques, de grandes quantités d'Acide Orange 7 (AO7) rejetées dans les eaux usées industrielles ont de fortes chances de se retrouver dans l'environnement, il représente une menace importante pour la santé humaine, car il peut provoquer des irritations des yeux, de la peau et des voies respiratoires, ainsi que des symptômes tels que maux de tête, nausées et diverses maladies hydriques [23].

- Structured'acideorange7

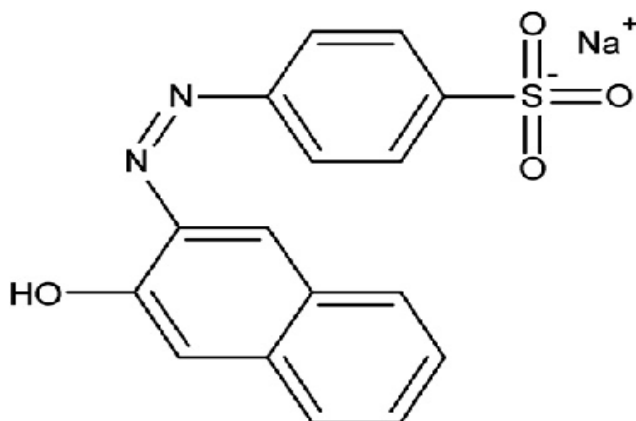


Figure I.9. Structure moléculaire de l'acide orange 7 [24].

Tableau I.2. principales caractéristiques du colorant basique Acide Orange II.

Formule Brute	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S
Nom IUPAC	4-[(E)-(2-Hydroxy-1-naphthyl) diazenyl] benzene sulfonate
Volume moléculaire (A/molécule)	231,95
Surface moléculaire (A/molécule)	279,02
MasseMolaire	350,32gmol ⁻¹
Apparence	Poudre orange
Température de fusion	164°C
Solubilité	30°C:116 gL ⁻¹

- **Utilisations**

L'Acide Orange 7 est un colorant utilisé dans de nombreux domaines :

- Dans l'industrie textile, il est employé pour teindre la laine, la soie, le nylon et l'acrylique, offrant une couleur éclatante et homogène, reconnue pour sa durabilité.
- Papier principalement utilisé pour l'impression et l'emballage, il offre la possibilité de réaliser des motifs et dessins originaux, tout en mettant en valeur son aspect esthétique
- Le cuir est un matériau de choix pour mettre en valeur les sacs à main, les chaussures et divers accessoires

- Les colorants alimentaires et cosmétiques, bien qu'ils soient parfois interdits pour des raisons de sécurité [25].

- **Toxicité**

La majorité des colorants azoïques ne présentent pas de toxicité initiale, à l'exception de ceux contenant un groupement amine libre [25].

La toxicité des colorants azoïques varie en fonction de la nature et de la position des substituants. Elle tend à augmenter en présence de groupes sur le noyau aromatique, notamment les groupes nitro (-NO₂) et les halogènes, en particulier le chlore. En revanche, l'introduction de groupes carboxyle ou sulfonate contribué à réduire cette toxicité [26].

I.4.2.2. Rouge Congo RC

- **Définition**

Découvert en 1884 par le chimiste allemand Böttiger, le Rouge Congo (RC) a initialement trouvé son application dans la coloration des textiles, du papier, du plastique et en impression [27].

Ce colorant appartenant à la catégorie des polyazoïques en raison de la présence de deux chromophores de type azoïque (chacun constitué de deux atomes d'azote doublement liés et diversement substitués), (Figure I.10), c'est un colorant anionique. De ce fait, il présente une affinité particulière pour les sites positifs.

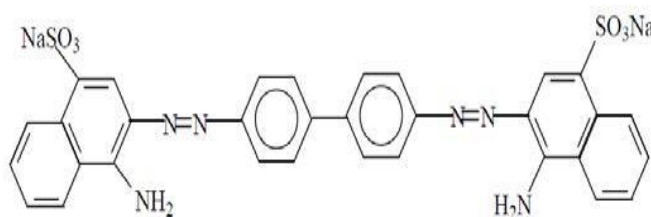


Figure I.10 : Structure du colorant Rouge Congo.

Tableau I.3. principales caractéristiques du colorant Rouge Congo RC.

Formule Brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Nom IUPAC	3,3'-[[1,1'-biphényl] -4,4'-diylbis(azo)] bis (4 aminonaphtalène-1-sulfonate) de disodium
MasseMolaire	696,663 $gmol^{-1}$
Apparence	Poudre Rouge

• Utilisations

Rouge Congo est un colorant utilisé dans de nombreux domaines:

- A l'origine, il était utilisé comme colorant pour les textiles, en particulier les fibres de coton.
- C'est un indicateur de pH qui change de couleur en fonction de l'acidité ou de l'alcalinité d'une solution. Il est utilisé dans diverses applications chimiques pour mesurer le pH.
- En microbiologie, le rouge Congo est utilisé pour la détection de certains champignons pathogènes, tels que Candidat, dans les échantillons cliniques.

• Toxicité

Le traitement des eaux contaminées par le Rouge Congo s'avère complexe en raison de sa présentation sous forme de sel de sodium, lui conférant une forte solubilité dans l'eau. De plus, la grande stabilité de sa structure rend sa biodégradation et sa photo dégradation difficiles.

La toxicité de ce colorant repose sur sa fonction azoïque qui, par réduction, libère des amines aromatiques reconnues pour induire l'apparition de tumeurs chez l'homme [28].

I.5. CONCLUSION

Dans ce chapitre, le travail a consisté en l'étude de divers types d'argile et à identifier leurs principales composantes minéralogiques.

L'intérêt s'est particulièrement porté sur les propriétés de la bentonite et sur le principe de son intercalation.

Une brève explication du phénomène d'adsorption a été donnée, incluant ses différentes catégories et les isothermes caractéristiques en phase liquide.

Enfin, l'étude s'est focalisée sur l'exploration des propriétés physicochimiques de l'Acide Orange 7 et du Rouge Congo, ainsi que sur leurs structures chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Christophe-Michel-Lévy Mireille. Minéralogie des argiles, par S. Caillère et S. Hénin, préface de J. Orcel, 1963. In : Bulletin de la Société française de Minéralogie et de cristallographie, volume 87, 1, 1964. p. 122.
- [2] Bouktah H. «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université de Skikda-Algérie, 2008.
- [3] M.F. Brigatti, E. Galan, B.K.G. Theng, Chapter 2, Structures and Mineralogy of Clay Minerals, in Handbook Developments in Clay Science, 1 (2006) 19-86.
- [4] B. Benguella, H. Benaissa, Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: Kinetic and equilibrium studies, Wat. Res. 136 (2002) 2463-2474.
- [5] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à L'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, thèse de doctorat, Université de Nice, 2016.
- [6] S.B. Neji, M. Trabelsi, M.H. Frikha, Activation d'une argile smectite tunisienne à l'acide sulfurique : rôle catalytique de l'acide adsorbé par l'argile, Journal de la Société chimique de Tunisie, 11 (2009) 191-203.
- [7] N. Jozja, Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation multi-échelle d'une bentonite magnésienne, thèse de doctorat, Orléans, 2003.
- [8] L. Amirouche, Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Magistère, Tizi-ouzou, 2011.
- [9] Jason Yi Juang Yeo", Deni Shidgi Khaerudini", Felycia Edi Soetaredjo, Gladly L. Waworuntu a, Suryadi Ismadji, Aditya Putranto , Jaka Sunarso, Experimental and modelling study of adsorption isotherms of amoxicillin, ampicillin and doripenem on bentonite chitosan composite, South African Journal of Chemical Engineering 43 (2023) 38-45, www.elsevier.com/locate/sajce.(Clearfield et al.;1994)
- [10] (Sun et al., 2005; Boo et al., 2007).
- [11] Ruthven, D.M.Principles of Adsorption and Adsorption Processes. JohnWiley&Sons, New York (1984).
- [12] Boulkrah H. Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants, Mémoire de Magister, l'université du 20 août 1955-Skikda, 2008.
- [13] D.O. COONEY, Adsorption design for Wastewater treatment, edition Lewis

Publisher CRC press.1998.

[14] R. A. A.-J. J. B. L. B. a. A. M. S. S. A. Alkurdi, "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., vol. 405, p. 124112, 2021, doi : 10.1016/j.jhazmat.124112,2020.

[15] Khan S.U (1980). Fundamental aspects of pollution control and enviromental science. Elsevier, New York

[16] Babakhouya N. Récupération des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Mémoire de Magister, Université M'hamedBougaraBoumerdès, 2009 2010.

[17] CHITOUR C. Physico-chimie des surfaces « l'adsorption gaz-solide et liquide solide », Tomes 2, office des publications Universitaires, Edition n°4556,09/2013.

[18] Aksas H. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2012/2013.

[19] M.N. Crepy, Dermatoses professionnelles aux colorants, fiche d'allergologie dermatologie professionnelle, hôpital Cochin, 2004.

[20] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. 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 area of solids, J. Colloid Interface Sci. 3 (1960) 3973–3993.

[21] Y. Xia, G. Wang, L. Guo, Q. Dai, X. Ma, Electrochemical oxidation of Acid Orange 7 azo dye using a PbO₂ electrode: Parameter optimization, reaction mechanism and toxicity evaluation, Chemosphere. 241 (2020) 125010.

[22] S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, B. Gourich, Removal of Acid Orange 7 dye from aqueous solution using the exchange resin Amberlite FPA-98 as an efficient adsorbent: Kinetics, isotherms, and thermodynamics study, J. Mater. Environ. Sci. 8 (2017) 2993–3012.

[23] S. Akazdam, M. Chafi, W. Yassine, B. Gourich Removal of Acid Orange 7 Dye from Aqueous Solution Using the Exchange Resin Amberlite FPA-98 as an Efficient Adsorbent: Kinetics, Isotherms, and Thermodynamics Study, Journal of Materials and Environmental Sciences ISSN : 2028-2508

[24] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, 1996.

[25] J.F. Gaunt, P.L. Mason, P. Grasso, long term of toxicity of sunset yellow, J. Food

and cosmetics toxicology, 12 (1974) 1-9.

[26] (Purkait, 2007; Pavan, 2008)

[27] (Mall,2005).

CHAPITRE II : ADSORPTION DES COLORANTS AZOÏQUES

PAR UNE BENTONITE INTERCALÉE

II.1. INTRODUCTION

Cette étude vise à évaluer le potentiel de la Bentonite intercalée par un agent intercalant phosphoré (PA) pour l'adsorption des colorants azoïques : l'acide orange 7 (AO7) et le Rouge Congo (RC) à partir de la phase aqueuse. L'objectif est de déterminer les paramètres clés influençant l'adsorption : le temps, le pH, la température et la concentration de la solution.

Ensuite, la désorption à l'aide de divers désorbants ainsi que la régénération de l'adsorbant le plus performant à travers des cycles successifs d'adsorption et de désorption.

Le travail inclut une analyse cinétique, la modélisation des isothermes d'adsorption à l'équilibre, ainsi qu'une étude des paramètres thermodynamiques du système.

II.2. PROTOCOLE D'INTERCALATION

La bentonite brute utilisée provient d'une source située dans l'ouest de l'Algérie (Mostaganem), désignée par la suite B, et a été modifiée par un agent intercalant phosphoré (PA). PA est un agent organophosphoré, les conditions expérimentales d'intercalation sont détaillées dans le tableau II.1. Suite à l'intercalation, la séparation de la suspension a été réalisée par filtration sous vide. Après obtention, le solide a subi plusieurs lavages avant d'être séché à 70 °C en étuve pendant une nuit. La bentonite intercalée par PA est nommée BPA6/14j.

Tableau II.1. Conditions opératoires considérées lors de l'intercalation.

Echantillon	Masse Bentonite (g)	Agent intercalant	Volumedela solution(mL)	Tempsde contact (jours)
B	5	PA	50	14

II.3. ADSORPTION D'ACIDE ORANGE 7 ET DU ROUGE CONGO

II.3.1. Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 20 mg de matériau ont été mélangés avec 20 mL de solution d'acide orange 7 (AO7) et du Rouge Congo (RC), à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est de $\pm 0,5$ K. Par la suite, la suspension a été centrifugée. La quantité d'AO7 et de RC adsorbée est déterminée par la différence entre les concentrations initiale et finale.

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

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

Où:

C_i : Concentration initiale d'AO7 (mg/L)

C_e : Concentration d'AO7 à l'équilibre (mg/L)

V : Volume de la solution (L)

M : Quantité d'adsorbant (g)

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

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le temps de contact, la concentration de la solution et la température. Les tableaux II.2 et II.3 regroupent l'ensemble des conditions opératoires.

Tableau II.2. Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de AO7.

1/Ph				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant(g/L)	Ph de la solution	Température (°C)
120	150	1	2 4 6 8 10 12	25
2 / Cinétique				
Temps de contact(min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant(g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	150	1	6	25 40 55
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
3/Isothermes				
Temps de contact(min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant(g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	60 80 100 150 200 300 400 500	1	6	25 40 55
Les adsorbants considérés sont : Bentonite brute et BPA6/14j.				

Tableau II.3. Conditions opératoires considérées pour l'adsorption de RC.

1/Ph				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant(g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	150	1	2 4 6 8 10 12	25
2 / Cinétique				
Temps de contact(min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant(g/L)	pH de la solution	Température (°C)
3	150	1	8	25 40 55
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
3/Isothermes				
Temps de contact(min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant(g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	60 80 100 150 200 300 400 500	1	6	25 40 55
Les adsorbants considérés sont: Bentonite brute et BPA6/14j.				

II.3.2. Balayage

Afin de déterminer la longueur d'onde d'adsorption maximale (λ_{\max}) et avant d'obtenir la courbe d'étalonnage de l'Acide Orange 7 et du Rouge Congo, un balayage entre 400 et 800 est nécessaire en utilisant un spectrophotomètre. Le spectre de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde est présenté sur les figures II.1. et II.2.

L'évolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde met en évidence une bande maximale centrée autour de 487 nm pour l'AO7, et de 500 nm pour le RC.

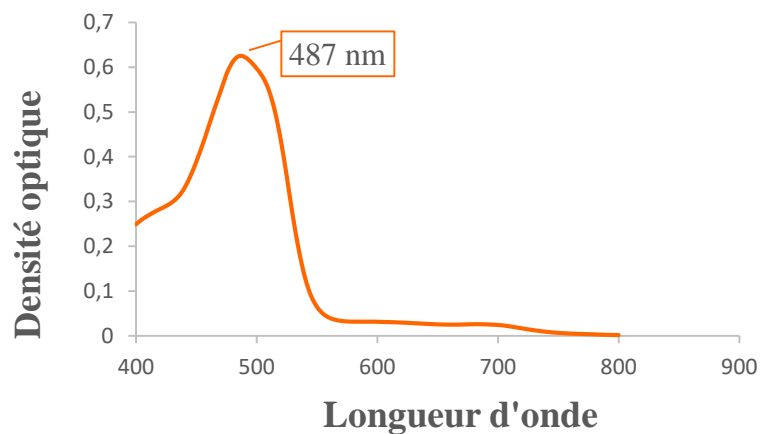


Figure II.1. Évolution de la densité optique en fonction de longueur d'onde entre 400 et 800 nm.

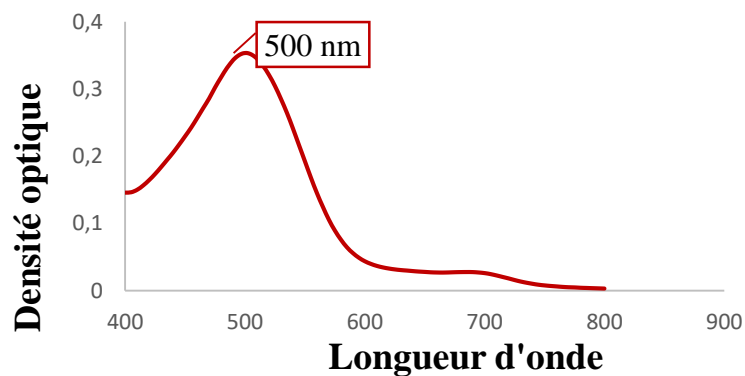


Figure II.2. Évolution de la densité optique en fonction de longueur d'onde entre 400 et 800 nm.

II.3.3. La courbe d'étalonnage

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. L'acide orange7 a été dosé à 487nm. Pour établir cette courbe, nous avons fait varier la concentration de 3 à 15 mg/L, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite Fig. II.3. avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9997.

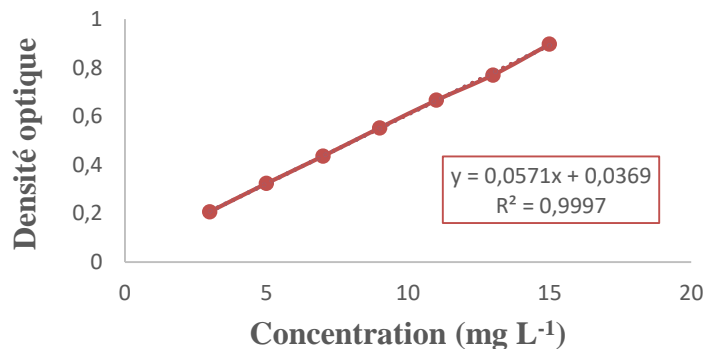


Figure II.3. Courbe d'étalonnage d'AO7 établie à 487 nm.

La détermination de la courbe d'étalonnage a été réalisée par spectrophotométrie. Le Rouge Congo a été dosé à 500 nm. Pour établir cette courbe, nous avons fait varier la concentration de 3 à 15 mg/L, car l'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à cette valeur limite Fig. II.4. avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9994.

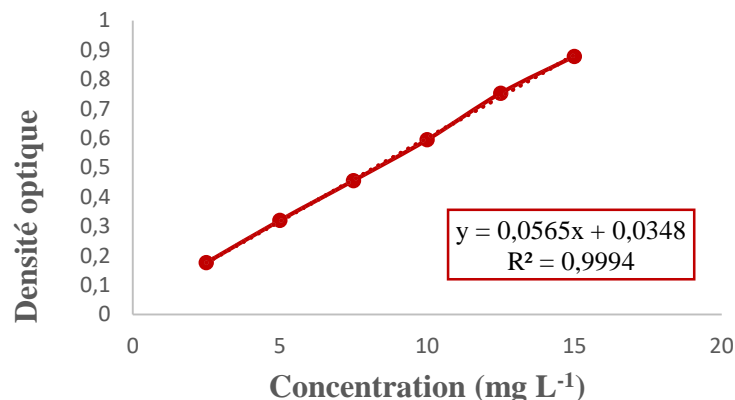


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de RC établie à 500nm.

II.4. EFFET DU pH

Les figures II.5 et II.6 illustrent l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chacun des matériaux en fonction du pH de la solution.

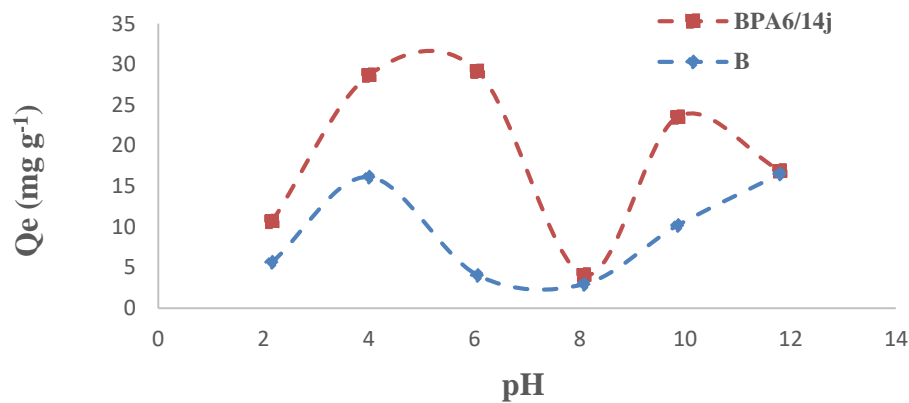


Figure II.5. Effet du Ph sur la quantité d'AO7 adsorbée.

L'influence du pH sur l'adsorption a été examinée dans une plage allant de 2 à 12. Nous observons que pour le matériau brut B, la quantité adsorbée augmente entre pH 2 et pH 4, puis diminue progressivement jusqu'à pH 8, avant de remonter au-delà. Concernant le matériau modifié BPA6/14j, l'adsorption croît fortement de pH 2 à pH 6, atteignant une capacité maximale à ce niveau. Au-delà de pH 6, une baisse est observée, suivie d'une remontée jusqu'à pH 10, avant une nouvelle diminution. Dans l'ensemble, BPA6/14j présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de B sur toute la plage de pH. Ainsi, un pH de 6 a été retenu pour la suite des expériences, car il permet d'atteindre une adsorption optimale.

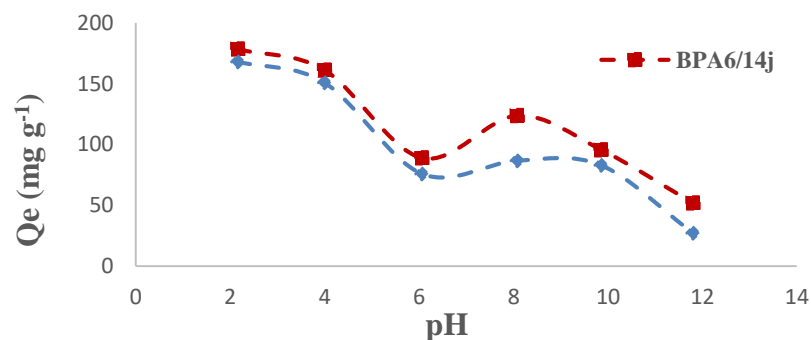


Figure II.6. Effet du pH sur la quantité de RC adsorbée.

Les résultats montrent que la quantité maximale adsorbée est atteinte à pH 2. Cependant, pour les deux matériaux, B et BPA6/14j, l'adsorption du Rouge Congo diminue progressivement jusqu'à pH 6. On observe néanmoins que BPA6/14j présente une capacité d'adsorption supérieure à celle de B. Entre pH 6 et 8, la quantité adsorbée augmente de nouveau pour les deux adsorbants, avant de chuter au-delà de pH 8, pour la suite des expériences. Le choix d'un pH de 8 a été retenu, et non celui de 2, en raison de la précipitation du colorant RC à pH 2. Par ailleurs, le pH 8 correspond mieux aux conditions réelles des effluents industriels. À ce pH, les capacités d'adsorption atteignent 123,6 mg/g pour BPA6/14j et 86,6 mg/g pour B, ce qui confirme l'efficacité accrue du matériau intercalé [1].

II.5. CINÉTIQUE

La cinétique d'adsorption correspond à l'évolution de la quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, est un élément essentiel dans l'analyse de l'efficacité de l'adsorption [2]. La cinétique a été tracée et présentée dans les figures II.7, II.8, II.9, II.10.

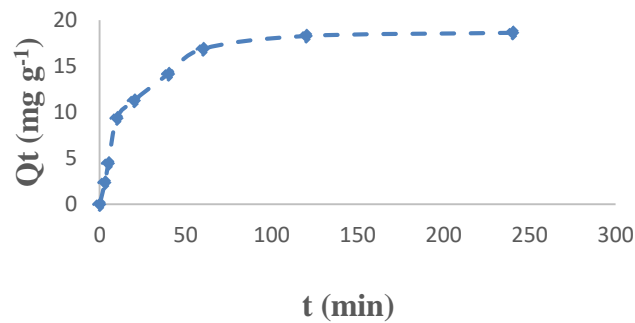


Figure II.7. Évolution de la quantité d'AO7 adsorbée par B en fonction du temps, à 25 °C.

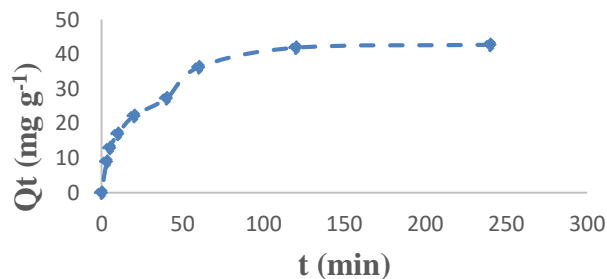


Figure II.8. Évolution de la quantité de RC adsorbée par B en fonction du temps, à 25°C.

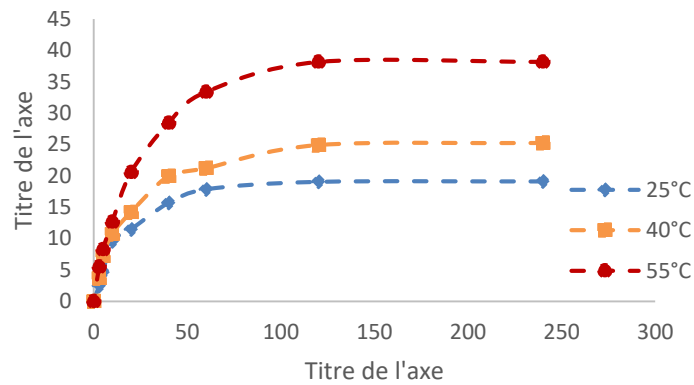


Figure II.9. Évolution de la quantité d'AO7 adsorbée par BPA6/14j en fonction Du temps et de la température.

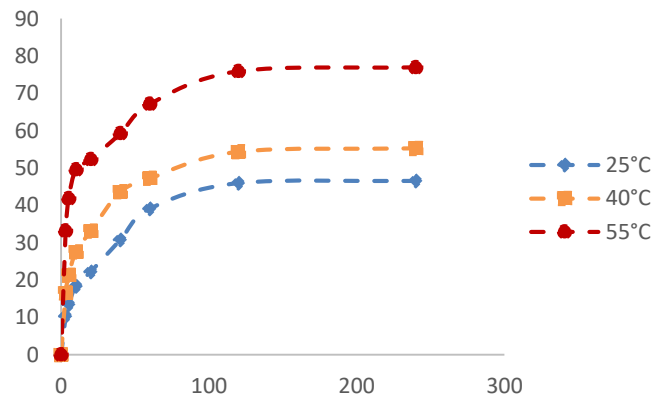


Figure II.10. Évolution de la quantité de RC adsorbée par BPA6/14j en fonction du temps et de la température.

Une adsorption très rapide de l'AO7 et du RC est observée durant les 20 premières minutes, pour tous les échantillons. Par la suite, les courbes se stabilisent progressivement pour atteindre un palier, l'équilibre étant atteint après 120 minutes de contact.

II.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation cinétique du pseudo-premier ordre, également connue sous le nom d'équation de Lagergren [3], repose sur l'hypothèse que le taux de rétention d'un soluté au cours du temps est proportionnel à l'écart entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant, soit :

$$dQ_t/dt = K_1(Q_e - Q_t) \quad (II.2)$$

où:

$Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation II.3 peut être intégrée comme suit:

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - (K_1 \cdot t / 2,303) \quad (\text{II.3})$$

Q_e : La quantité adsorbée par unité de adsorbant (mg/g)

Q_t : La quantité adsorbée au temps t (mg/g)

K_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-K_1$.

Les paramètres obtenus par linéarisation sont présents dans les tableaux II.4 et II.5.

Tableau II.4. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de l'AO7.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre				
		Q_{exp} (mgg ⁻¹)	Q_{cal} (mgg ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Erreur relative (%)
B	25	18,28	12,22	0,024	0,877	33,2
BPA6/14j	25	19,12	11,96	0,024	0,849	37,5
	40	24,9	18,53	0,026	0,976	25,6
	55	38,13	33,33	0,03	0,996	12,6

Le modèle du pseudo-premier ordre ne s'applique pas aux données cinétiques obtenues, en raison des faibles coefficients de corrélation R^2 pour l'adsorption de l'AO7, d'un écart significatif entre les quantités adsorbées expérimentales et théoriques, ainsi que de valeurs d'erreurs relatives particulièrement élevées.

Tableau II.5. Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis-à-vis de l'adsorption de RC.

Adsorbat	Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre				
		$Q_{e_{exp}}$ (mgg ⁻¹)	$Q_{e_{cal}}$ (mgg ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Erreur relative (%)
B	25	41,89	36,02	0,029	0,99	14
BPA6/14j	25	45,95	40,92	0,03	0,992	10,9
	40	54,34	38,76	0,03	0,997	28,7
	55	75,89	44,04	0,03	0,982	41,9

Le modèle du pseudo-premier ordre ne s'applique pas aux données obtenues pour l'adsorption de RC, en raison des valeurs d'erreurs trop élevées, malgré des coefficients de corrélation R^2 corrects.

II.5.2. Modèle de pseudo- second ordre

Selon Ho et McKay [4], le modèle cinétique de pseudo-second ordre s'exprime par l'équation suivante :

$$dQ_t/dt = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (II.4)$$

En intégrant l'équation II.5 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 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)

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

$$H = K_2 \cdot Q_e^2 (\text{II.6})$$

h, Q_e et K_2 s ont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du trace linéaire de t/Q_t en fonction de t (Fig. II.9). Les paramètres sont présents dans les tableaux II.6 et II.7.

Tableau II.6. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption d'AO7.

Adsorbat	T (°C)	Modèle pseudo-second ordre					
		Q_{eex} (mgg^{-1})	Q_{ecal} (mgg^{-1})	h ($\text{mgg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	K_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2	Erreur relative (%)
B	25	18,28	20,08	1,28	0,0032	0,998	9,8
BPA6/14j	25	19,12	20,37	1,54	0,0037	0,996	6,5
	40	24,9	27,17	1,71	0,0023	0,999	9,1
	55	38,13	41,84	2,18	0,0012	0,998	9,7

Les résultats indiquent que l'adsorption de l'AO7 suit parfaitement le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à 0,990 et une bonne concordance est observée entre les quantités adsorbées expérimentales et théoriques, tandis que les erreurs relatives moyennes restent faibles. Ce modèle met en évidence que le processus d'adsorption est influencé par l'interaction spécifique entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Tableau II.7. Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis-à-vis de l'adsorption de RC.

Adsorbat	T (°C)	Modèle pseudo-second ordre					
		Q _{eexp} (mgg ⁻¹)	Q _{ecal} (mgg ⁻¹)	h (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	K ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Erreur relative (%)
B	25	41,89	46,08	2,68	0,0013	0,996	9,9
BPA6/14j	25	45,95	50,25	2,86	0,0011	0,996	9,4
	40	54,34	57,8	5,29	0,0015	0,999	6,4
	55	75,89	79,37	10,29	0,0016	0,998	4,6

Les résultats indiquent que l'adsorption de RC suit parfaitement le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Les valeurs de R² sont supérieures à 0,99 et les quantités adsorbées expérimentales s'accordent bien avec les valeurs théoriques. Avec, en parallèle, des erreurs relatives moyennes faibles. Ce modèle révèle que l'efficacité de l'adsorption est influencée par l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

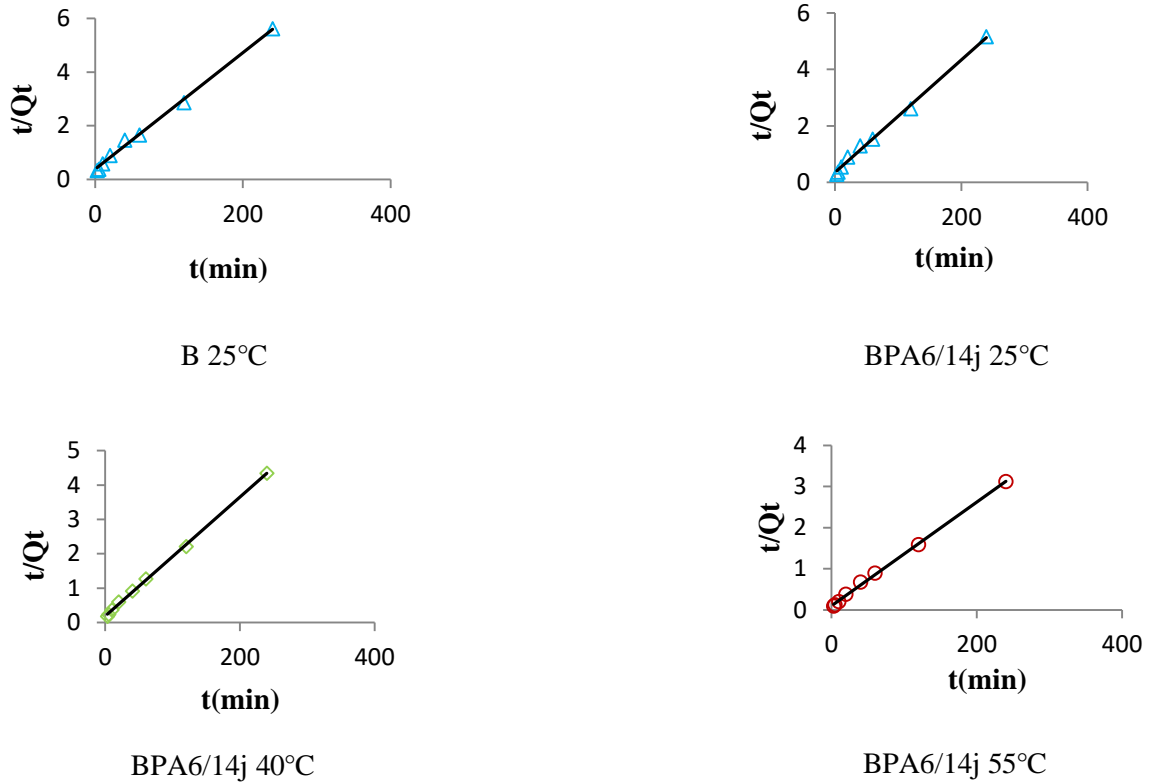


Figure II.11. Évolution de t/Q_t en fonction du temps et de la température, pour B et BPA6/14j.

II.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

En s'appuyant sur la seconde loi de Fick, Weber et Morris [5] ont montré que lorsque l'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-articulaire, la quantité adsorbée (Q_t) évolue de manière linéaire avec la racine carrée du temps ($t^{1/2}$), conformément à l'équation suivante:

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

Où:

K_{id} : est la constante de vitesse de diffusion intra-articulaire ($\text{mg g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$)

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 tableaux II.8 et II.9 rassemblent les résultats obtenus à partir du modèle de diffusion intra-articulaire.

Tableau II.8. Paramètres du modèle de diffusion intra-articulaire pour l'adsorption d'AO7

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	l (mg g ⁻¹)	K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ²
B	25	18,28	4,06	1,633	0,997
BPA6/14j	25	19,12	3,78	1,74	0,969
	40	24,9	3,51	2,397	0,965
	55	38,13	-0,5	4,468	0,988

Les résultats présents dans le tableau II.8 montrent que le modèle de diffusion intra-articulaire s'applique pour les deux adsorbants B et BPA6/14j, car les valeurs de R² sont assez correctes.

Tableau II.9. Paramètres du modèle de diffusion intra-articulaire pour l'adsorption de RC.

Adsorbant	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire			
		Q _{eexp} (mg g ⁻¹)	L (mg g ⁻¹)	K _{id} (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	R ²
B	25	41,89	3,95	4,001	0,97
BPA6/14j	25	45,95	2,99	4,539	0,985
	40	54,34	13,62	4,474	0,983
	55	75,89	36,36	3,819	0,97

Les résultats présentés dans le tableau II.9 indiquent que le modèle de diffusion intra-articulaire est applicable aux deux adsorbants, B et BPA6/14j, en raison des valeurs de R^2 jugées suffisamment satisfaisantes.

II.5.4. Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est largement employée pour modéliser une adsorption de type activé et s'écrit comme suit :

$$Q_t/dt = \alpha \exp(-\beta Q_t) \quad (\text{II.8})$$

En appliquant les conditions : $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$ à $t = t$, l'équation (II.9) devient :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (\text{II.9})$$

Ou :

Q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g)

α : vitesse d'adsorption initiale (mg/g min)

β : constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg)

Les coefficients α et β sont calculés à partir du tracé $Q_t = f(\ln t)$.

Les tableaux II.10 et II.11 regroupent les paramètres obtenus par la linéarisation du modèle d'Elovich.

Tableau II.10. Paramètres du modèle d'Elovich vis-à-vis de l'adsorption d'AO7.

Adsorbant	Température (°C)				
		$Q_{e\text{exp}}$ (mgg ⁻¹)	β (gmg ⁻¹)	α (mgg ⁻¹ min ^{1/2})	R^2
B	25	18,28	0,253	3,1	0,959
BPA6/14j	25	19,12	0,274	4,69	0,923
	40	24,9	0,19	4,16	0,976
	55	38,13	0,118	4,98	0,969

Le modèle d'Elovich semble globalement bien adapté aux données, car les valeurs du coefficient R^2 sont appropriées. Cela indique que l'adsorption de l'AO7 relève d'un processus actif, autrement dit une élévation de la température facilite la fixation des molécules d'adsorbat.

Tableau II.11. Paramètres du modèle d'Elovich vis-à-vis de l'adsorption de RC.

Adsorbant	Température(°C)	Modèle d'Elovich			
		$Q_{e_{exp}}$ (mgg^{-1})	β (gmg^{-1})	α ($mgg^{-1}min^{1/2}$)	R^2
B	25	41,89	0,119	7,3	0,972
BPA6/14j	25	45,95	0,109	7,71	0,967
	40	54,34	0,104	18,18	0,982
	55	75,89	0,098	109,45	0,977

Une bonne adéquation du modèle d'Elovich aux résultats expérimentaux est observée, les valeurs de R^2 étant jugées appropriées. On en déduit que l'adsorption du RC est un phénomène activé thermiquement, l'élévation de la température améliorant l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant.

II.6. ISOTHERMES

Les isothermes d'adsorption des colorants AO7 et RC à 25, 40 et 55 °C, obtenues pour les matériaux B et BPA6/14j, sont présentées sur les figures II.11,12,13,14, Celles-ci expriment la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e ($mg g^{-1}$), en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre, C_e ($mg L^{-1}$). Conformément aux résultats de l'étude cinétique menée précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été retenu pour toutes les expériences.

Selon la classification de Giles et al [6], les isothermes d'adsorption pour les solutions diluées sont répartis en quatre catégories principales. Cette classification repose sur l'analyse de la pente initiale des isothermes ainsi que sur leur comportement à des concentrations élevées en soluté, ce qui permet d'interpréter le mécanisme d'adsorption impliqué. Dans le cadre de cette étude, les isothermes expérimentales obtenues s'ajustent principalement au modèle de Freundlich.

Dans la gamme de températures étudiée, les isothermes révèlent un comportement comparable pour les matériaux B et BPA6/14j. Pour les deux adsorbants, la quantité adsorbée augmente à la fois avec la concentration en solution et avec l'élévation de la température. Autrement dit, l'augmentation de la température favorise l'adsorption des molécules d'AO7 et de RC, ce qui suggère que leur fixation est un processus activé, comme le confirment les résultats obtenus lors de l'étude des équilibres d'adsorption.

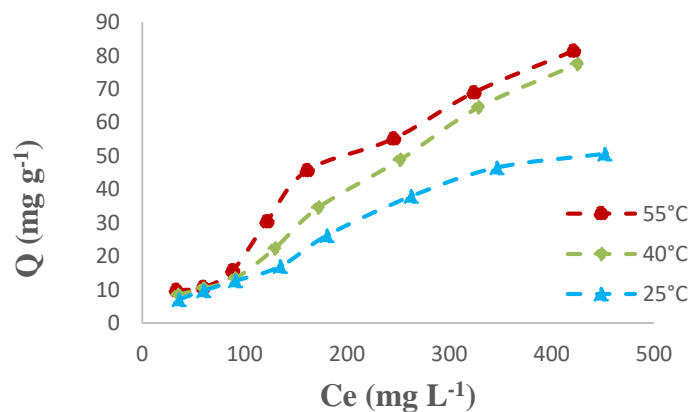


Figure II.12. Isothermes d'adsorption d'AO7 par B.

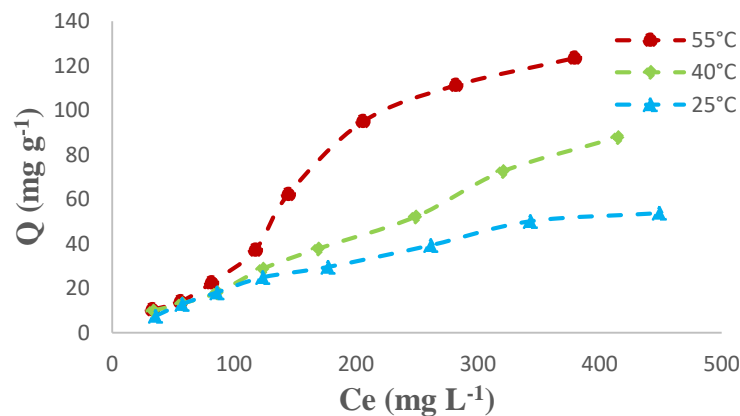


Figure II.13. Isothermes d'adsorption d'AO7 par BPA6/14j.

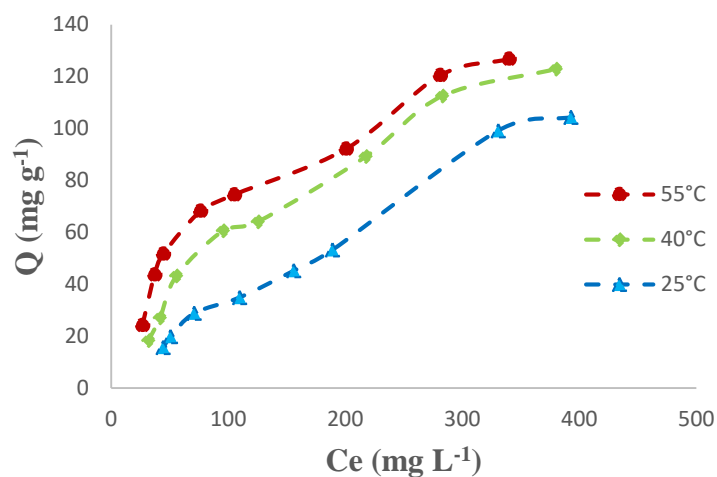


Figure II.14. Isothermes d'adsorption de RC par B.

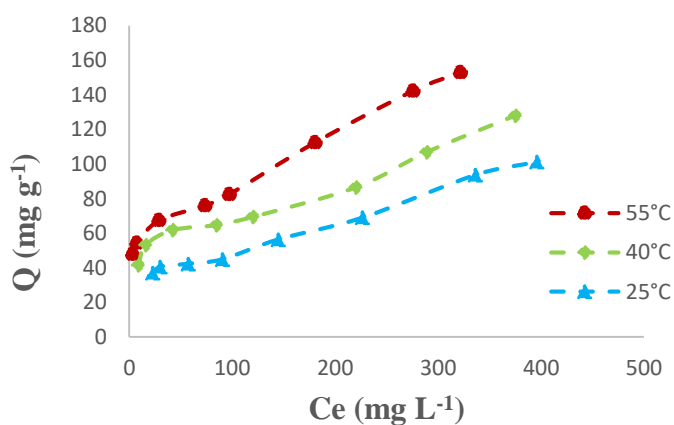


Figure II.15. Isothermes d'adsorption de RC par BPA6/14j.

II.6.1. Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption correspond à la quantité d'AO7 ou de RC fixée par les échantillons à une température donnée, en fonction de la concentration résiduelle à l'équilibre. L'analyse de cette affinité, réalisée pour les deux matériaux à 55 °C, est illustrée dans les figures II.16, II.17 et II.18.

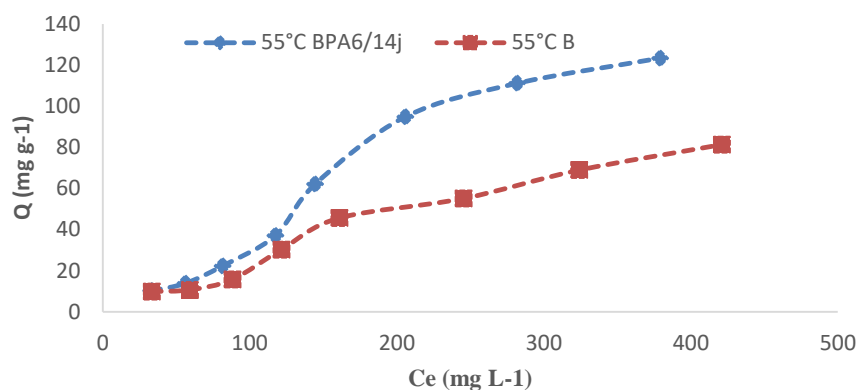


Figure II.16. Affinité de B et BPA6/14j vis-à-vis d'AO7, à 55 °C.

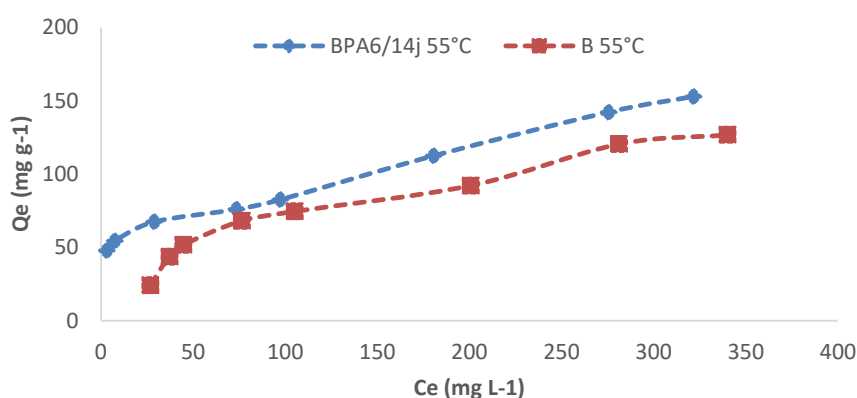


Figure II.17. Affinité de B et BPA6/14j vis-à-vis de RC, à 55 °C.

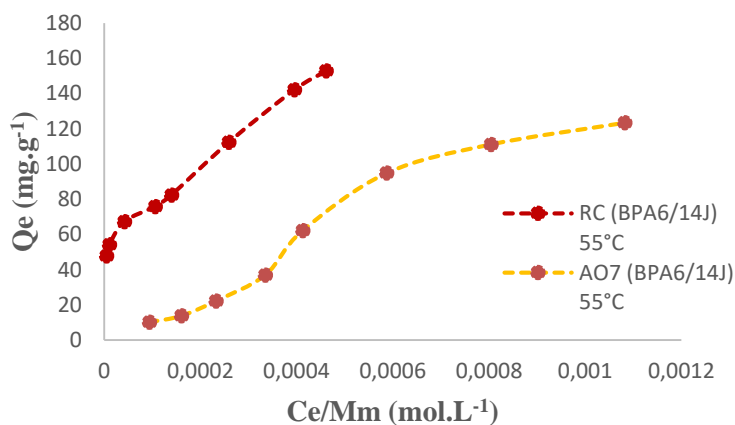


Figure II.18: Affinité de Rouge Congo et de l'Acide Orange 7 vis-à-vis de BPA6/14j, à 55 °C

Il apparaît que le matériau BPA6/14j présente une affinité nettement supérieure à celle de B pour l'acide orange 7 (AO7) et le rouge Congo (RC). En effet, la quantité maximale adsorbée par B atteint 81,3 mg g⁻¹ pour AO7 et 126,7 mg g⁻¹ pour RC. En comparaison, BPA6/14j adsorbe jusqu'à 123,4 mg g⁻¹ d'AO7 et 152,8 mg g⁻¹ de RC, soit respectivement environ 1,5 fois et 1,2 fois les capacités observées pour B. Cette amélioration notable de la

performance adsorptive est attribuée à l'introduction de l'agent organophosphoré PA dans l'espace interfoliée, qui renforce l'interaction entre le matériau modifié et les molécules d'AO7 et de RC.

Le matériau BPA6/14j présente une affinité plus élevée pour le Rouge Congo que pour l'Acide Orange 7 à 55 °C. Cette préférence peut être liée à la structure moléculaire, la charge, et les interactions spécifiques entre le colorant et les sites intercalés. RC est donc un meilleur candidat pour l'adsorption sur ce matériau, en conditions thermiques élevées.

II.6.2. Description des isothermes

L'ajustement des données expérimentales aux différentes équations d'isothermes constitue une étape clé dans l'analyse des phénomènes d'adsorption. La modélisation des équilibres à l'aide de relations empiriques ou théoriques permet en effet de mieux interpréter les mécanismes d'adsorption et de simuler leur comportement dans des conditions réelles. Parmi les nombreux modèles existants, ceux de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment employés, en raison notamment de leur forme facilement linéarisable. Dans cette étude, nous nous concentrerons sur ces deux modèles classiques afin de décrire les isothermes expérimentales obtenues [7].

II.6.3. Isotherme de Langmuir

Ce modèle s'avère particulièrement pertinent pour décrire l'adsorption monomoléculaire d'un soluté sur une surface d'adsorbant formant une monocouche. Il se caractérise par sa simplicité d'application et son expression mathématique est donnée par [8] :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{II.10})$$

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:

$$C_e/Q_e = 1/Q_m \cdot K_L + C_e/Q_m \quad (\text{II.11})$$

L'erreur relative moyenne, Erm, est déterminée par la relation suivante :

$$Erm(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_{e_exp} - Q_{e_cal}}{Q_{e_exp}} \right| \quad (\text{II.12})$$

Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale;

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée;

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Si l'équation du modèle est vérifiée, la représentation de $C_e/Q_e = f(C_e)$ doit conduire à une droite, dont la pente est égale à $1/Q_m$ et l'ordonnée à l'origine à $1/Q_m \cdot K_L$. Les résultats de cette linéarisation sont présentés dans les tableaux II.12 et II.13.

Tableau II.12. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir AO7.

Echantillon	T (°C)	Q_m (mgg ⁻¹)	K_L (Lmg ⁻¹)	R ²	Erm (%)
BPA6/14j	25	111,11	0,0022	0,961	4,2
	40	588,24	0,0004	0,267	6,2
	55	-384,62	-0,0008	0,233	15,2
B	25	169,49	0,0009	0,579	8,5
	40	-3333,33	-5,5186	0,002	10,3
	55	833,33	0,0003	0,039	14,9

Tableau II.13. Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir de RC.

Echantillon	T (°C)	Q _m (mgg ⁻¹)	K _L (Lmg ⁻¹)	R ²	Erm (%)
BPA6/14j	25	116,28	0,0099	0,907	18,7
	40	129,87	0,0178	0,92	24,3
	55	161,29	0,0219	0,931	29,1
B	25	344,83	0,0011	0,643	7,7
	40	217,39	0,0035	0,916	7,9
	55	169,49	0,0078	0,9603	9,6

Il apparaît que le modèle de Langmuir ne permet pas de décrire adéquatement les données expérimentales relatives à l'adsorption du Rouge Congo et de l'Acide Orange 7. En effet, les faibles valeurs du coefficient de détermination, associées à des erreurs élevées, ainsi que la discordance entre les isothermes expérimentales et théoriques, indiquent une mauvaise adéquation du modèle avec les résultats obtenus.

II.6.3. Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich ne repose sur aucune base théorique rigoureuse, l'expérience a démontré son efficacité pour décrire l'adsorption de micropolluants sur divers matériaux solides. Le modèle de Freundlich est donné par [9] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{II.13})$$

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

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption [12].

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans les tableaux II.14 et II.15.

Tableau II.14. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich d'AO7.

Echantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	Erm (%)
BPA6/14j	25	0,54	1,3	0,985	6,4
	40	0,35	1,1	0,989	5,9
	55	0,16	0,87	0,966	9
B	25	0,32	1,19	0,984	8,2
	40	0,22	1,03	0,971	9,7
	55	0,29	1,06	0,95	8,9

Tableau II.15. Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de RC.

Echantillon	T (°C)	K_F	N	R^2	Erm (%)
BPA6/14j	25	11,35	2,9	0,903	9,3
	40	23,46	3,89	0,907	8,9
	55	32,38	4,15	0,904	9,1
B	25	1,2	1,26	0,937	9,7
	40	1,92	1,39	0,953	7,7
	55	4,97	1,75	0,903	9,8

Les valeurs du coefficient de détermination R^2 obtenues avec le modèle de Freundlich sont satisfaisantes pour représenter les isothermes expérimentales des matériaux B et BPA6/14j vis-à-vis de l'Acide Orange 7, avec $R^2 \geq 0,95$ et des erreurs relatives $Erm \leq 9,7\%$. Concernant le Rouge Congo, les coefficients de détermination R^2 sont supérieurs à 0,90 et

les valeurs de E_{rm} sont inférieures ou égales à 9,8 %, ce qui indique un ajustement acceptable des données expérimentales par le modèle de Freundlich. La validité de ce modèle est par ailleurs confirmée par la concordance observée entre les résultats expérimentaux et ceux prévus par le modèle.

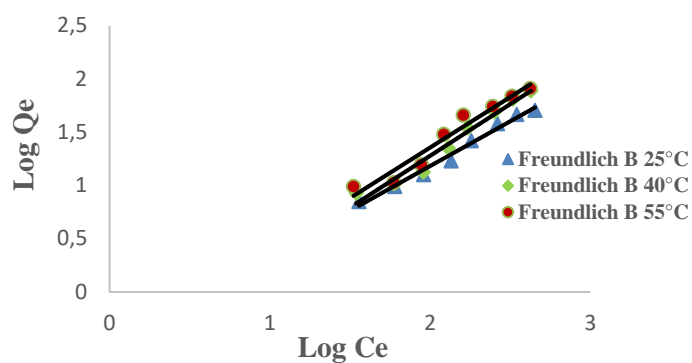


Figure II.19. Isothermes linéarisées de B selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich .

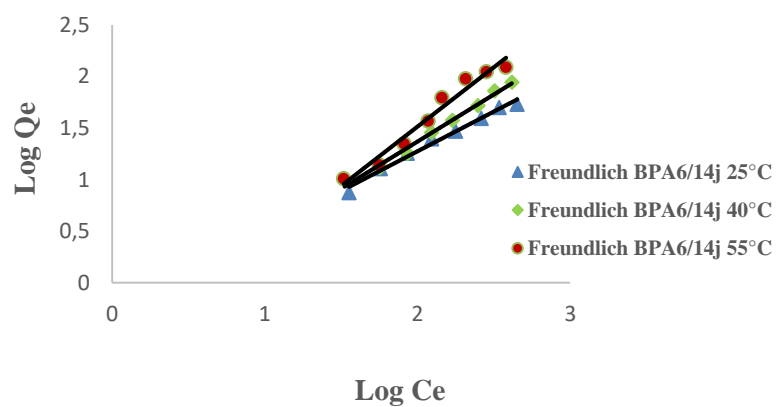


Figure II.20. Isothermes linéarisées de BPA6/14j selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.

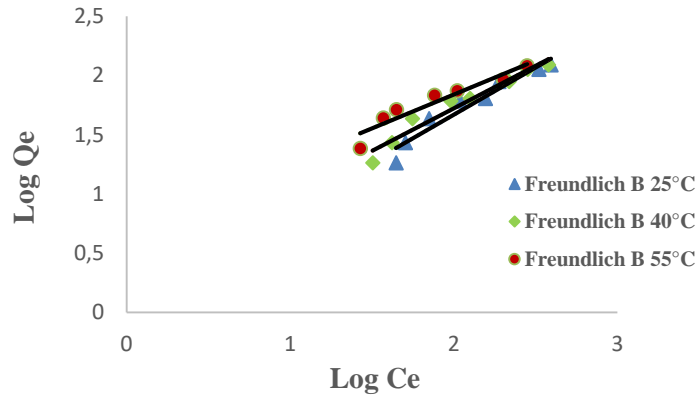


Figure II.21. Isothermes linéarisées de B selon les données expérimentales (...) et théoriques (—) d'après le modèle de Freundlich.

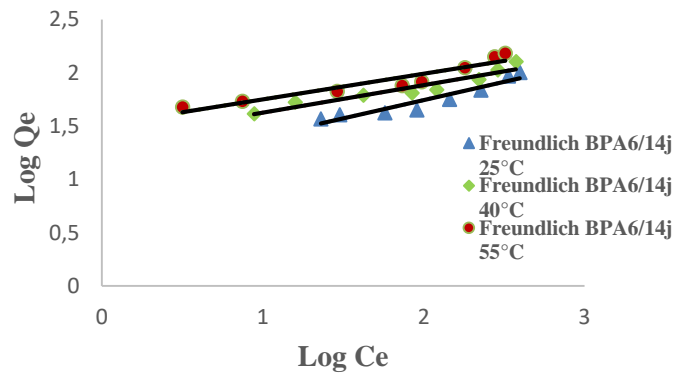


Figure II.22. Isothermes linéarisées de BPA6/14j selon les données expérimentales (...) et théoriques (---) d'après le modèle de Freundlich.

II.7. GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

L'étude thermodynamique est réalisée sur la base de l'équation de Van't Hoff. Les valeurs Des paramètres thermodynamiques sont déterminés à partir de :

$$\ln K_d = (-\Delta H^\circ / R.T) + (\Delta S^\circ / R) \quad (\text{II.14})$$

Où:

K_d: Coefficient de distribution

ΔH°: Enthalpie (Joule mol⁻¹)

ΔS°: Entropie (Joule mol⁻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 :

$$K_d = 1000 \cdot (Q_e / C_e) \quad (\text{II.15})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$. Les valeurs de ΔH° et ΔS° sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG° :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{II.16})$$

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, pour l'ensemble des échantillons, est représenté sur les figures II.23 et II.24.

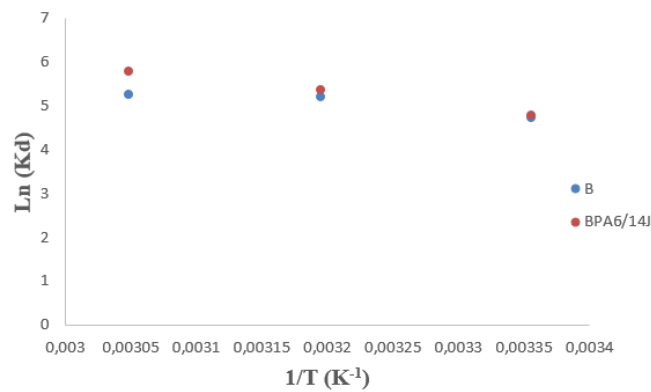


Figure II.23. Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ d'AO7

$C_0 = 500 \text{ mgL}^{-1}$.

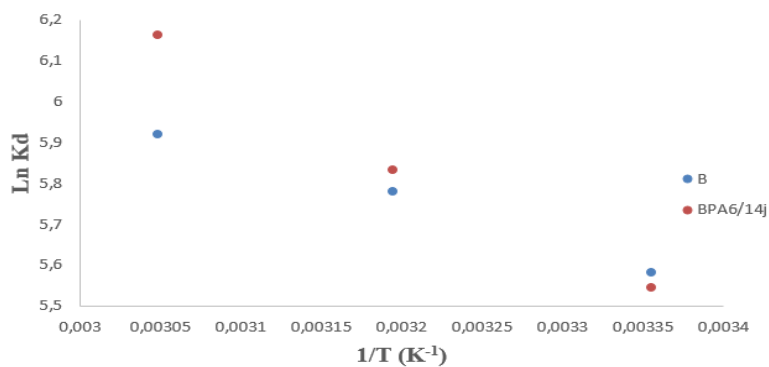


Figure II.24. Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ de RC

$C_0 = 500 \text{ mgL}^{-1}$.

Les traces présents dans les figures II.23 et II.24 ont permis d'extraire les paramètres de linearization associés aux grandeurs thermodynamiques. Ces paramètres sont récapitulés dans les tableaux II.16 et II.17.

Tableau II.16. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption d'AO7 par B et BPA6/14j.

Grandeurs thermodynamiques $C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$					
Echantillon	ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° ($\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔG° (kJmol^{-1})		
			25°C	40°C	55°C
B	14,94	0,09	-11,85	-13,2	-14,54
BPA6/14j	27,16	0,13	-11,89	-13,85	-15,82

Tableau II.17. Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de RC par B et BPA6/14j.

Grandeurs thermodynamiques $C_0=500 \text{ mg L}^{-1}$					
Echantillon	ΔH° (kJmol^{-1})	ΔS° ($\text{kJmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)	ΔG° (kJmol^{-1})		
			25°C	40°C	55°C
B	9,2	0,077	-13,84	-15	-16,16
BPA6/14j	16,76	0,1	-13,71	-15,24	-16,77

L'adsorption de l'Acide Orange 7 et du Rouge Congo par les matériaux B et BPA6/14j est un processus endothermique, comme l'indique la valeur positive de ΔH° . Cela signifie que le système requiert un apport d'énergie pour activer et favoriser l'adsorption. Néanmoins, les faibles valeurs de ΔH° (inférieures à $84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) suggèrent qu'il s'agit d'une physisorption [10].

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que le processus d'adsorption est spontané à toutes les températures étudiées. Plus ΔG° est négatif, plus l'adsorption est thermodynamiquement favorable. Par ailleurs, la diminution progressive de ΔG° avec l'élévation de la température montre que l'apport d'énergie thermique facilite l'adsorption de l'Acide Orange 7 et du Rouge Congo.

Les valeurs positives de ΔS° traduisent une augmentation du désordre à l'interface solide-solution.

II.8. COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Les tableaux II.18 et II.19 présentent une comparaison des capacités maximales d'adsorption du matériau BPA6/14j avec celles d'autres adsorbants.

Tableau II.18. Capacités d'adsorption de l'Acide Orange 7 par différent adsorbants selon les données bibliographiques.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mgg ⁻¹)	Référence
HDTMA-zéolite	3,4	[11]
Charbon actif de bois de casuarinas	7,8	[12]
Tiges de canola	25,6	[13]
Charbon actif commercial en granulés	40	[12]
HDTMA-montmorillonite	58,2	[11]
Cendres volantes de lignite	82	[12]
ODTMA-palygorskite	99	[11]
Chitosan	114	[11]
B	81,35	Cette étude
BPA6/14j	123,38	Cette étude

Tableau II.19. Capacités d'adsorption du Rouge Congo par différent adsorbants selon les données bibliographiques.

Adsorbants	Capacité d'adsorption (mgg ⁻¹)	Référence
Sciure	5,1	[14]
Charbon actif	32,9	[15]
charbon de bois d'Eichhonia	56,8	[16]
Halloysites modifiées (AH600-5N)	85,1	[17]
Penicillium glabrum	101	[18]
B	126,73	Cette étude
BPA6/14j	152,83	Cette étude

Les résultats indiquent que le matériau BPA6/14j possède une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de nombreux autres adsorbants, ce qui témoigne de son excellente performance.

II.9. DESORPTION ET REGENERATION

Les essais de désorption et de régénération ont été réalisés en utilisant cinq éluant et en appliquant quatre cycles successifs d'adsorption/désorption pour les deux polluants. Les conditions opératoires correspondantes sont détaillées dans les tableaux II.20 et II.21.

Tableau II.20. Conditions opératoires lors de la désorption et de la régénération d'AO7.

Désorption(AcideOrange7)				
Tempsde contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH delasolution	Température(°C)
120	500	Méthanol Ethanol Butanol NaOH H ₂ O	6	55
Régénération (BPA6/14j)				
Tempsde contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L ⁻¹)	Solvant	Nombrede cycles	Température(°C)
120	500	Ethanol	1 2 3 4	55
Adsorbant BPA6/14j				

Tableau II.21. Conditions opératoires lors de la désorption et de la régénération de RC.

Désorption (Rouge Congo RC)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température(°C)
120	500	Méthanol Ethanol Butanol NaOH H ₂ O	8	55
Régénération (BPA6/14j)				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g L ⁻¹)	Solvant	Nombre de cycles	Température(°C)
120	500	Méthanol	1 2 3 4	55
Adsorbant BPA6/14j				

II.9.1. Désorption d'Acide Orange 7 et de Rouge Congo par différents solvants

Dans le cadre de la désorption, cinq éléments ont été testés afin d'éliminer l'acide orange 7 (AO7) et le Rouge Congo (RC) adsorbés. Pour chaque essai, 20 mg du matériau BPA6/14j ont été mis en contact avec 20 mL d'une solution d'AO7 (pH = 6) ou de RC (pH = 8), à une concentration initiale de 500 mg·L⁻¹, dans un bain thermostaté à 55 °C. Après agitation, séparation et séchage, le matériau chargé en colorant est exposé à l'un des éluants. La quantité d'AO7 ou de RC désorbée dans la solution est ensuite déterminée par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures II.24 et II.25.

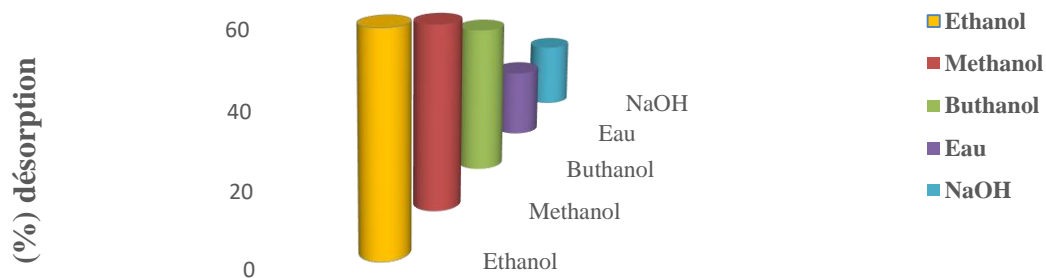


Figure II.25. Désorption d'AO7 à partir de BPA6/14j via different éluants.

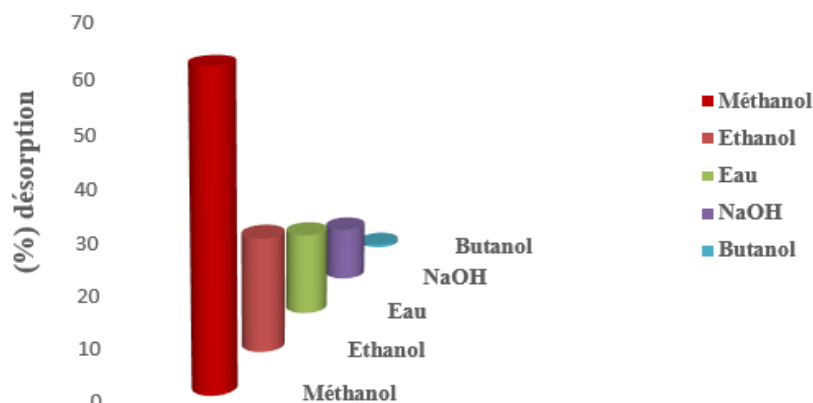


Figure II.26. Désorption de Rouge Congo RC à partir de BPA6/14j via different éluants.

L'éthanol s'est révélé être l'éluant le plus performant pour la désorption de l'Acide Orange 7, avec une efficacité décroissante selon l'ordre suivant : éthanol >méthanol> butanol...

En ce qui concerne le Rouge Congo, les résultats indiquent que le méthanol offre la meilleure capacité de désorption, suivi par l'éthanol, puis par l'eau.

L'efficacité d'un éluant dépend principalement de sa polarité et de sa capacité à rompre les interactions entre l'adsorbat (AO7 ou RC) et l'adsorbant (BPA6/14j). L'éthanol et le méthanol sont des solvants polaires, ils peuvent établir des liaisons hydrogène avec les molécules adsorbées et avec les sites actifs de l'adsorbant, facilitant ainsi leur désorption.

II.9.2. Régénération à l'aide de l'éthanol et du méthanol

La régénération a été étudiée à travers plusieurs cycles successifs d'adsorption-désorption, en utilisant les éluants les plus efficaces identifiés précédemment, à savoir l'éthanol pour l'Acide Orange 7 et le méthanol pour le Rouge Congo. Les résultats obtenus sont présentés dans les figures II.26 et II.27.

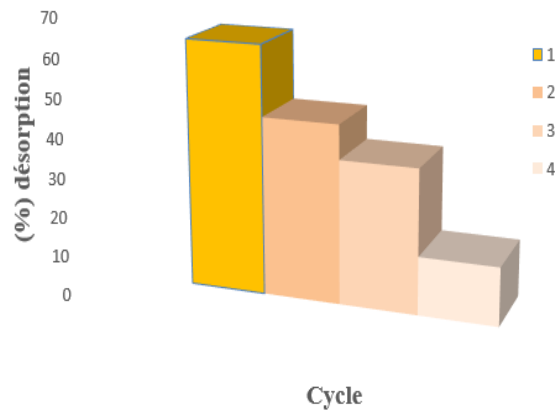


Figure II.27. Régénération de BPA6/14j vis-à-vis d'AO7 par l'éthanol, à 55°C.

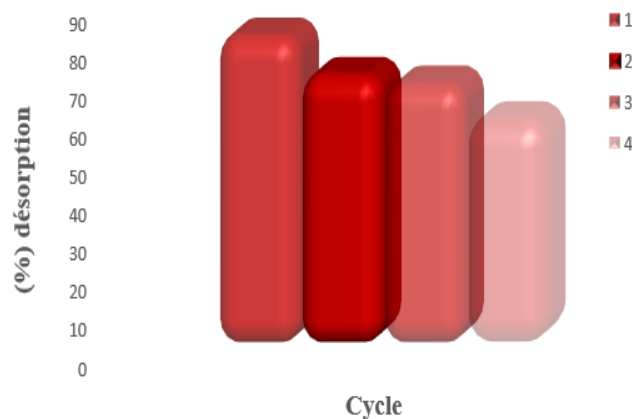


Figure II.28. Régénération de BPA6/14j vis-à-vis de RC par le méthanol, à 55°C.

L'évolution du taux de désorption de l'AO7 au cours de quatre cycles successifs d'adsorption/désorption révèle une diminution marquée de l'efficacité de régénération du matériau. Le pourcentage de désorption passe de plus de 65 % au premier cycle à environ 15 % au quatrième. Cette baisse progressive suggère une réduction de la capacité régénérative, probablement due à la saturation des sites actifs ou à leur modification structurale. Ainsi, bien que la régénération soit envisageable, son efficacité devient nettement limitée au-delà de deux cycles.

La figure II.28 illustre l'évolution du taux de désorption du Rouge Congo (RC) par le matériau BPA6/14j au cours de quatre cycles successifs d'adsorption/désorption. Contrairement à l'AO7, les taux de désorption restent relativement élevés et stables au cours des trois premiers cycles, avec des valeurs proches de 80 %, indiquant une bonne capacité de régénération du matériau à court terme. Une légère diminution est toutefois observée au quatrième cycle (environ 65 %), ce qui peut être attribué à une modification progressive des sites actifs du matériau ou à une légère saturation. Ces résultats suggèrent que le BPA6/14j conserve une efficacité de désorption satisfaisante pour le RC jusqu'au quatrième cycle, ce qui est prometteur pour une utilisation répétée pour le traitement des effluents colorés.

II.10. CONCLUSION

Dans cette étude, la bentonite a été modifiée par intercalation d'un agent organophosphoré (PA) afin d'améliorer ses performances d'adsorption vis-à-vis de deux colorants anioniques : l'acide orange 7 (AO7) et le Rouge Congo (RC). L'analyse cinétique a révélé que l'équilibre d'adsorption est atteint après 120 minutes. Pour élucider le mécanisme impliqué, quatre modèles cinétiques ont été appliqués. Les résultats indiquent que le modèle de pseudo-second ordre décrit le mieux la cinétique d'adsorption, avec une contribution notable des modèles de diffusion intra-particulaire et d'Elovich. En ce qui concerne les isothermes d'adsorption, le modèle de Freundlich s'est avéré le plus adéquat pour représenter les données expérimentales. Enfin, l'étude thermodynamique a mis en évidence que l'adsorption de l'AO7 et du RC est un phénomène endothermique, spontané et associé à une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-solution, traduisant ainsi un processus physico-chimique favorable entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Les tests de désorption ont mis en évidence l'efficacité de solvants comme l'éthanol pour l'AO7 et le méthanol pour le RC. Par ailleurs, les cycles de régénération ont démontré une bonne capacité de réutilisation du matériau, avec une efficacité maintenue jusqu'à quatre cycles pour le RC et deux cycles pour l'AO7.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Ce travail a permis de démontrer l'efficacité d'une bentonite naturelle, issue d'un gisement de Mostaganem (Algérie), modifiée par l'intercalation d'un composé organophosphoré (PA), dans l'élimination de deux colorants azoïques anioniques : l'Acide Orange 7 (AO7) et le Rouge Congo (RC). La modification du matériau a significativement amélioré ses performances adsorptives, comme en témoigne l'augmentation des quantités maximales adsorbées par l'argile intercalée (BPA6/14j), comparées à la bentonite brute.

L'adsorption des colorants AO7 et RC se déroule de manière rapide au cours des vingt premières minutes, avant de se stabiliser progressivement, l'équilibre est atteint au bout de 120 minutes pour l'ensemble des échantillons. L'adsorption de l'AO7 et du RC est bien décrite par le modèle du pseudo-second ordre, avec une contribution des modèles de diffusion intraparticulaire et d'Elovich. D'après la classification de Giles et al, les isothermes obtenues sont de type L. Pour les deux matériaux, l'adsorption des colorants augmente avec la température et la concentration initiale en solution. La quantité maximale adsorbée par la bentonite brute (B) atteint $81,3 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour l'AO7 et $126,7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le RC. En comparaison, le matériau modifié (BPA6/14j) adsorbe jusqu'à $123,4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ d'AO7 et $152,8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ de RC, soit environ 1,5 fois et 1,2 fois les capacités respectives de B. Ces résultats confirment que l'introduction d'un composé organophosphoré dans l'espace interfoliaire améliore significativement la capacité d'adsorption vis-à-vis de l'AO7 et du RC. Les isothermes obtenues pour les deux colorants s'ajustent correctement au modèle de Freundlich, comme en témoignent les coefficients de corrélation élevés et les erreurs relatives inférieures ou égales à 10 %. Les résultats thermodynamiques confirment que l'adsorption est un phénomène endothermique, spontané et accompagné d'une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide. Par ailleurs, les essais de désorption ont confirmé l'efficacité de solvants tels que l'éthanol (pour AO7) et le méthanol (pour RC), et les cycles de régénération ont montré une bonne réutilisabilité du matériau, notamment jusqu'à quatre cycles pour RC, et deux cycles pour l'AO7. En conclusion, la bentonite modifiée par PA s'avère être un adsorbant efficace, durable et prometteur pour le traitement des effluents industriels colorés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] N.T. Tu, T.V. Thien, P.D. Du, V.T. Chau, T.X. Mau, D.Q. Khieu. Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution using zeoliticimidazolate framework-67. *J Environ Chem Eng.* 6(2) (2018) 2269-2280.
- [2] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: kinetics and equilibrium studies, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [3] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances), *Kungliga Svenska Vetenskapsakademien, Handlingar* 24 (1898) 39.
- [4] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [5] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59. [6] B. Keskin, M.E. Erasahim, H. Ozgun, I. Koyuncu, pilot and full-scale applications of membrane processes for textile wastewater, 42(2021) 102172.
- [6] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. 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, *J. Chem. Soc.* 60 (1960) 3973–3993.
- [7] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, Adsorption of 2,4,5-trichlorophenol by organomontmorillonites from aqueous solutions: Kinetics and equilibrium studies, *Chemical Engineering Journal* 170 120–126,(2011).
- [8] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [9] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [10] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V. K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nanocomposite, *J. Mol. Liq.*, 202 (2015) 189–198.
- [11] B. Sarkar, Y. Xi, M. Megharaj, R. Naidu, Orange II adsorption on palygorskites modified with alkyl trimethylammonium and dialkyl dimethylammonium bromide — An isothermal and kinetic study, *Applied Clay Science* 51 (2011) 370–374.
- [12] M.A. El-Nemr, A. El Nem, M.A. Hassaan, S. Ragab, L. Tedone, G. De Mastro, A.

Pantaleo, Microporous activated carbon from *pisum sativum* pods using various activation methods and tested for adsorption of acid orange 7 dye from water, *Molecules* 27 (2022) 4840.

[13] E.R. García, R.L. Medina, M.M. Lozano, I.H. Pérez, M.J. Valero, A.M. Maubert Franco, Adsorption of azo-dye orange II from aqueous solutions using a metal-organic framework 8057.–material: iron- benzenetricarboxylate, *Materials*, 7 (2014) 8037

[14] V.S. Mane, P.V. Vijay Babu, Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 44 (2013) 81–88.

[15] M. Abbas, M. Trari, Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of Congo red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone, *Process Saf. Environ. Prot.*, 98 (2015) 424–436.

[16] K. Sumanjit, R.Seema, M. Rakesh Kumar, Adsorption kinetics for the removal of hazardous dye Congo red biowaste materials as adsorbents, *J. Chem.*, 2013 (2013) 628582, doi: 10.1155/2013/628582.

[17] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Removal of Congo red by thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and mechanism studies, *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 16 (2019) 4253–4260.

[18] H.D. Bouras, A.R. Yeddou, N. Bouras, D. Hellel, M.D. Holtz, N. Sabaou, A. Chergui, B. Nadjem, Biosorption of Congo red dye by *Aspergillus carbonarius* M333 and *Penicillium glabrum* Pg1: kinetics, equilibrium and thermodynamic studies, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 80 (2017) 915–923.