



Department of Process Engineering

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

قسم هندسة الطرائق

رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : **GÉNIE DES PROCÉDÉS**

Option: **GÉNIE CHIMIQUE**

### THÈME

**Adsorption de violet cristal et de bleu de méthylène par une argile de type 2 :1**

Présenté par:

1- TADJINE Aicha Hanane

2- ZAITI Ouissem

Soutenu le, 19 /06 / 2025 devant le jury composé de :

<b>Président :</b>	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
<b>Examinatrice :</b>	SALAA Fahima	MCB	Université de Mostaganem
<b>Rapporteur :</b>	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
<b>Co-Encadrante</b>	BELARBI Ilhem	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2024/2025

## *Dédicaces*

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail*

*A la jeune fille de 17 ans que j'étais, celle qui doutait d'elle-même, peut aujourd'hui être fière du chemin parcouru.*

*À ma mère, en témoignage de ma reconnaissance pour son affection, son soutien constant et les nombreux sacrifices qu'elle a consentis.*

*À mon père, pour sa présence bienveillante, sa confiance inébranlable et les conditions favorables qu'il m'a offertes tout au long de mon parcours universitaire.*

*À mon frère, pour son soutien et ses encouragements précieux.*

*À mon binôme, Aicha, pour son aide précieuse.*

*À mes amis Alia et Mina pour leurs loyautés et leurs amitiés sans faille.*

*À tous ceux qui m'ont aidé de loin où de près à mener à bien ce travail et même par un petit sourire ou un mot d'encouragement.*

## ***Dédicaces***

*J'ai le grand plaisir de dédier ce modeste travail*

*À ma maman chérie, qui a toujours été source d'amour et de soutien.*

*À mon papa adoré, qui a toujours été patient et encourageant.*

*À mon frère Mohamed Younes, qui a été mon appui et mon affection constante.*

*À mon grand-père et ma grande mère, à qui je souhaite santé et longue vie.*

*À mon binôme Ouissem, qui m'a accompagnée à chaque étape, avec compréhension et soutien.*

*À mes chers amis, pour leur présence à mes côtés dans les moments difficiles.*

*Et enfin, à toute ma famille pour leurs prières, leurs amours et leurs confiances.*

## **Remerciements**

*Avant tout, nous remercions Dieu tout puissant de nous avoir donné le courage, la force et la patience afin d'achever ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire de structure, Elaboration et applications des matériaux moléculaires (SEA2M) dirigé par Mr. **BELHAKEM Mustapha**, Professeur à l'université de Mostaganem. Nous tenons à le remercier de nous avoir accueillies au sein du laboratoire et d'avoir mis tous les moyens à notre disposition.*

*En premier lieu, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude à notre encadrante Mme **MAROUF-KHELIFA Kheira**, Professeure à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de diriger notre mémoire, de nous avoir proposé ce thème de fin d'études de master en génie des procédés, option génie chimique. Nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, ses idées lumineuses, son expertise et analyse et le temps qu'il a passé à nous informer, nous enseigner et corriger ce modeste mémoire. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.*

*Nos remerciements vont également à notre co-encadrante Madame **BELARBI Ilhem**, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem, de nous avoir dirigées et orientées durant notre séjour au laboratoire pour son suivi constant, son engagement professionnel, ses encouragements incessants et son dévouement à la bonne réussite de ce modeste mémoire.*

*Nous adressons nos plus vifs remerciements à Monsieur **KHELIFA Amine**, Professeur à l'université de Mostaganem, pour l'honneur qu'il nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance. Nous tenons à lui exprimer notre reconnaissance de nous avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis à notre disposition tous les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail.*

*Nos chaleureux remerciements vont à Mme **SALAA Fahima**, Maitre de conférences à l'université de Mostaganem pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Nous adressons également nos remerciements à tous les membres du laboratoire SEA2M pour leur sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

*En dernier, nous remercions tous les enseignants de notre faculté pour tout ce qu'ils ont pu nous apprendre durant notre cursus universitaire.*

## Liste des figures

<b>Figure I. 1:</b> Schématisation du phénomène d'adsorption.....	6
<b>Figure I. 2:</b> Types d'adsorption.....	7
<b>Figure I. 3:</b> Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant.....	8
<b>Figure I. 4:</b> Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.....	13
<b>Figure I. 5:</b> Structure moléculaire d'un colorant xanthène.....	13
<b>Figure I. 6:</b> Structure chimique du violet cristal.....	14
<b>Figure I. 7:</b> Structure chimique du bleu de méthylène.....	16
<b>Figure II. 1:</b> Evolution du spectre d'absorption de VC en fonction de la longueur d'onde .....	31
<b>Figure II. 2:</b> Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction de la longueur d'onde.....	31
<b>Figure II. 3:</b> Courbe d'étalonnage du violet cristal, à 592 nm.....	32
<b>Figure II. 4:</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, à 666 nm.....	32
<b>Figure II. 5:</b> Effet du pH sur l'adsorption du violet cristal.....	33
<b>Figure II. 6:</b> Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du violet cristal .....	34
<b>Figure II. 7:</b> Cinétique d'adsorption de (a) : VC et (b) : BM par Bentonite brute .....	35
<b>Figure II. 8:</b> Evolution de Log (Qe-Qt) en fonction du temps à différentes températures pour l'adsorption de (a): VC et (b): BM sur B-brut .....	37
<b>Figure II. 9:</b> Evolution de $t/Q_t$ en fonction du temps à différentes températures pour l'adsorption (a): VC et (b): BM sur B-brut.....	39
<b>Figure II. 10:</b> Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de t pour l'adsorption de (a1) : VC et (b1) : BM sur bentonite brute.....	42
<b>Figure II. 11:</b> Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de t relative à la diffusion intra particulaire de (a2): VC et (b2): BM sur la Bentonite brute.....	42
<b>Figure II. 12:</b> Evolution de $Q_t$ en fonction de Ln(t) à différents température pour l'adsorption de (a) : VC et (b) : BM sur B-brut.....	45
<b>Figure II. 13:</b> Isothermes d'adsorption de de (a) : VC et (b) : BM par : B-brut.....	47

<b>Figure II. 14:</b> Evolution de $C_e/Q_e$ en fonction de $C_e$ pour l'adsorption de (a) : VC et (b): BM sur B-brut d'après le modèle de Langmuir.....	49
<b>Figure II. 15:</b> Evolution de $\ln(Q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour l'adsorption de (a) : VC et (b): BM sur B-brut d'après le modèle de Freundlich.....	51
<b>Figure II. 16:</b> Evolution de $Q_e$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour l'adsorption de (a) : VC et (b): BM sur B-brut d'après le modèle de Temkin.....	54
<b>Figure II. 17:</b> Affinité d'adsorption de VC et BM par B-brut, à 55 °C, à pH= 8.....	55
<b>Figure II. 18:</b> Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ .....	57
<b>Figure II. 19:</b> Evolution de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ .....	57
<b>Figure II. 20:</b> Pourcentage de désorption de violet cristal et de bleu de méthylène à partir de B-brut via différents éluants, à 55 °C.....	60
<b>Figure II. 21:</b> Régénération de B-brut par l'éthanol vis-à-vis de violet cristal, à 55°C.....	61

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1:</b> Composition chimique de la bentonite.....	11
<b>Tableau I. 2:</b> Propriétés physico- chimique de violet cristal.....	14
<b>Tableau I. 3:</b> Propriétés physico- chimique du bleu de méthylène.....	15
<b>Tableau II. 1:</b> Composition chimique de la bentonite.....	27
<b>Tableau II. 2:</b> Conditions opératoires considérées pour le Violet Cristal.....	29
<b>Tableau II. 3:</b> Conditions opératoires considérées pour le Bleu de Méthylène.....	30
<b>Tableau II. 4:</b> Paramètres cinétiques de VC selon le modèle de pseudo-premier ordre.....	37
<b>Tableau II. 5:</b> Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-premier ordre.....	38
<b>Tableau II. 6:</b> Paramètres cinétiques de VC selon le modèle de pseudo-second ordre.....	39
<b>Tableau II. 7:</b> Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-second ordre.....	40
<b>Tableau II. 8:</b> Paramètres cinétiques de VC selon le modèle de diffusion intra-particulaire....	43
<b>Tableau II. 9:</b> Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de diffusion intra-particulaire...	43
<b>Tableau II. 10:</b> Paramètres cinétique de VC selon le modèle d'Elovich.....	45
<b>Tableau II. 11:</b> Paramètres cinétique de BM selon le modèle d'Elovich.....	46
<b>Tableau II. 12:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au VC.....	49
<b>Tableau II. 13:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au BM.....	49
<b>Tableau II. 14:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au VC.....	52
<b>Tableau II. 15:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au BM.....	52
<b>Tableau II. 16:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin relatifs au VC.....	54
<b>Tableau II. 17:</b> Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin relatifs au BM.....	54
<b>Tableau II. 18:</b> Grandeurs thermodynamiques relatives au violet cristal.....	58
<b>Tableau II. 19:</b> Grandeurs thermodynamiques relatives au bleu de méthylène.....	58
<b>Tableau II. 20:</b> Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.....	59
<b>Tableau II. 21:</b> Quantité d'adsorption maximale de violet cristal et bleu de méthylène adsorbée B-brut, par différents adsorbants.....	62

## RESUME

Ce mémoire s'intéresse à l'élimination de deux colorants cationiques, le violet cristal (VC) et le bleu de méthylène (BM), à partir de solutions aqueuses par adsorption sur une bentonite brute (argile naturelle de type 2:1) provenant de Mostaganem (Algérie). L'étude a porté sur divers paramètres (pH, temps, température, concentration...) influençant le processus. Les résultats montrent que l'adsorption est rapide, l'équilibre étant atteint en 120 min pour le VC et 90 min pour le BM. Les données cinétiques s'ajustent au modèle du pseudo-second ordre, et les isothermes au modèle de Freundlich et Temkin. L'étude thermodynamique révèle un processus endothermique, spontané et favorable. Une désorption a été effectuée pour évaluer la capacité de régénération de l'adsorbant, l'éthanol s'avérant l'éluant le plus efficace pour la désorption du violet cristal.

**Mots-clés :** Argile, Adsorption, Bentonite, colorants cationiques, Violet cristal, Bleu de méthylène.

## SUMMARY

This thesis focuses on removing two cationic dyes, crystal violet (CV) and methylene blue (MB), from aqueous solutions using raw bentonite clay (type 2:1) from Mostaganem (Algeria). The study investigated key parameters such as pH, contact time, temperature, and dye concentration. Results show rapid adsorption, with equilibrium reached at 120 minutes for CV and 90 minutes for MB. Kinetic data fit well with the pseudo-second-order model, while Freundlich and Temkin isotherms best described the equilibrium behavior. Thermodynamic analysis indicates an endothermic and spontaneous process. Desorption studies revealed that ethanol is the most effective eluent for crystal violet desorption.

**Key words:** Clay, Adsorption, Bentonite, Cationic dyes, Crystal violet, Methylene blue.

## ملخص

تبحث هذه الرسالة في إزالة إثنين من الأصباغ الموجهة و هما البنفسج البلوري (CV) و الميثيلين الأزرق (MB) من المحاليل المائية عن طريق الإمتزاز على البنتونيت الخام (طين طبيعي 1: 2) من مستغانم (الجزائر). ركزت الدراسة على مختلف البارامترات (الأس الهيدروجيني, والوقت, ودرجة الحرارة, والتركيز, وما إلى ذلك) التي تؤثر على العملية. أظهرت النتائج أن الإمتزاز سريع, حيث تم الوصول إلى التوازن 120 دقيقة بالنسبة للبنفسج البلوري و 90 دقيقة بالنسبة للميثيلين الأزرق.

تتناسب البيانات الحركية مع نموذج الترتيب الثاني الزائف و تتناسب متساوي الحرارة مع نموذج فروندليتش و تيمكين كشفت الدراسة الديناميكية الحرارية عن عملية ماصة للحرارة و عفوية و مواتية. تم إجراء الإمتزاز لتقييم قدرة المادة الماصة على التجديد مع إثبات أن الإيثانول هو أكثر المواد الماصة كفاءة لامتصاص الكريستال البنفسجي الكريستالي.

**الكلمات المفتاحية :** الطين , الإدمصاص , البنتونيت , الأصباغ الكاتيونية , البنفسجي الكريستالي , الأزرق الميثيلين .

## Table des matières

Introduction Générale .....	1
Chapitre I : PARTIE THEORIQUE.....	
I.1    INTRODUCTION.....	6
I.2    ADSORPTION.....	6
I.2.1    Introduction.....	6
I.2.2    Types d'adsorption.....	7
I.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption.....	7
I.2.2.2 Adsorption chimique ou chimisorption.....	7
I.2.3    Description du mécanisme d'adsorption.....	8
I.2.4    Facteurs influençant l'adsorption.....	8
I.2.4.1 La masse de l'adsorbant.....	8
I.2.4.2 La concentration.....	9
I.2.4.3 La nature de l'adsorbant.....	9
I.2.4.4 La masse de l'adsorbat.....	9
I.2.4.5 pH de solution.....	9
I.2.4.6 La température.....	9
I.2.5    Applications de l'adsorption.....	9
I.2.5.1 Séparation des gaz.....	10
I.2.5.2 Séparation des liquides.....	10
I.3    LES ARGILES.....	10
I.3.1    Définition.....	10

I.3.2	Utilisation.....	10
I.3.3	BENTONITE.....	11
I.3.3.1	Définition .....	11
I.3.3.2	Structure et composition de la bentonite .....	11
I.3.3.3	Utilisation.....	11
I.4	LES COLORANTS.....	12
I.4.1	Introduction.....	12
I.4.2	Classification des colorants.....	12
I.4.2.1	Les colorants de triphényléméthanés.....	13
I.4.2.2	Les colorants de xanthènes.....	13
I.4.3	Violet cristal.....	14
I.4.3.1	Définition.....	14
I.4.3.2	Domaine d'utilisation de violet cristal.....	14
I.4.3.3	Toxicité du violet cristal.....	15
I.4.4	Bleu de méthylène.....	15
I.4.4.1	Définition.....	15
I.4.4.2	Domaine d'utilisation de bleu de méthylène.....	16
I.4.4.3	Toxicité du bleu de méthylène.....	16
I.4.5	Procédés d'élimination des colorants.....	17
I.4.5.1	Les procédés d'oxydation classique.....	17
I.4.5.2	Les procédés d'oxydation avancée photo-Fenton UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	18
I.4.5.3	Adsorption.....	18
I.4.5.4	Filtration membranaire .....	18

I.4.5.5 Coagulation/floculation .....	19
I.4.5.6 Les procédés biologiques.....	19
I.5 CONCLUSION.....	20
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>21</b>
<b>Chapitre II : ADSORPTION DU VIOLET CRISTAL ET LE BLEU DE METHYLENE PAR UNE BENTONITE .....</b>	<b>.....</b>
II.1 INTRODUCTION.....	27
II.2 MODE OPERATOIRE.....	28
II.2.1 Conditions opératoire.....	28
II.2.2 Balayage.....	30
II.2.3 Courbe D'étalonnage.....	32
II.3 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	33
II.3.1 Effet du pH .....	33
II.3.2 Effet de la concentration solide/solution.....	34
II.4 CINETIQUE D'ADSORPTION .....	35
II.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre .....	36
II.4.2 Modèle de pseudo-second ordre.....	38
II.4.3 Diffusion intra-particulaire.....	40
II.4.4 Modèle d'Elovich.....	44
II.5 ISOTHERMES.....	46
II.5.1 Description des isothermes.....	48
II.5.1.1 Isotherme de Langmuir.....	48
II.5.1.2 Isotherme de Freundlich.....	50

II.5.1.3 Isotherme de Temkin.....	53
II.6 AFFINITE D'ADSORPTION.....	55
II.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.....	56
II.8 DESORPTION ET REGENERATION.....	59
II.8.1 Conditions opératoires.....	59
II.8.2 Désorption de violet cristal et bleu de méthylène par différents solvants.....	60
II.8.3 Régénération par l'éthanol.....	61
II.8.4 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS.....	62
II.9 CONCLUSION.....	62
BIBLIOGRAPHIE.....	64
Conclusion générale.....	68

### Introduction Générale

La compréhension des méthodes de conception technique des systèmes d'adsorption est un aspect important, non seulement dans l'industrie chimique, mais aussi dans les domaines de la lutte contre la pollution de l'environnement. En outre, l'adsorption est de plus en plus considérée comme une méthode de séparation praticable pour la purification ou la séparation notamment la purification de l'huile d'olive, l'élimination de l'eau contenue dans le gaz naturel avant sa liquéfaction, en cosmétique pour éliminer les impuretés que ce soit pour les cheveux ou le visage, également en médecine... Elle est, également, utilisée pour traiter un certain nombre de polluants tels que les produits pharmaceutiques [1], les pesticides [2], les métaux lourds [3] et les colorants [4].

Les **colorants** sont des composés largement utilisés dans de nombreuses industries (textile, alimentaire, cosmétique, pharmaceutique...). De nos jours, les colorants synthétiques ont largement remplacé les colorants naturels, car ils offrent une large gamme de couleurs plus étendue et sont moins coûteux à produire. Néanmoins, ces substances représentent une menace sérieuse pour l'environnement, en raison de la difficulté à traiter efficacement les eaux usées contaminées à l'aide des méthodes traditionnelles. L'industrie textile est l'un des principaux responsables de la pollution des eaux, rejetant entre 2 % et 20 % des colorants utilisés directement dans l'environnement sous forme d'effluents liquides [5]. Ces substances présentent une toxicité élevée, elles sont cancérogènes et ont des effets génotoxiques et, ainsi qu'une faible biodégradabilité [6].

Différentes technologies, physiques, chimiques et biologiques, ont été mises au point et étudiées pour éliminer ces polluants de l'eau. La biologie n'est pas très utilisée pour le traitement en raison de leur non biodégradabilité [7]. Par conséquent, les eaux usées chargées en pigments sont généralement traitées à l'aide de méthodes physiques et chimiques. Ces techniques comprennent la précipitation [8], la coagulation floculation et la flottation [9], l'échange d'ions [10], l'osmose inverse [11], le traitement électrochimique [12], l'adsorption [13], l'évaporation [14], l'oxydation chimique [15], la séparation membranaire [16]. Certains de ces procédés ne permettent pas d'atteindre un taux d'élimination adéquat [17]. Or, il s'avère

## INTRODUCTION GENERALE

---

que l'adsorption est considérée comme la plus prometteuse en raison de la facilité d'implantation, de la simplicité de la conception, de la cinétique rapide, de l'efficacité et de l'économie [18]. Ces dernières années, de nombreux chercheurs se sont intéressés à l'adsorption du VC et BM sur différents adsorbants [19-20].

Dans cet ordre d'idées, nous nous sommes intéressées à l'adsorption de violet cristal et le bleu de méthylène deux colorants appartenant à la classe des colorants cationiques, également appelés **colorants basiques**.

L'adsorbant utilisé est une argile naturelle appartenant à la famille des argiles à structure 2:1 [21]. Il s'agit d'une bentonite provenant d'une région située à Mostaganem (ouest Algérie).

Le mémoire est divisé en deux chapitres. Le premier est dédié à une étude bibliographique relative à: l'adsorption, les argiles, bentonite et quelques généralités sur les colorants, violet cristal (VC) et bleu de méthylène (BM). Le deuxième chapitre est consacré à l'adsorption du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) par la bentonite brute, en monosoluté, à partir de phases aqueuses. Différents paramètres ont été considérés, tels que le pH, le rapport solide/solution, le temps, la concentration du polluant et la température. Le travail réalisé a été complété par une étude cinétique, thermodynamique et une modélisation des isothermes. Par la suite, dans le but de connaître la capacité de réutilisation de la bentonite, une désorption suivie d'une régénération ont été effectuées. La désorption a été rendue possible en utilisant différents éluants. Enfin, nous terminerons par une conclusion générale.

### BIBLIOGRAPHIE

- [1] C. L. Halloui, M. Khelifa, S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Mechanistic understanding of the enhanced adsorption of diclofenac on a heat-treated and acid-leached halloysite, *Inter. J. Environ. Anal. Chem.* 2023, (105), 727–745.
- [2] F. Z. Belkacem, M. Khelifa, A. Amar, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, A new synthesis Method for organoclay and its role in enhancing the adsorption of the 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid herbicide: Performance and interactions, *Inorg. Chem. Commun.* 2025, (178), 114650.
- [3] S. Kadi, S. Lellou, K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Cadmium(II) and lead(II) removal from aqueous solutions by heat-treated Algerian halloysite, *Desalin. Water Treat.* 2018, (113), 213–226.
- [4] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *J. Hazard. Mater.* 2021, (415), 125656.
- [5] D. A. Yaseen, M. Scholz, Textile dye wastewater characteristics and constituents of synthetic effluents: A critical review, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2018, (16), 1193–1226.
- [6] D. J. Cao, J.J. Wang, Q. Zhang, Y.Z. Wen, B. Dong, R.J. Liu, X. Yang, G. Geng, Biodegradation of triphenylmethane dye crystal violet by *Cedeceadavisae*, *Spectrochim. Acta. A Mol. Biomol. Spectrosc.* 2018, (210), 9–13.
- [7] M. Otero, F. Rozada, L.F. Calvo, A.I. Garcia, A. Moran, Elimination of organic water pollutants using adsorbents obtained from sewage sludge, *Dyes and Pigments.* 2003, (57), 55-65.
- [8] S. Karaca, A. Gürses, M. Açıkyıldız, M. Ejder, Adsorption of cationic dye from aqueous solutions by activated carbon, *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, (115), 376–382.
- [9] S. Suarez, J.M. Lema, F. Omil, Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation–flocculation and flotation, *Bioresour. Technol.* 2009, (100), 2138–2146.
- [10] C. Yu, D. Zeng, F. Chen, H. Ji, J. Zeng, D. Li, K. Yang, *Appl. Construction of*

- efficient solar-light-driven quaternary  $\text{Ag}_3\text{VO}_4/\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2/\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7/\text{ZnO}$  heterostructures for removing organic pollutants via phase transformation and in-situ precipitation route. *Appl. Catal. A Gen.* 2019, (578), 70–82.
- [11] W. Beita-Sandí, T. Karanfil, Removal of both N-nitrosodimethylamine and trihalomethanes precursors in a single treatment using ion exchange resins, *Water Res.* 2017, (124), 20–28.
- [12] A. E. C. Lopera, S.G. Ruiz, J.M.Q. Alonso, J. Removal of emerging contaminants from wastewater using reverse osmosis for its subsequent reuse: Pilot plant, *J. Water Process Eng.* 2019, (29), 100800.
- [13] M. Darvishmotevalli, A. Zarei, M. Moradnia, M. Noorisepehr, H. Mohammadi, Optimization of saline wastewater treatment using electrochemical oxidation process: prediction by RSM method. *MethodsX.* 2019, (6), 1101–1113.
- [14] J. Rojas, D. Suarez, A. Moreno, J. Silva-Agrede, R.A. Torres-Palma, Kinetics, isotherms and thermodynamic modeling of liquid phase adsorption of crystal violet dye onto shrimp-waste in its raw, pyrolyzed material and activated charcoals, *Appl. Sci.* 2019, (9), 5337.
- [15] M. C. Collivignarelli, A. Abbà, M.C. Miino, S. Damiani, Treatments for color removal from wastewater: State of the art, *J. Environ. Manage.* 2019, (236), 727–745.
- [16] G. Zhu, H. Fang, Y. Xiao, A.S. Hursthouse, The application of fluorescence spectroscopy for the investigation of dye degradation by chemical oxidation, *J. Fluoresc.* 2020, (30), 1271–1279.
- [17] T. Shojaeimehr, M. Tasbihi, A. Acharjya, A. Thomas, R. Schomäcker, M. Schwarze, Impact of operating conditions for the continuous-flow degradation of diclofenac With immobilized carbon nitride photocatalysts, *J. Photochem. Photobiol. A.* 2020, (388), 112182.
- [18] M. Hajjaji, A. Alami, A. El Bouadili, Removal of methylene blue from aqueous solution by fibrous clay minerals, *J. Hazard. Mater.* 2006, (135), 188–192.
- [19] J. P. Lima, S. V. Besegatto, F. Villanueva-Mejia, et al, Binary adsorption isotherms of methylene blue and crystal violet on mandarin peels: prediction via detailed multivariate calibration and density functional theory (DFT) calculations, *Environ SciPollut Res.* 2023, (30), 92436–92450
- [20] S. Rani, S. Chaudhary, Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from

## INTRODUCTION GENERALE

---

waste water using Citrus limetta peel as an adsorbent, *Mater. Today: Proc.* 2022, (60), 336–344.

[21] H. Liu, T. Fu, M.T. Sarwar, H. Yang, Recent progress in radionuclides adsorption by bentonite-based materials as ideal adsorbents and buffer/backfill materials, *Appl.*

## Chapitre I: PARTIE THEORIQUE

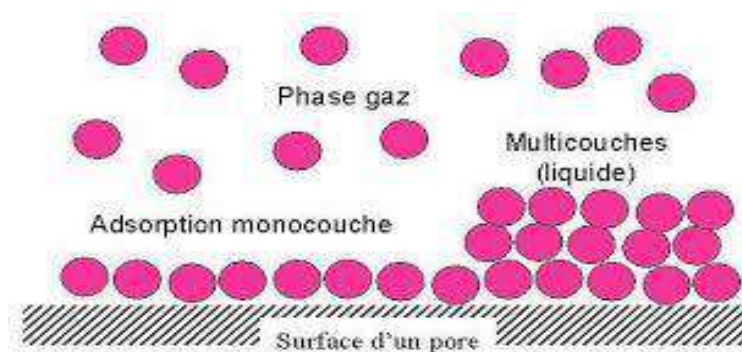
### I.1 INTRODUCTION

L'utilisation intensive de colorants, dans les industries textile, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, engendre d'importants enjeux environnementaux et sanitaires. Très solubles dans l'eau, ces composés peuvent altérer la couleur de grandes quantités d'eau, même à faibles concentrations. Ils réduisent ainsi la transparence des milieux aquatiques, limitant la pénétration de la lumière et perturbant la photosynthèse des organismes. De plus, leur élimination par les procédés conventionnels de traitement des eaux usées, tels que la décantation ou la biodégradation, demeure peu efficace. L'adsorption, en revanche, se distingue comme une méthode efficace, polyvalente, performante et respectueuse de l'environnement. Elle constitue une stratégie clé pour la gestion durable des rejets industriels.

### I.2 ADSORPTION

#### I.2.1 Introduction

L'adsorption est l'une des opérations les plus efficaces pour le traitement des eaux. C'est un phénomène de surface, physique ou chimique, qui se produit à l'interface de l'adsorbant et l'adsorbant. En termes simples, c'est quand les molécules présentes dans des effluents liquides ou gazeux s'accrochent à la surface d'un solide. Ce processus, relativement rapide, conduit à un équilibre entre la quantité de substance adsorbée et celle restante en solution. L'adsorption peut s'appliquer à toutes les substances dissoutes, qu'elles soient ionisées ou non, ainsi qu'à tout type de surface solide [1].



**Figure I. 1:** Schématisation du phénomène d'adsorption.

## I.2.2 Types d'adsorption

Selon l'intensité des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, les forces responsables de l'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique. On distingue ainsi deux formes principales d'adsorption : l'adsorption physique, ou *physisorption*, et l'adsorption chimique, ou *chimisorption*.

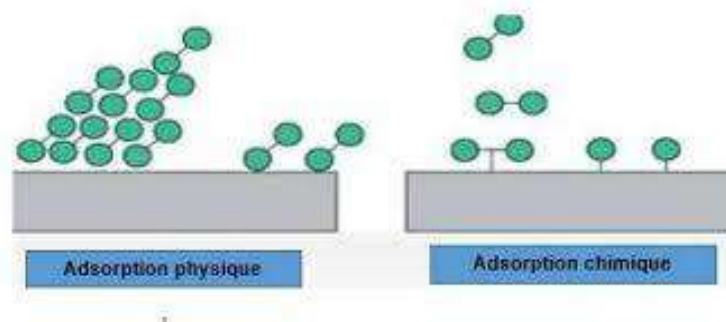


Figure I. 2: Types d'adsorption

### I.2.2.1 Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique, ou *physisorption*, implique des interactions faibles entre les molécules, telles que les forces de van der Waals et les interactions électrostatiques dues à la polarisation. Ce type d'adsorption est généralement réversible, peu spécifique et s'effectue rapidement, bien que sa cinétique puisse être limitée par la diffusion. L'intensité des interactions peut être évaluée par l'énergie d'adsorption, généralement comprise entre 5 et 20 kcal/mol, ce qui reflète une faible liaison ; ainsi, une désorption complète est souvent possible [2].

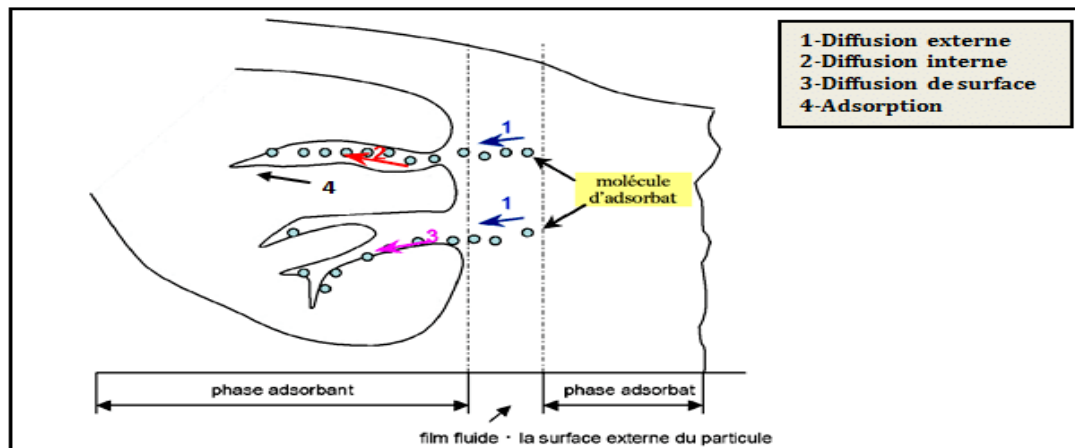
### I.2.2.2 Adsorption chimique ou la chimisorption

La chimisorption résulte d'une interaction chimique impliquant un transfert d'électrons entre l'adsorbant et l'adsorbat, entraînant la formation d'un composé chimique à la surface du solide. Ce processus implique généralement une ou plusieurs liaisons chimiques, covalentes ou ioniques, entre les deux entités. Contrairement à la physisorption, la chimisorption est souvent irréversible et peut induire des modifications structurelles des molécules adsorbées. Elle se limite à la formation d'une seule monocouche, car seules les molécules directement liées au solide participent à ce type d'adsorption [3].

### I.2.3 Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule principalement en quatre étapes successives, chacune contribuant à la vitesse globale du phénomène :

1. **Diffusion extragranulaire** : déplacement du soluté depuis le liquide environnant jusqu'à la surface des grains de l'adsorbant [4].
2. **Diffusion intragranulaire** : migration du soluté à travers la structure poreuse, de la surface externe des grains jusqu'aux sites actifs situés à l'intérieur [4].
3. **Diffusion de surface** : déplacement des particules le long des parois internes des pores jusqu'aux sites d'adsorption [4].
4. **Réaction d'adsorption** : fixation irréversible ou réversible de la molécule sur un site actif ; une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [4].



**Figure I. 3:** Mécanisme du transfert d'un adsorbant vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant (Manole Creanga, 2007) [5].

### I.2.4 Facteurs influençant l'adsorption

L'adsorption d'une substance sur un solide, dépend de plusieurs facteurs tel que:

#### I.2.4.1 La masse de l'adsorbant

Plus la quantité d'adsorbant présente dans la solution est élevée, plus l'adsorption est efficace. Cependant, en raison du coût souvent élevé des adsorbants, il est recommandé d'optimiser le rapport liquide-solide afin d'obtenir un bon compromis entre performance et économie [6].

**I.2.4.2 La concentration**

L'adsorption d'une substance augmente avec la hausse de sa concentration dans la solution, jusqu'à atteindre un seuil de saturation de l'adsorbant, au-delà duquel aucune adsorption supplémentaire ne se produit [7].

**I.2.4.3 La nature de l'adsorbant**

L'adsorption se distingue par une forte sélectivité, ce qui signifie qu'un adsorbant, quelles que soient les conditions, a tendance à fixer préférentiellement certaines substances plutôt que d'autres [7].

**I.2.4.4 La nature de l'adsorbat**

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat jouent un rôle essentiel dans son adsorption sur une surface solide. Parmi ces propriétés, la structure moléculaire constitue un facteur clé influençant la rétention. En effet, plus une molécule est volumineuse, plus il est difficile pour certaines phases solides de la retenir efficacement. De plus, la composition de la solution influe également sur l'adsorption : la présence simultanée de plusieurs espèces peut entraîner une compétition pour les sites actifs, en particulier entre molécules ayant des structures similaires [8].

**I.2.4.5 pH de la solution**

Le pH constitue un paramètre essentiel dans les études d'adsorption, car il peut modifier à la fois la structure des adsorbants et des adsorbats, ainsi que le mécanisme d'interaction entre eux. Ce facteur varie en fonction de l'origine de l'eau à traiter et du procédé utilisé (comme la coagulation, l'agglomération ou encore l'oxydation) [9]. Dans de nombreux cas, le pH exerce une influence significative sur les performances d'adsorption. Il a été observé que les meilleurs taux d'adsorption sont souvent obtenus à des pH faibles [10].

**I.2.4.6 La température**

L'adsorption peut être un phénomène endothermique ou exothermique, selon le type d'adsorbant utilisé et la nature des molécules adsorbées. La littérature rapporte de nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption, témoignant de la diversité des comportements thermodynamiques associés à ce processus [10].

**I.2.5 Applications de l'adsorption**

Les principales applications de l'adsorption se répartissent en deux grands domaines :

**I.2.5.1 Séparation des gaz**

Elle permet notamment la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination des odeurs et des impuretés, la récupération de solvants volatils ainsi que le fractionnement des hydrocarbures gazeux [11].

**I.2.5.2 Séparation des liquides**

Cette opération est utilisée pour éliminer les traces d'humidité dans les carburants, séparer les mélanges d'hydrocarbures, décolorer les produits pétroliers, ainsi que pour purifier des solutions aqueuses, comme celles contenant du sucre [11].

**I.3 LES ARGILES****I.3.1 Définition**

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a inspiré cette appellation aux anciens [12].

Les géologues définissent l'argile de deux façons : soit comme une particule dont la taille est inférieure à 4 micromètres, quelle que soit sa composition minéralogique, soit comme un minéral appartenant à la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire des silicates organisés en feuillets. Ces minéraux se distinguent par leur capacité à retenir des molécules d'eau, contrairement aux autres types de silicates. Les minéraux argileux sont ainsi de petits phyllosilicates hydratés. Les argiles présentent généralement une structure cristalline et sont très répandues dans les sols ainsi que dans les roches sédimentaires [13].

**I.3.2 Utilisation**

Les argiles trouvent de nombreuses applications pratiques dans des domaines variés tels que la céramique, la terre cuite, le ciment, la fabrication du papier, le raffinage, la catalyse, l'agriculture, ainsi que dans les industries électrique, thermique et des matériaux de construction. Les argiles très pures sont notamment utilisées pour blanchir la pâte à papier. Dans les peintures, elles servent de charges minérales, contribuant à la plasticité et à la stabilité des suspensions. En fonderie, elles sont essentielles à la fabrication des moules. Incorporées

aux polymères, elles améliorent les propriétés mécaniques (résistance aux chocs) et thermiques (résistance au feu) des matériaux composites. En plus, divers types d'argiles (surtout vertes, blanches et rouges) sont utilisés pour leurs propriétés thérapeutiques [14].

### **I.3.3 BENTONITE**

#### **I.3.3.1 Définition**

Les matériaux argileux ont été nommés tout d'abord taylorite, d'après les études de William Taylor sur des gisements aux États Unis. En 1898, Knight a utilisé le terme bentonite parce que le premier site découvert était proche de Fort Benton dans la région Wyoming/Montana, aux États Unis [15].

La bentonite est un minéral argileux principalement composé de montmorillonite. Elle se présente naturellement sous forme de poudre et appartient à la famille des smectites. Les gisements de bentonite sont généralement hétérogènes, car elle peut être formée de smectites interstratifiées avec d'autres minéraux comme la kaolinite, l'illite ou d'autres impuretés, ou bien être mélangée à ces derniers [16]. La bentonite commerciale contient plus de 75 % de montmorillonite; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [17].

#### **I.3.3.2 Structure et composition de la bentonite**

La bentonite est une roche tendre, friable et au toucher particulièrement onctueux, présentant des teintes allant du blanc au gris, parfois légèrement bleutées. Elle se caractérise par un fort pouvoir de gonflement au contact de l'eau, pouvant atteindre jusqu'à 5 à 30 fois son volume initial. Elle est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite. Ce dernier est formé de feuillets complexes à trois couches, séparés par des molécules d'eau [18].

**Tableau I. 1:** Composition chimique de la bentonite.

constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
%	50,04-57,49	17,18-25,1	0,5-5,65	0,23-1,72	0,23-3,18	0,28-1,27	7,63-20

#### **I.3.3.3 Utilisations**

Du fait de son exploitation peu coûteuse et de ses propriétés physico-chimiques intéressantes, la bentonite est utilisée dans beaucoup d'industries, essentiellement [19]:

- En tant qu'additif dans l'alimentation animale ;
- Comme dégraissant et terre décolorante pour l'élimination des composés organiques ;
- Dans le génie civil, pour la réalisation de barrières d'étanchéité, les injections de ciment (comme liant), et comme additif dans les amendements de sols ;
- Pour la préparation des boues de forage ;
- Dans la fabrication de moules de fonderie ;
- Pour le bouletage du minerai de fer ;
- Comme catalyseur et échangeur d'ions ;
- Dans la production de savon ;
- Et dans les industries du papier, de la peinture et du textile, entre autres.

## **I.4 LES COLORANTS**

### **I.4.1 Introduction**

Les colorants sont majoritairement des composés organiques aromatiques insaturés, capables de colorer durablement divers matériaux grâce à leur structure riche en électrons délocalisés, responsable de l'absorption sélective de la lumière. Leur comportement dépend étroitement de leur structure moléculaire. Toutefois, les colorants industriels, notamment ceux issus du secteur textile, sont souvent peu biodégradables, résistants aux traitements conventionnels et potentiellement toxiques, avec des effets mutagènes ou cancérogènes, en plus de leur impact esthétique sur les milieux aquatiques [20].

Les colorants ayant un caractère acide ou basique prononcé montrent une forte affinité pour les fibres, mais sont aussi plus persistants dans l'environnement et peu biodégradables [21]. Ils absorbent la lumière dans le spectre visible (380–750 nm), ce qui permet la perception des couleurs. Cette propriété est due à des groupes spécifiques appelés **chromophores**, présents dans les **chromogènes**. Plus un chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense [22].

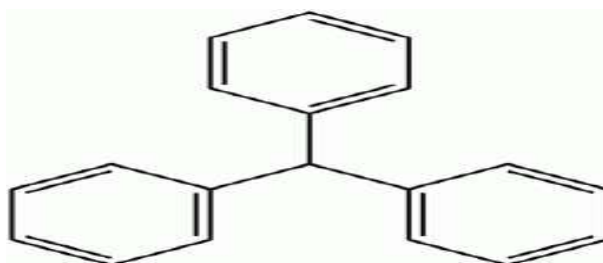
### **I.4.2 Classification des colorants**

Les colorants peuvent être classés selon leur utilisation, leur structure ou leur nature chimique, cette dernière reposant sur le type de groupe chromophore. Cette classification est

particulièrement utile aux fabricants [23]. Les principaux groupes incluent les colorants nitrés, les dérivés du triphénylméthane, des xanthènes et de l'acridine [24].

#### I.4.2.1 Les colorants triphénylméthanes

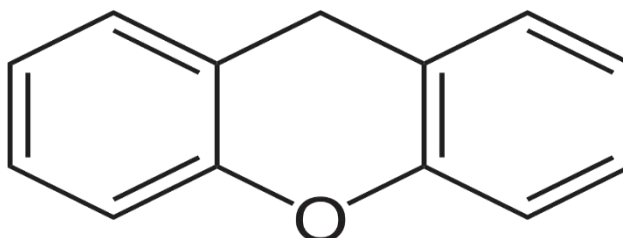
Les colorants de type triphénylméthane sont issus du triphénylméthane, un hydrocarbure caractérisé par trois cycles phényles reliés à un carbone central. Cette structure de base est présente dans de nombreux composés organiques colorés. Les colorants strophesnulles thunes et leurs dérivés hétérocycliques représentent la plus ancienne catégorie de colorants synthétiques. Leur usage ne se limite pas à l'industrie : ils sont également employés dans le domaine médical, notamment comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques utilisés chez les poissons et la volaille [25].



**Figure I. 4:** Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane.

#### I.4.2.2 Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques constitués d'un cycle pyranique encadré par deux cycles benzéniques. Les colorants appartenant à cette famille se distinguent par leur intense fluorescence. Leur utilisation comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement dans les rivières souterraines est bien reconnue. Ils sont également employés comme colorants dans les domaines alimentaire, cosmétique, textile et de l'impression [26].



**Figure I. 5:** Structure moléculaire d'un colorant xanthène.

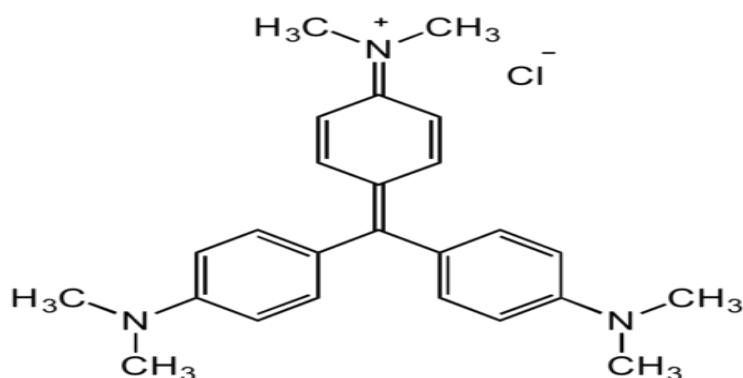
### I.4.3 Violet cristal

#### I.4.3.1 Définition

Le violet cristal (VC) est un colorant cationique de synthèse, également connu sous les noms de Basic Violet 3, gentiane violet ou violet de méthyle 10B. Il fait partie de la famille des colorants triphénylméthanés [27]. Ses propriétés physicochimiques sont regroupées dans le **Tableau I. 2** et sa structure développée illustrée sur la

**Tableau I. 2:** Propriétés physico- chimique de violet cristal.

Formule brut	$C_{24}H_{28}N_3Cl$
Synonyme	Basic violet 3; chlorure de méthyl rosaniline
Masse moléculaire (g/mol)	407,97
Etat physique	Poudre
Couleur	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 25°C)	4
Odeur	Inodore
Point de fusion (°C)	205
pH	8
pka	0,8



**Figure I. 6:** Structure chimique du violet cristal.

#### I.4.3.2 Domaine d'utilisation de violet cristal

Le colorant cristal violet est utilisé dans divers domaines, notamment comme colorant biologique en médecine et en microbiologie, notamment dans la coloration de Gram., ainsi que comme additif dans l'alimentation des volailles afin de prévenir la propagation de parasites

intestinaux et de champignons. Il est également largement employé dans l'industrie textile pour la teinture des tissus et dans l'impression du papier [27].

### I.4.3.3 Toxicité du violet cristal

Le violet cristal présente une toxicité importante. Il peut être absorbé par la peau, provoquant des irritations, et il est également nocif en cas d'inhalation ou d'ingestion. Dans les cas graves, il peut entraîner une insuffisance rénale, des irritations oculaires sévères pouvant mener à une cécité permanente, voire au développement de certains cancers [28]. Le violet cristal étant un composé appartenant à la famille des triphénylméthanes qui sont reconnus pour leur génotoxicité sur les cellules bactériennes et mammifères [29-30].

### I.4.4 Bleu de méthylène

#### I.4.4.1 Définition

Le bleu de méthylène, également connu sous le nom de chlorure de méthylthionine, est un composé organique appartenant à la famille des xanthines dont le nom de nomenclature systématique est **3,7-bis (diméthylamino) phénothiazine**. Ce colorant cationique, synthétisé pour la première fois en 1876 par Heinrich Caro, est très soluble dans l'eau et encore davantage dans l'alcool. Il possède de nombreuses applications, mais il est aussi considéré comme un polluant fréquent dans les eaux usées contenant des colorants [31]. Les propriétés physico-chimiques sont données dans le **Tableau I. 3** et sa formule développée représentée sur la **Error! Reference source not found.**

**Tableau I. 3:** Propriétés physico- chimique du bleu de méthylène.

Formule brut	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Synonyme	Basic Blue 9 ; chlorure de méthylthioninium
Masse moléculaire (g/mol)	319,852
Etat physique	Poudre
Couleur	Vert foncé
Solubilité dans l'eau (g/L à 20°C)	40
Odeur	Inodore
Point de fusion (°C)	190
Ph	5,9
pka	3,8



**Figure I. 7:** Structure chimique du bleu de méthylène.

#### I.4.4.2 Domaine d'utilisation de bleu méthylène

Le bleu de méthylène est largement employé dans divers domaines, notamment en chimie, en médecine, en odontologie et dans l'industrie des colorants (Wilson, 1907) [32]. Parmi ses principales applications, on peut citer :

- Son rôle de photosensibilisateur actif dans la thérapie photodynamique utilisée pour traiter certaines tumeurs malignes [33];
- Son utilisation comme limiteur optique, intégré à des polymères, pour protéger les yeux contre les rayons laser de forte intensité [34];
- Son emploi comme colorant de base dans la teinture et l'impression de textiles tels que le coton et la soie [35];
- Son usage en tant que colorant médicinal, grâce à ses propriétés antiseptiques [35];
- Sa fonction dans la détermination de la surface spécifique de matériaux en solution aqueuse [36].

#### I.4.4.3 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques accumulées au fil des années indiquent que le bleu de méthylène est généralement bien toléré chez l'homme lorsqu'il est utilisé à des fins thérapeutiques, à condition que la dose administrée ne dépasse pas  $7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  [37]. Cependant, à des doses élevées, il peut induire divers effets indésirables, notamment des douleurs thoraciques, une dyspnée, de l'anxiété, des tremblements, une hypertension, ainsi qu'une coloration bleutée de la peau (cyanose médicamenteuse) [38]. Il peut, également, présenter une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants [39] et des écosystèmes aquatiques [40]. Une exposition aiguë peut entraîner des effets variables selon la voie d'exposition,

soulignant la nécessité d'une gestion prudente de son usage et de ses rejets [40]. Une exposition aiguë peut entraîner plusieurs effets selon la voie d'exposition:

- **Par contact externe** : irritation cutanée et lésions oculaires irréversibles [40,41].
- **Par inhalation** : respiration rapide ou difficile [40], accompagnée d'une accélération du rythme cardiaque [42].
- **Par ingestion** : irritation du système digestif [41], nausées, transpiration excessive, troubles mentaux, cyanose et nécrose des tissus [40, 42-43].

#### **I.4.5 Procédés d'élimination des colorants**

Ces dernières années, de nombreuses techniques ont été développées pour dépolluer les effluents contenant des colorants. Parmi celles-ci, on retrouve plusieurs procédés chimiques, physico-chimiques et biologiques :

##### **I.4.5.1 Les procédés d'oxydation classique**

Les procédés d'oxydation classique, utilisant des oxydants puissants comme le NaOCl, l'ozone et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sont efficaces pour dégrader les colorants organiques récalcitrants. Ils facilitent la formation de sous-produits plus biodégradables et peuvent compléter d'autres techniques telles que l'adsorption ou la nanofiltration [44].

###### **a) Hypochlorite de sodium (NaOCl)**

L'hypochlorite de sodium dégrade les colorants en ciblant les fonctions amines, mais son utilisation diminue en raison de la formation de sous-produits toxiques tels que des amines aromatiques et des composés organochlorés [45]. Une étude récente a montré que l'ajout de Ni-Cu@BC comme catalyseur a amélioré l'efficacité de l'hypochlorite de sodium dans la dégradation du violet de cristal, suggérant l'intérêt de systèmes catalytiques hybrides pour un traitement plus sûr et performant des effluents colorés [46].

###### **b) Ozonation**

L'ozone, en tant qu'oxydant très réactif, est particulièrement efficace pour dégrader les structures conjuguées des colorants, notamment les doubles liaisons. Cette dégradation conduit à la formation de molécules de plus faible masse molaire, souvent plus biodégradables [47]. De récentes avancées ont permis d'améliorer cette méthode grâce à l'usage de catalyseurs. Par

exemple, un nanocomposite magnétique  $\text{MnFe}_2\text{O}_4@\text{Co}_3\text{S}_4$  a permis d'atteindre une dégradation de 99,8 % du bleu de méthylène en seulement 20 minutes [48].

### **c) Peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Bien que thermodynamiquement stable, le peroxyde d'hydrogène nécessite une activation pour exprimer pleinement son pouvoir oxydant. Les activateurs couramment utilisés sont l'ozone, les rayons UV ou les ions ferreux [45]. L'efficacité du procédé dépend fortement de la nature de l'agent d'activation.

#### **I.4.5.2 Procédés d'oxydation avancée photo-Fenton UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$**

Le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), activé par irradiation UV ( $\lambda \leq 400$  nm), conduit à la formation des radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ), agents oxydants très réactifs [49]. C'est ainsi que l'irradiation UV combinée à  $\text{H}_2\text{O}_2$  s'est révélée efficace pour la dégradation du bleu de méthylène, conduisant à sa minéralisation en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . L'efficacité du procédé dépend directement de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et de l'intensité de l'irradiation et de pH [50]. Par ailleurs, le procédé photo-Fenton, combinant  $\text{H}_2\text{O}_2$  et les ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), améliore l'oxydation des colorants en milieu acide. Appliqué à la dégradation du violet de cristal, il a permis une décoloration de 96 % dans des conditions optimales (pH 3,  $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2 = 1:10$ ) [51].

#### **I.4.5.3 Adsorption**

L'adsorption, procédé physico-chimique de fixation sur un solide, est largement utilisée en traitement des eaux. Le charbon actif, grâce à sa grande surface spécifique, est l'adsorbant le plus largement utilisé pour éliminer divers polluants, dont les colorants [52].

Des matériaux adsorbants renouvelables et modifiés ont récemment démontré un fort potentiel pour le traitement des eaux. Un charbon actif dérivé de marc de café a efficacement éliminé le violet cristal [53], tandis qu'un nanocomposite zéolite-oxyde de graphène a atteint une capacité d'adsorption de 119 mg/g pour le bleu de méthylène, avec 90 % d'efficacité en 70 minutes, via des mécanismes combinant physisorption et chimisorption [54].

#### **I.4.5.4 Filtration membranaire**

La filtration membranaire, régie par la pression hydraulique, regroupe plusieurs techniques (micro-, ultra-, nano-filtration et osmose inverse). La nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus performantes pour éliminer les petites molécules organiques et atténuer

la couleur [55]. Toutefois, l'osmose inverse reste le moyen le plus utilisé [56]. Chaque procédé cible des composés spécifiques : la microfiltration retient les colloïdes [57], l'ultrafiltration réduit la DCO et les solides en suspension, surtout en synergie avec la coagulation/floculation [58].

Des membranes nanocomposites à base de fibres acryliques recyclées et de nanochitosane ont démontré une efficacité d'élimination du violet cristal et du rouge Congo à 4 bars [59]. Par ailleurs, des membranes à inclusion de polymère (PIM), contenant du triacétate de cellulose, ont montré une adsorption efficace du bleu de méthylène [60].

#### **I.4.5.5 Coagulation/floculation**

La coagulation-floculation permet d'éliminer les particules en suspension via la formation de floes, efficace surtout pour les colorants peu solubles (dispersés, de cuve, au soufre). Toutefois, elle reste inefficace pour les colorants hydrosolubles (azoïques, acides et basiques) et génère d'importantes quantités de boues, entraînant des coûts de traitement élevés [10].

L'alginate, biopolymère d'origine algale, a montré une efficacité notable pour la décoloration du violet cristal [61]. De plus, l'association de coagulants végétaux et de bentonite a permis d'éliminer jusqu'à 91,9 % du bleu de méthylène, confirmant le potentiel de ces alternatives biosourcées pour un traitement des eaux colorées à la fois écologique et performant [62].

#### **I.4.5.6 Les procédés biologique**

Les procédés biologiques, basés sur l'activité microbienne, constituent un mécanisme naturel ancien de dégradation des polluants organiques, opérant en conditions aérobies ou anaérobies selon la disponibilité en oxygène.

##### **a) Traitement aérobie**

Le traitement biologique aérobie, bien qu'efficace pour certains effluents textiles, reste limité face aux colorants azoïques, acides et réactifs, où la décoloration résulte majoritairement d'une adsorption sur les boues [63-64]. Toutefois, *Sphingomonas paucimobilis* a démontré un fort potentiel de biodégradation du bleu de méthylène, soulignant l'intérêt de certaines souches spécifiques pour le traitement ciblé des colorants [65].

**b) Traitement anaérobie**

Le traitement anaérobie des boues permet la production de méthane à des fins énergétiques, mais il présente une efficacité limitée pour la décoloration des effluents, avec une élimination de la couleur ne dépassant généralement pas 10 à 20 % [66]. De plus, il peut entraîner la formation de sous-produits toxiques, tels que les amines [67,68]. Une étude sur un réacteur UASFB a montré une décoloration optimale du violet de cristal à pH 8–9 et 30–35 °C, soulignant le potentiel de ce procédé sous conditions contrôlées [69].

**I.5 CONCLUSION**

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à l'adsorption et son utilisation dans divers domaines, les généralités sur les colorants en particulier, le violet cristal et le bleu de méthylène. Une attention particulière a été portée aux différentes méthodes de leur élimination. Par ailleurs, une partie de ce chapitre a été dédiée aux argiles, notamment la bentonite : son origine, sa structure et son utilisation.

Pour la suite de nos travaux, nous allons mettre à contribution une bentonite brute dans l'élimination du violet cristal et le bleu de méthylène.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] S. Shakoor, A. Nasar, Utilization of Cucumis Sativus Peel as an Eco-Friendly Biosorbent for the Confiscation of Crystal Violet Dye from Artificially Contaminated Wastewater, *Anal. Chem. Lett.* 2019, (9), 1–19.
- [2] T. Chouchane, synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques, Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2009.
- [3] B. Meroufel, Adsorption des polluants organiques et inorganiques sur des substances naturelles : Kaolin, racines de Calotropis procera et Noyaux de dattes, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [4] I. Zkinaly, J. Dekany, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* 1989, (85), 1–10.
- [5] C. Creanga-Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.
- [6] G. Couderc, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux, Thèse de Doctorat, Université de Neuchâtel, 2002, 22.
- [7] L. Jimmy, E. K. George, Procédé de séparation, technique, sélection, dimensionnement, Paris, Éd. Dunod, 2001.
- [8] H. Zeghache, Étude de l'adsorption des colorants sur un matériau poreux, Thèse de Doctorat, Université Larbi Ben M'hidi Oum-El-Bouaghi, 2019.
- [9] L. Lourghi, Adsorption du furfural issu des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre, Mémoire de Magister, 2014.
- [10] E. Errais, Activité de surface d'argiles naturelles : étude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, 2011.
- [11] I. Louati, M. Fersi, B. Hadrich, B. Ghariani, M. Nasri, T. Mechichi, Prickly pear cactus cladodes powder of *Opuntia ficus indica* as a cost effective biosorbent for dyes removal from aqueous solutions, *3 Biotech.* 2018, (8), 1–10.
- [12] H. H. Murray, *Applied Clay Mineralogy*, Elsevier, Amsterdam, 2007, (2).
- [13] M. Ferhat, Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou, Algérie, 2012.
- [14] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogies des argiles*, Vol. 1–2, Masson, Paris, 1982.

- [15] M. Dumont, Les argiles, Ressources naturelles Canada, 2003. Disponible en ligne : [http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY\\_f.pdf](http://www.nrcan.gc.ca/ms/cmy/contenu/c1aY_f.pdf)
- [16] G. Pédro, Les minéraux argileux – Pédologie (2 – Constituants et propriétés du sol), In : Ph. Duchaufour, B. Southier (éds.), Masson, Paris, 1994, 47–64.
- [17] C. A. Jouenne, Traité de céramique et matériaux minéraux, Tome II, Masson, Paris, 1964.
- [18] S. Zen, Étude des propriétés physico-chimiques des argiles de l'Est-Algérien : application à l'adsorption des colorants de tannerie, Thèse de Doctorat, 2015.
- [19] A. Demirbas, A. Sari, O. Isildak, Adsorption thermodynamics of stearic acid onto bentonite, *J. Hazard. Mater.* 2006, (135), 226–231.
- [20] A. Aichour, Synthèse et propriétés de bioadsorbants encapsulés dans l'alginate : application à l'élimination des colorants du milieu aqueux, Thèse de Doctorat, Université Sétif 1, 2019.
- [21] M. Capon, V. Courilleu-Haverlant, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et Technique, 1999.
- [22] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere.* 1986, (15), 479–491.
- [23] N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr Agadir, 2008, (65), 40–65.
- [24] C. J. Le Coz, Progrès en dermato-allergologie : Strasbourg 2010, John Libbey Eurotext, 2010, (17), 336.
- [25] F. Zahaf, Étude structurale des argiles modifiées appliquées à l'adsorption des polluants, Thèse de Doctorat, Université Mustapha Stambouli de Mascara, 2017.
- [26] M. A. M. Salleh, D. K. Mahmoud, W. A. W. A. Karim, A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, *Desalination.* 2011, (280), 1–13.
- [27] N. Bouaniba, Étude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants : Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>, Thèse de Doctorat, Université Constantine, 2014.
- [28] A. Adak, M. Bandyopadhyay, A. Pal, Removal of crystal violet dye from waste water by surfactant-modified alumina, *Separation and Purification Technology.* 2005, (44), 139–144.
- [29] I. Bousnoubra, Étude comparative de la photodégradation du vert de méthyle pour divers

- procédés photochimiques en milieu aqueux, Mémoire de Magister en Chimie, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [30] R. Ratna, et al., Pollution due to synthetic dyes: Toxicity & carcinogenicity studies and remediation, *Inter. J. Environ. Sci.* 2012, (3), 940–955.
- [31] M. Auta, B.H. Hameed, Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue, *Chem. Eng. J.* 2014, (237), 352–361.
- [32] T. M. Wilson, The chemistry and staining properties of certain derivatives of methylene blue, *Am. J. Physiol.* 1907, (19), 647–670.
- [33] P. A. Bolotin, S. F. Baranovsky, M. P. Evstigneev, Spectrophotometric investigation of the hetero-association of caffeine and thiazine dye in aqueous solution, *Spectrochim. Acta A*, 2006, (65), 693–697.
- [34] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam, Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue, *J. Quantum Inf. Sci.* 2011, (1), 69–72.
- [35] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *J. Hazard. Mater.* 2001, (84), 57–71.
- [36] N. Hegyesi, R. T. Vad, B. Pukánszky, Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge, *Appl. Clay Sci.* 2017, (146), 50–55.
- [37] J. J. Lefrère, P. Rouger, *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext, 2000.
- [38] P. Barriot, V. Danel, *Intoxications aiguës en réanimation*, 2<sup>e</sup> éd., Groupe Liaisons S.A., 1999.
- [39] K. Gobi, M. D. Mashitah, V. M. Vadivelu, Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies, *Chem. Eng. J.* 2011, (171), 1246–1252.
- [40] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, A. Ahmad, Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review, *J. Hazard. Mater.* 2010, (177), 70–80.
- [41] L. W. Low, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari, Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials, *Sep. Sci. Technol.* 2013, (48), 1688–1698.
- [42] M. T. Uddin, M. A. Islam, S. Mahmud, M. Rukanuzzaman, Adsorptive removal of methylene blue by tea waste, *J. Hazard. Mater.* 2009, (164), 53–60.
- [43] M. S. U. Rahman, J. I. Han, Biosorption of methylene blue from aqueous solution by

- Typha angustata phytomass, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2012, (9), 579–586.
- [44] G. Crini, P.-M. Badot, N. Morin-Crini, G. Torri, Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées une revue récente des méthodes proposées dans la littérature, in *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées* (éd.), Paris, 2007.
- [45] Y. M. Slokar, A. M. Le Marechal, Methods of decoloration of textile wastewaters, *Dyes Pigm.* 1998, (37), 335–356.
- [46] Y. Xie, W. Chen, C. Yang, L. Ding, Z. Zhang, Y. Zheng, Y. Luo, W. Li, J. Bai, Catalytic oxidation of crystal violet by using Ni-Cu@BC catalyst/NaClO system: Performance, kinetics and mechanism, *J. Environ. Chem. Eng.* 2025, (13), 116407.
- [47] O. Joseph, Étude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse de doctorat, Chimie, Université de Lyon, 2009.
- [48] T. Xiang, D. Zhong, Y. Zhou, Y. Xu, D. Tang, W. Li, Y. Yang, C. Fan, J. Chen, Degradation of methylene blue by ozone oxidation catalyzed by the magnetic MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>S<sub>4</sub> nanocomposite, *Langmuir* 2025.
- [49] A. Kesraoui-Abdesselem, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Université Tunis El Manar, 2008.
- [50] M. A. Ali, I.M. Maafa, I.Y. Qudsieh, Photodegradation of methylene blue using a UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> irradiation system, *Water* 2024, (16), 453.
- [51] S. Heshmati, Z. Karamizand, H. Fattahi, H. Hossini, Oxidation of crystal violet in aqueous solutions using the Fenton process, *Int. J. Health Life Sci.* 2019, (5), 2.
- [52] R. K. Sani, U. C. Banerjee, *Enzyme Microb. Technol.* 1999, (24).
- [53] I. Loulidi, M. Jabri, A. Amar, A. Kali, A. A. Alrashdi, C. Hadey, M. Ouchabi, P. S. Abdullah, H. Lgaz, Y. Cho, et al., Comparative study on adsorption of crystal violet and chromium (VI) by activated carbon derived from spent coffee grounds, *Appl. Sci.* 2023, (13), 985.
- [54] G. Tubon-Usca, C. Centeno, S. Pomasqui, A. Beneduci, F. A. Arias, Enhanced adsorption of methylene blue in wastewater using natural zeolite impregnated with graphene oxide, *Appl. Sci.* 2025, (15), 2076–3417.
- [55] K. R. Ramakrishna, T. Viraraghavan, Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 1997, (36), 189–196.
- [56] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, *Water Treatment Membrane Processes*, McGraw-Hill, New

- York, 1996.
- [57] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. *Energy and exergy analysis, Desalination* 1990, (78), 257–277.
- [58] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 2003, (37), 3733–3738.
- [59] A. E. Abdelhamid, S.E. Selim, G.A. Meligi, A.I. Hussain, & M.A. Mabrouk, Antifouling ultrafiltration membranes based on acrylic fibers waste/nanochitosan for Congo red and crystal violet removal, *Waste Dispos. Sustain. Energy* 2024, (6), 511–527.
- [60] N. Benosmane, B. Boutemeur, S.M. Hamdi, & M. Hamdi, Removal of methylene blue dye from aqueous solutions using polymer inclusion membrane technology, *Appl. Water Sci.* 2022, (12), 5,104.
- [61] G. Vijayaraghavan, S. Shanthakumar, Removal of Crystal violet dye in textile effluent by coagulation using algal alginate from brown algae *Sargassum* sp. *Desalin. Water Treat.* 2020, (196), 402–408.
- [62] N. Jorge, A. R. Teixeira, L. Marchão, P. B. Tavares, M. S. Lucas, J. A. Peres, Removal of methylene blue from aqueous solution by application of plant-based coagulants, *Eng. Proc.* 2022, (19), 38.
- [63] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Res.* 1994, (28), 1051–1057.
- [64] H. R. Hitz, W. Huber, R. H. Reed, The adsorption of dyes on activated sludge, *J. Soc. Dyers Colour.* 1978, (94), 71–76.
- [65] C. H. Che Noraini, N. Morad, I. Norli, T. T. Teng, C. J. Ogugbue, Methylene blue degradation by *Sphingomonas paucimobilis* under aerobic conditions, *Water Air Soil Pollut.* 2012, (223), 5131–5142.
- [66] M. C. Venceslau, S. Tom, J. J. Simon, Environmental characterization of textile wastewaters — a review, *Environ. Technol.* 1994, (15), 917–929.
- [67] E. Weber, N. L. Wolfe, Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems, *Environ. Toxicol. Technol.* 1987, (6), 911–920.
- [68] C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo, C. A. Buckley, D. A. Mulholland, E. Senior, Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions, *Water SA* 1995, (21), 61–69.
- [69] P. K. Mondal, R. Ahmad, S. Q. Usmani, Anaerobic biodegradation of triphenylmethane

dyes in a hybrid UASFB reactor for wastewater remediation, Biodegradation 2010,  
(21), 1041–1047

## CHAPITRE II: ADSORPTION DU VIOLET CRISTAL ET LE BLEU DE METHYLENE PAR UNE BENTONITE

### II.1 INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser les bentonites brute, en vue d'éliminer le violet cristal et le bleu de méthylène à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés, tels que le pH, la concentration solide/solution, la concentration de la solution, la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption, une étude thermodynamique et une régénération à différents cycles.

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 II. 1:** Composition chimique de la bentonite.

constituant	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> O
%	56,75	11,05	4,58	12,14	1,82	1,75	0,56	0,17	0,15

D'après les teneurs en SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'échantillon analysé peut être identifié comme une bentonite. Par ailleurs, la forte proportion de CaO par rapport à celle observée dans une bentonite sodique indique qu'il s'agit d'une bentonite de type calcique. A titre comparatif, une teneur en CaO de 12% a été trouvée dans le cas d'une bentonite issu d'un gisement en Turquie [1].

**II.2 MODE OPERATOIR****II.2.1 Conditions opératoire**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté (Julabo SW22, Germany), 20 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution du colorant, à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est  $\pm 0,5$  K. A l'issue de l'équilibre, la suspension est centrifugée et la quantité adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale.

Différents paramètres ont été considérés : pH, ratio solide/solution, temps de contact et température du bain.

Les tableaux **II. 2** et **II. 3** regroupent l'ensemble des conditions opératoires. La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

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

Où :

$C_i$ : Concentration initiale de colorant (mg/L).

$C_e$ : Concentration du colorant 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 par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, avec:

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

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

**Tableau II. 2:** Conditions opératoires considérées pour le Violet Cristal.

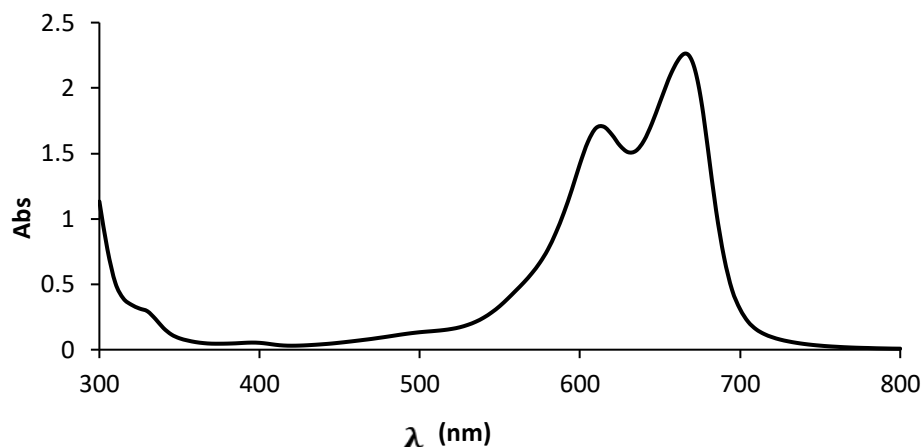
<b>1 / pH</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
120	150	1	2 6 8 11	25
<b>2/ Effet de la dose</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
120	150	0,2 0,5 1 1,5 2	8	25
<b>2 / Cinétique</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
1	150	1	8	25 40 55
3				
5				
10				
15				
20				
25				
30				
40				
50				
60				
90				
120				
240				
<b>3 / Isothermes</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L <sup>-1</sup> )	Concentration de l'adsorbant (g L <sup>-1</sup> )	pH de la solution	Température (°C)
120	100 150 200 250 300 350	1	8	25 40 55

**Tableau II. 3:** Conditions opératoires considérées pour le Bleu de Méthylène.

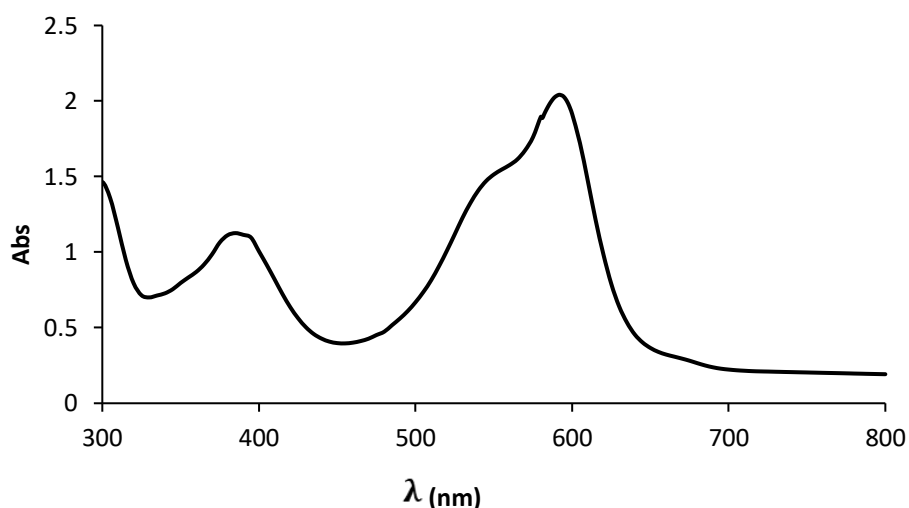
<b>1 / Cinétique</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
<b>1</b>	150	1	8	<b>25</b>
<b>3</b>				
<b>5</b>				
<b>10</b>				
<b>15</b>				<b>40</b>
<b>20</b>				
<b>25</b>				
<b>30</b>				<b>55</b>
<b>40</b>				
<b>50</b>				
<b>60</b>				
<b>90</b>				
<b>120</b>				
<b>240</b>				
<b>2/ Isothermes</b>				
<b>Temps de contact (min)</b>	<b>Concentration de l'adsorbat (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Concentration de l'adsorbant (g L<sup>-1</sup>)</b>	<b>pH de la solution</b>	<b>Température (°C)</b>
90	<b>78,36</b>	1	8	<b>25</b>
	<b>117,7</b>			
	<b>156,73</b>			<b>40</b>
	<b>196,07</b>			
	<b>235,09</b>			
	<b>274,43</b>			<b>55</b>
	<b>313,45</b>			

**II.2.2 Balayage**

Le balayage est l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde. Il est réalisé afin de déterminer la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max}$ ), laquelle correspond à une absorption maximale. Pour y parvenir, un balayage a été effectué entre 200 et 800 nm, à l'aide d'un spectrophotomètre Analytik Jena: Specord 120 Plus. Les spectres de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur les figures **II. 1** et **II. 2**.



**Figure II. 1:** Evolution du spectre d'absorption de VC en fonction de la longueur d'onde.



**Figure II. 2:** Evolution du spectre d'absorption de BM en fonction de la longueur d'onde.

Les spectres d'absorption du violet cristal et du bleu de méthylène révèlent un certain degré d'homogénéité spectrale. Les longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorbance de ces deux colorants sont respectivement situées à 592 nm pour le violet cristal et à 666 nm pour le bleu de méthylène. Ces longueurs d'onde ont donc été retenues pour les dosages ultérieurs. Il convient de noter que ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans la littérature, où les longueurs d'onde maximales d'absorption ont été déterminées à 591 nm pour le violet cristal [2] et à 665 nm pour le bleu de méthylène [3].

## II.2.3 Courbe D'étalonnage

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, nous avons préparé une solution mère de concentration donnée. Des dilutions successives ont été effectuées de 0,5 à 5 mg L<sup>-1</sup>, par la suite, pour obtenir des solutions filles. Les figures II. 3 et II. 4 présentent les courbes d'étalonnage.

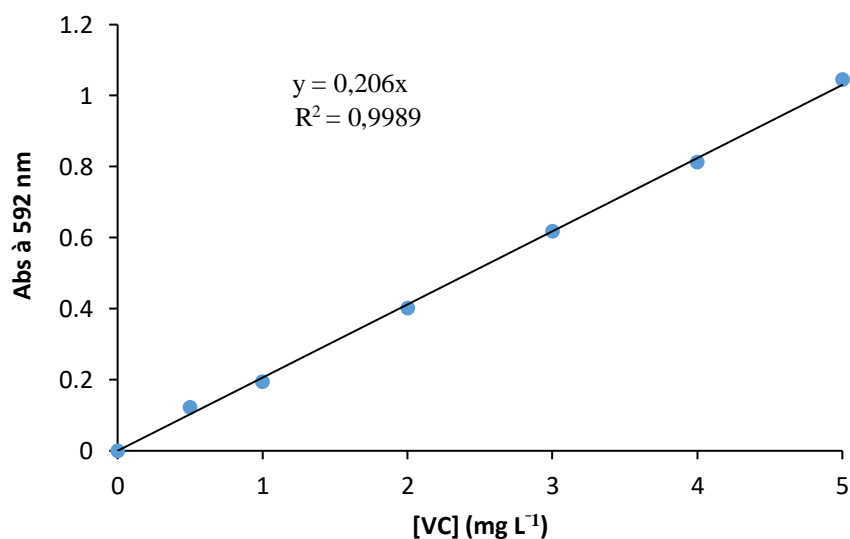


Figure II. 3: Courbe d'étalonnage du violet cristal, à 592 nm.

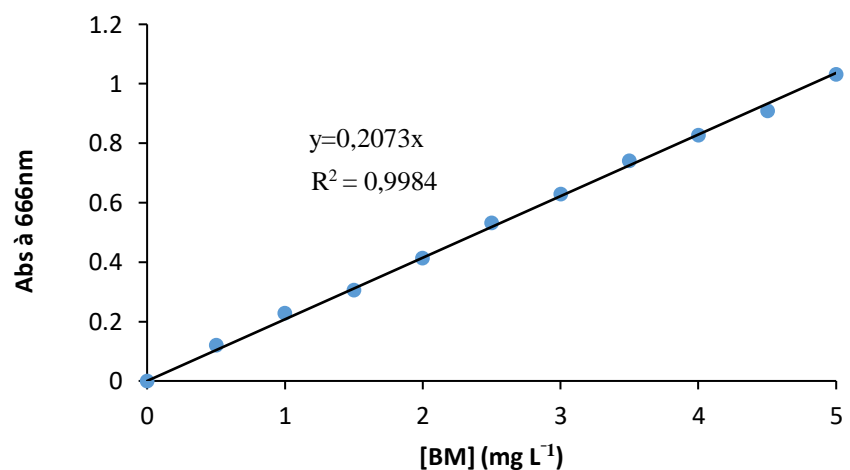


Figure II. 4: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, à 666 nm.

L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration suit une loi linéaire pour les deux colorants, avec des coefficients de détermination,  $R^2$  de 0,9989 pour le violet cristal et de 0,9984 pour le bleu de méthylène.

### II.3 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

#### II.3.1 Effet du pH

Le pH est un paramètre important pour l'adsorption des colorants sur les adsorbants. L'effet du pH de la solution de VC a été étudié avec une variation de 2 à 11, en maintenant une concentration constante de  $150 \text{ mg L}^{-1}$ , le temps de contact 2 heures, et un dosage de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . La figure II. 5 met en évidence l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre en fonction du pH de la solution.

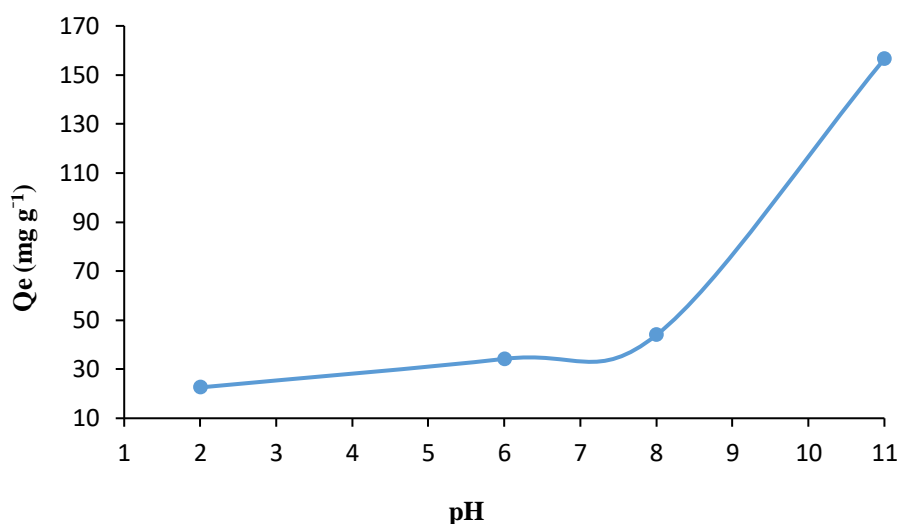
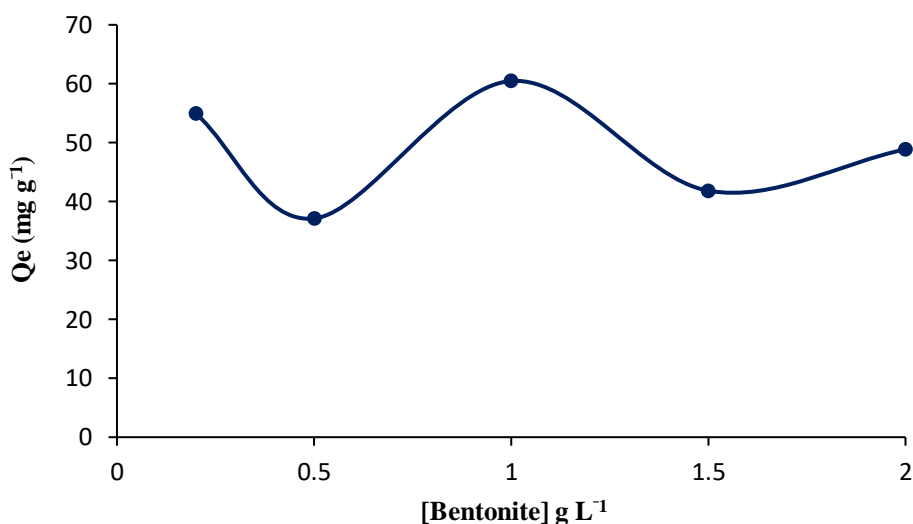


Figure II. 5: Effet du pH sur l'adsorption du violet cristal.

La quantité de colorant adsorbée augmente progressivement avec l'élévation du pH, dans une plage allant de 2 à 11. Pour la suite de cette étude, un pH de 8 a été retenu comme condition optimale d'adsorption. Ce choix repose sur des considérations environnementales, dans la mesure où les rejets industriels à pH fortement basique (notamment à pH 11) sont rares. Par ailleurs, plusieurs études antérieures se sont également focalisées sur l'adsorption du violet cristal dans des conditions légèrement alcalines, en particulier autour d'un pH de 8 [4].

### II.3.2 Effet de la concentration solide/solution

Pour déterminer la quantité optimale de matériau permettant une adsorption maximale, nous avons fait varier le rapport solide/solution. Pour chaque rapport solide/solution testé, la quantité adsorbée a été calculée après un temps de 2 heures et une concentration en VC de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . Le graphe obtenu est illustré sur la figure II. 6.



**Figure II. 6:** Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du violet cristal.

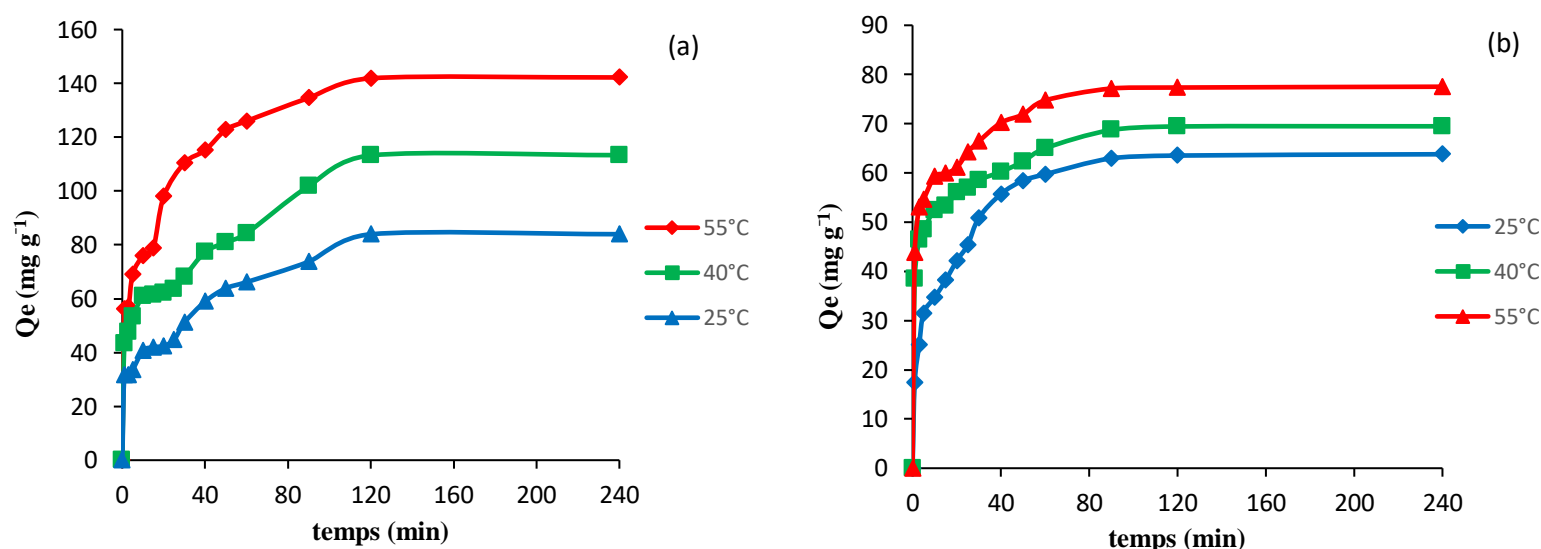
La quantité adsorbée est relativement élevée au début ( $\sim 55 \text{ mg g}^{-1}$ ), mais chute pour atteindre un minimum ( $\sim 37 \text{ mg g}^{-1}$ ) vers  $0,5 \text{ g L}^{-1}$ . Pour une concentration de  $1 \text{ g L}^{-1}$  la quantité adsorbée est maximale ce qui indique que le système a atteint un bon équilibre entre la quantité de soluté et la surface disponible sur le solide. Au-delà, elle diminue. Donc l'effet de la concentration montre une meilleure valeur de quantité adsorbée ( $\text{mg g}^{-1}$ ) pour un rapport solide/solution de  $1 \text{ g L}^{-1}$ . Des résultats similaires ont été rapportés par EsmailiNasrabadi et Bonyadi [5].

Pour une étude comparative, nous avons considéré les mêmes conditions pour les deux colorants VC et BM, c'est-à-dire un ratio de  $1 \text{ g L}^{-1}$  et un pH de 8.

## II.4 CINETIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [6]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [7].

L'évolution de la quantité adsorbée de VC et BM en fonction du temps d'agitation et de la température est représentée sur la **Figure II. 7** (a) et (b), respectivement.



**Figure II. 7:** Cinétique d'adsorption de (a) : VC et (b) : BM par Bentonite brute.

L'adsorption de violet cristal et bleu méthylène est très rapide au cours des dix premières minutes et tend par la suite vers un palier. Elle est favorisée par les hautes températures où les quantités adsorbées sont plus élevées à 55 °C qu'à 40 °C. La température de 25 °C est celle qui favorise le moins la cinétique d'adsorption du VC et BM. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact pour VC et 90 minutes pour BM, car, au-delà, la variation n'est plus significative. De nombreux travaux, concernant la fixation de VC et BM par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [8].

### II.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [9] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant  $t$ , soit :

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

Où :

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

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

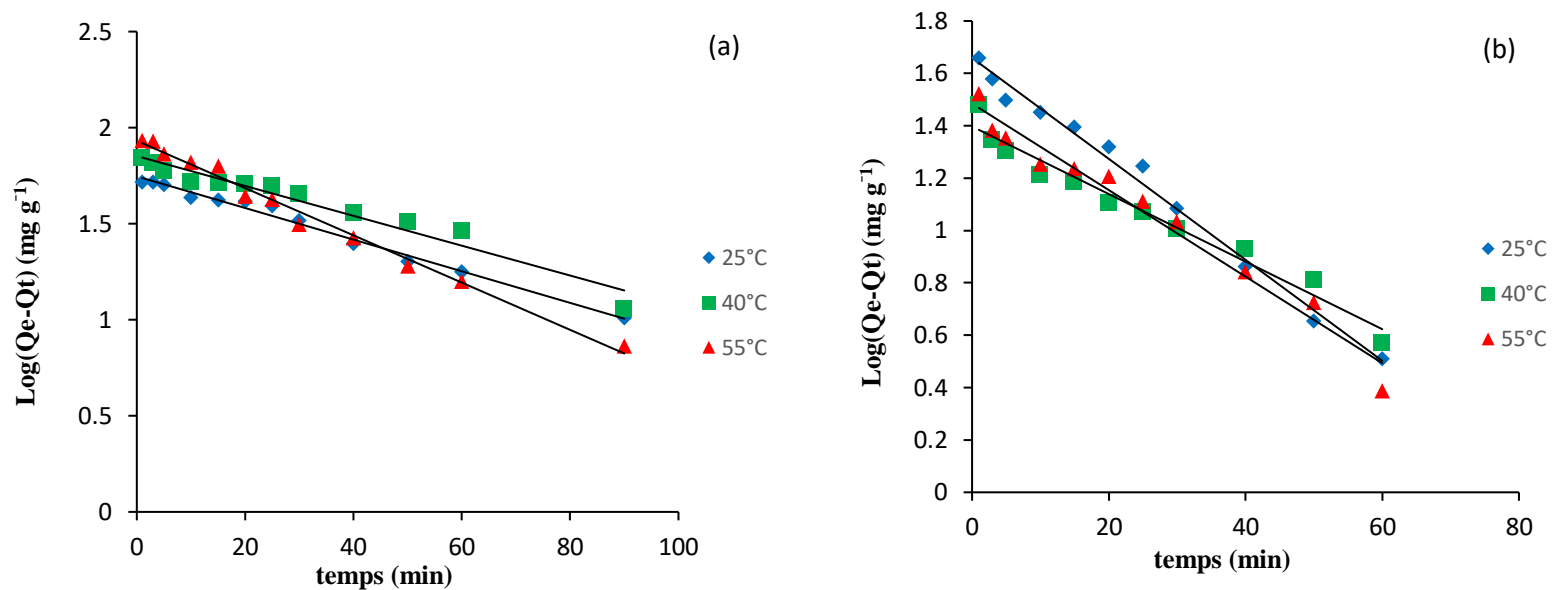
$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

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

$t$  : Temps de contact (min).

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps est une droite de pente  $-k_1/2,303$ . L'application du modèle est illustrée sur la figure **II. 8** (a) et (b), et les paramètres de linéarisation sont regroupés dans les tableaux **II. 4** et **II. 5**.



**Figure II. 8:** Evolution de  $\text{Log}(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps à différentes températures pour l'adsorption de (a): VC et (b): BM sur B-brut.

**Tableau II. 4:** Paramètres cinétiques de VC selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre					
	Température (°C)	$Q_{eexp}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$Q_{ecal}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	Equation linéaire
B-brute	25	83,95	55,769	0,018	0,987	$y = -0,0082x + 1,7464$
	40	113,239	71,137	0,017	0,9505	$y = -0,0078x + 1,8521$
	55	141,902	85,388	0,028	0,989	$y = -0,0123x + 1,9314$

**Tableau II. 5:** Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premi ordre					
	Température (°C)	$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
B-brute	25	62,964	45,593	0,044	0,9898	$y = - 0,0193x+1,6589$
	40	68,728	24,951	0,029	0,9658	$y = - 0,0129x+1,3971$
	55	77,158	30,535	0,037	0,9681	$y = - 0,0165x+1,4848$

Nous constatons que, pour les deux colorants, ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec l'ensemble des résultats. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales,  $Q_{eexp}$ , et calculées,  $Q_{ecal}$  (tableau II. 4 et II. 5). L'évolution du coefficient de détermination confirme également le non validité de ce modèle.

#### II.4.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second ordre, également connu sous le nom de modèle de Blanchard selon son expression [10], a été linéarisé par Ho et McKay [11]. Ce modèle permet de décrire la cinétique d'adsorption en tenant compte à la fois d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et d'une fixation plus lente sur les sites à faible énergie [12]. Autrement dit, il part du principe que la capacité d'adsorption est proportionnelle à la quantité de sites actifs occupés par l'adsorbat [13].

L'expression de Ho et McKay se présente comme suit :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \tag{II.4}$$

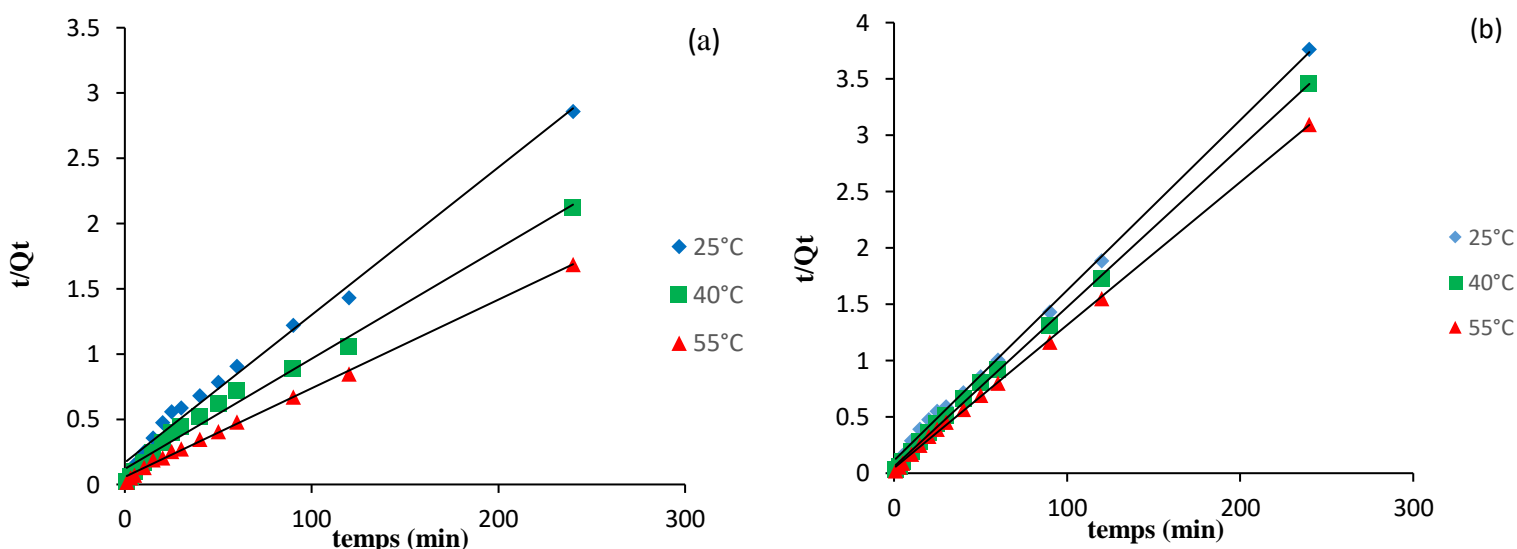
En considérant que :  $Q_t = 0$  à  $t=0$  et par intégration de l'équation **Error! Reference source not found.**, on obtient :

$$t/Q_t = (1/k_2 \times Q_e^2) + t/Q_e \tag{II.5}$$

Où :  $k_2$  est la constante de vitesse de pseudo-second ordre ( $g\ mg^{-1}\ min^{-1}$ ). La vitesse initiale d'adsorption,  $h$ , à  $t \rightarrow 0$  est définie comme :

$$h = k_2 \times Q_e^2 \tag{II.6}$$

$h$ ,  $Q_e$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$ , **Figure II. 9**. Les paramètres cinétiques de VC et BM sont regroupés dans les tableaux **II. 6** et **II. 7**.



**Figure II. 9:** Evolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps à différentes températures pour l'adsorption (a): VC et (b): BM sur B-brut.

**Tableau II. 6:** Paramètres cinétiques de VC selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$R^2$	Equation linéaire
B-brut	25	83,95	88,495	194,242	0,027	0,9879	$y = 0,0113x+0,1681$
	40	113,239	119,047	312,119	0,024	0,9856	$y = 0,0084x+0,1191$
	55	141,902	147,058	569,047	0,028	0,9975	$y = 0,0068x+0,0579$

**Tableau II. 7:** Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre						
	T (°C)	$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$Q_{ecal}$ (mg g <sup>-1</sup> )	$h$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$k_2$ (g mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
B-brut	25	62,964	66,225	178,163	0,044	0,9982	y = 0,0151x+0,1129
	40	68,728	70,422	277,088	0,058	0,999	y = 0,0142x+0,0586
	55	77,158	78,74	352,912	0,059	0,9993	y = 0,0127x+0,0459

Nous remarquons sur les deux tracés ceux du violet cristal et du bleu de méthylène que l'évolution de  $t/Q_t$  en fonction du temps est linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99 et des valeurs théoriques de la quantité adsorbée approchant les valeurs expérimentales. Nous déduisons, ainsi, que l'adsorption du violet cristal et du bleu de méthylène suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il a été appliqué avec succès dans un certain nombre de systèmes adsorbant–violet cristal [14,15] et adsorbant–bleu de méthylène [16,17].

À 55 °C, la vitesse initiale d'adsorption  $h$  est plus élevée pour le violet cristal (569,047 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>) que pour le bleu de méthylène (352,912 mg g<sup>-1</sup> min<sup>-1</sup>), ce qui indique une adsorption plus rapide du violet cristal. De nombreuses études confirment également ce constat [8].

#### II.4.3 Diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion de surface et de pores. La cinétique d'adsorption d'une molécule par un solide passe par plusieurs étapes:

- Transport dans la solution;
- Diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite ;
- Diffusion dans le liquide retenu dans les pores, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;

- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [18] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organique dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

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

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [19] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat ( $Q_t$ ) varie linéairement avec  $t^{1/2}$ , selon l'équation :

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

Où:  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ). 1, l'ordonnée à l'origine, concerne l'épaisseur de la couche limite. En effet, une grande valeur de 1 signifie que la couche limite est épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire de VC et BM sont représentés sur la **Figure II. 8** et dans les tableaux **II. 8** et **II. 9**.

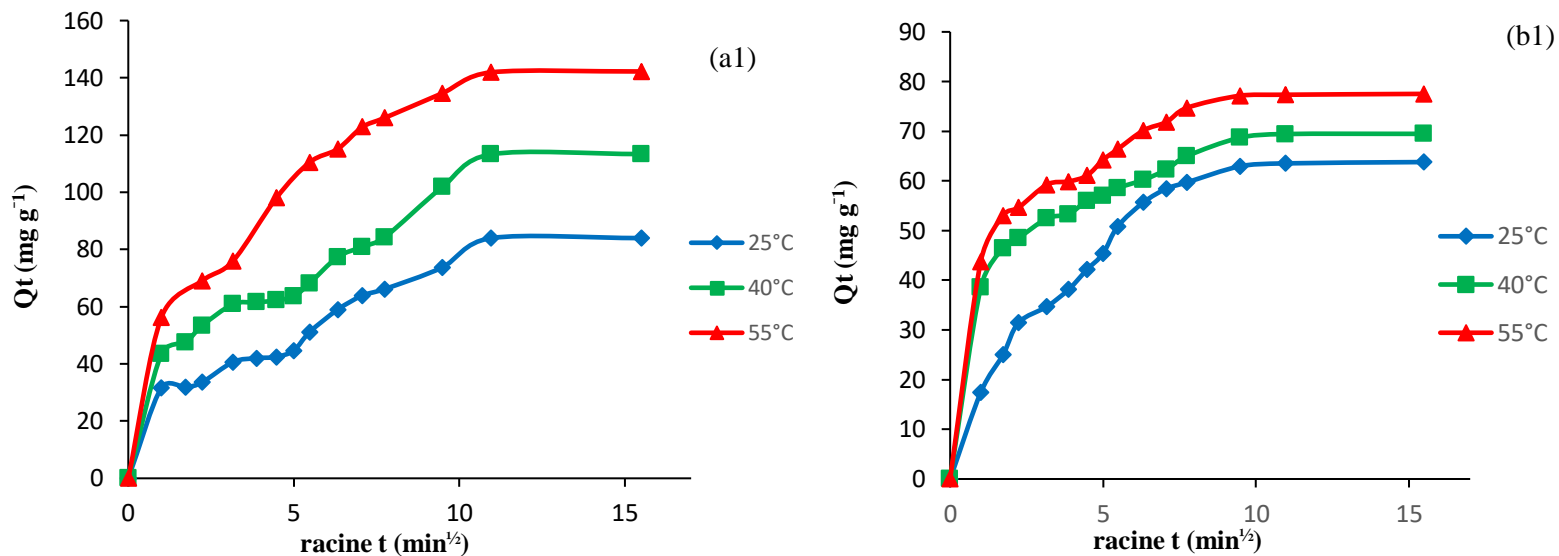


Figure II. 10: Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de t pour l'adsorption de (a1) : VC et (b1) : BM sur bentonite brute.

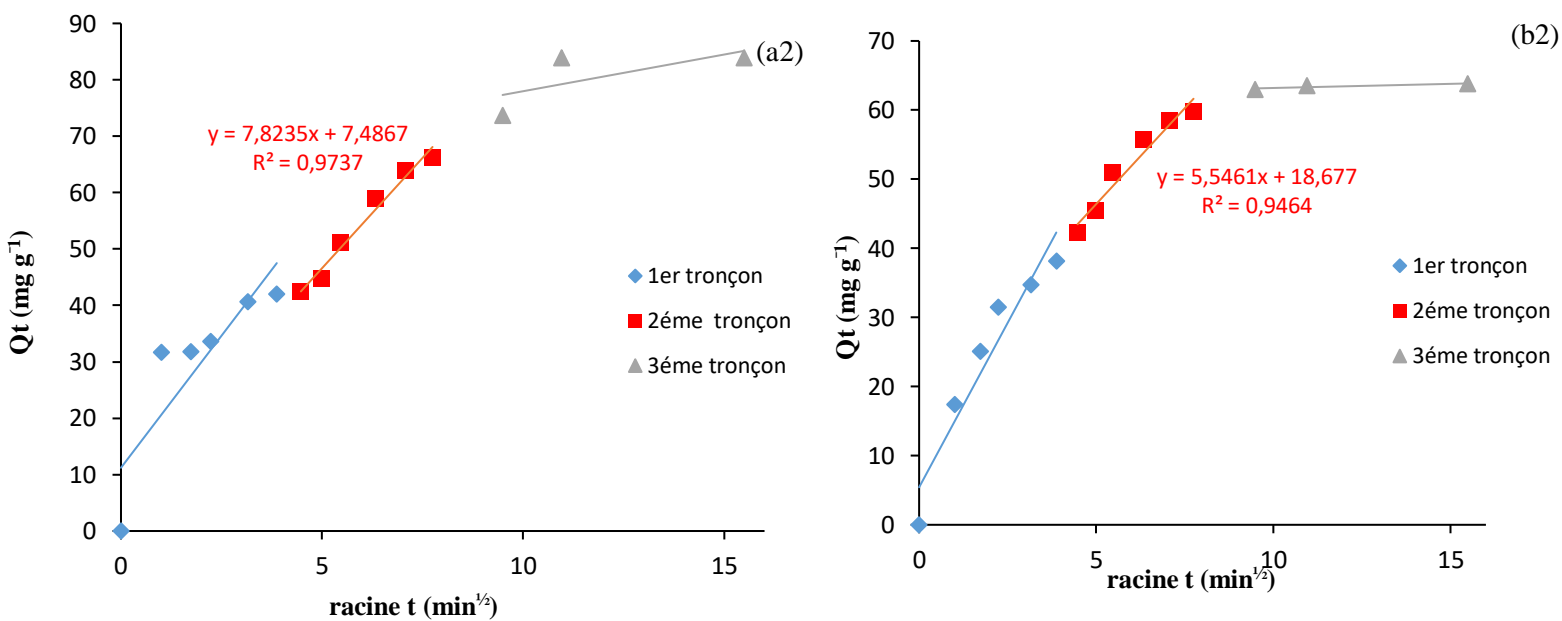


Figure II. 11: Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de t relative à la diffusion intra particulaire de (a2): VC et (b2): BM sur la Bentonite brute.

**Tableau II. 8:** Paramètres cinétiques de VC selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
B-brut	25	83,95	7,49	7,823	0,9737	y = 7,8235x+7,4867
	40	113,239	28,64	7,333	0,9752	y = 7,333x+28,645
	55	141,902	57,39	9,075	0,9612	y = 9,0758x+57,387

**Tableau II. 9:** Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Diffusion intra-particulaire						
Adsorbant	T (°C)	$Q_{eexp}$ (mg g <sup>-1</sup> )	l (mg g <sup>-1</sup> )	$k_{id}$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1/2</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
B-brut	25	62,964	18,68	5,546	0,9464	y = 5,5461x+18,677
	40	68,728	43,70	2,681	0,9869	y = 2,6819x+43,701
	55	77,158	43,92	4,015	0,9845	y = 4,0157x+43,923

Les courbes représentant  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  ne présentent pas de linéarité, mais révèlent au contraire trois segments bien distincts. Le premier est une portion linéaire initiale, suivie d'une phase d'inflexion, qui conduit finalement à un plateau. Cette segmentation suggère l'existence de trois étapes successives dans le processus d'adsorption. La première phase, relativement rapide, est attribuée à l'adsorption des molécules de soluté sur la surface externe de l'adsorbant. Elle correspond à la diffusion à travers la couche limite, durant laquelle l'adsorbat migre de la solution vers la surface du solide. La deuxième phase, caractérisée par

une pente moins marquée, est associée à la diffusion intra-particulaire, considérée comme l'étape limitante du mécanisme global. Enfin, la dernière phase, représentée par un plateau, traduit l'atteinte de l'équilibre d'adsorption : la diffusion intra-particulaire devient négligeable, l'adsorption est quasiment achevée, et la concentration résiduelle en soluté dans la solution devient très faible.

Pour le violet cristal, les coefficients de détermination du second tronçon, représentés dans le tableau **II. 8**, sont globalement  $\geq 0,96$ . Ils confirment bien la diffusion intraparticulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire,  $k_{id}$ , l'ordonnée à l'origine,  $l$ , représentant l'épaisseur de la couche limite. Pour le cas du bleu de méthylène, les valeurs de  $R^2$ , représentées dans le tableau **II. 9** sont  $\geq 0,94$ .

L'épaisseur de la couche limite ( $l$ ) augmente avec la température d'adsorption pour les deux colorants étudiés. Cette augmentation indique une influence croissante de la résistance diffusée à travers la couche limite, suggérant que celle-ci joue un rôle de plus en plus déterminant dans la limitation de la cinétique d'adsorption. Par conséquent, la diffusion intraparticulaire ne peut être considérée comme le seul facteur contrôlant la vitesse d'adsorption. À l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes, tels que les interactions physico-chimiques à la surface de l'adsorbant, pourraient également contribuer au processus global [20].

#### **II.4.4 Modèle d'Elovich**

L'équation d'Elovich est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire une chimisorption. Elle s'exprime comme suit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta \times Q_t) \tag{II.8}$$

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [21] supposent  $\alpha\beta t \gg 1$ . En appliquant les conditions:  $Q_t = 0$ , à  $t = 0$  et  $Q_t = Q_t$  à  $t = t$ , l'équation (II.8) devient :

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

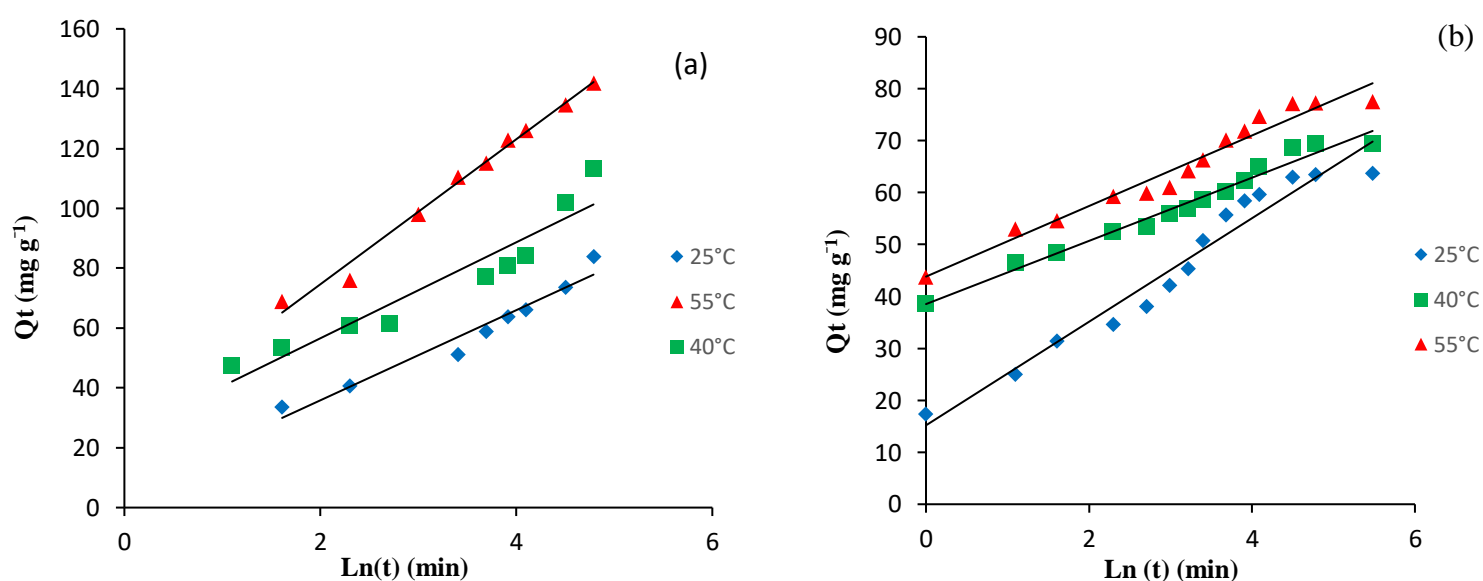
Où :

$Q_t$  : Quantité adsorbée au temps t (mg/g).

$\alpha$  : Vitesse d'adsorption initiale (mg/g min).

$\beta$  : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g/mg) Les coefficients  $\alpha$  et  $\beta$  sont calculés à partir du tracé  $Q_t = f(\ln t)$ .

L'équation d'Elovich est applicable dans le cas d'une chimisorption active sur une surface d'un solide hétérogène [22]. Les tracés de VC et BM sont représentées sur la **Figure II. 12** tandis que les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $R^2$  sont regroupés dans les tableaux **II. 10** et **II. 11**.



**Figure II. 12:** Evolution de  $Q_t$  en fonction de  $\ln(t)$  à différentes température pour l'adsorption de (a) : VC et (b) : BM sur B-brut.

**Tableau II. 10:** Paramètres cinétique de VC selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Modèle d'Elovich				
	T (°C)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
B-brute	25	22,021	0,066	0,9529	y = 15,067x+5,718
	40	73,908	0,062	0,9063	y = 16,042x+24,506
	55	71,274	0,041	0,9882	y = 24,244x+26,144

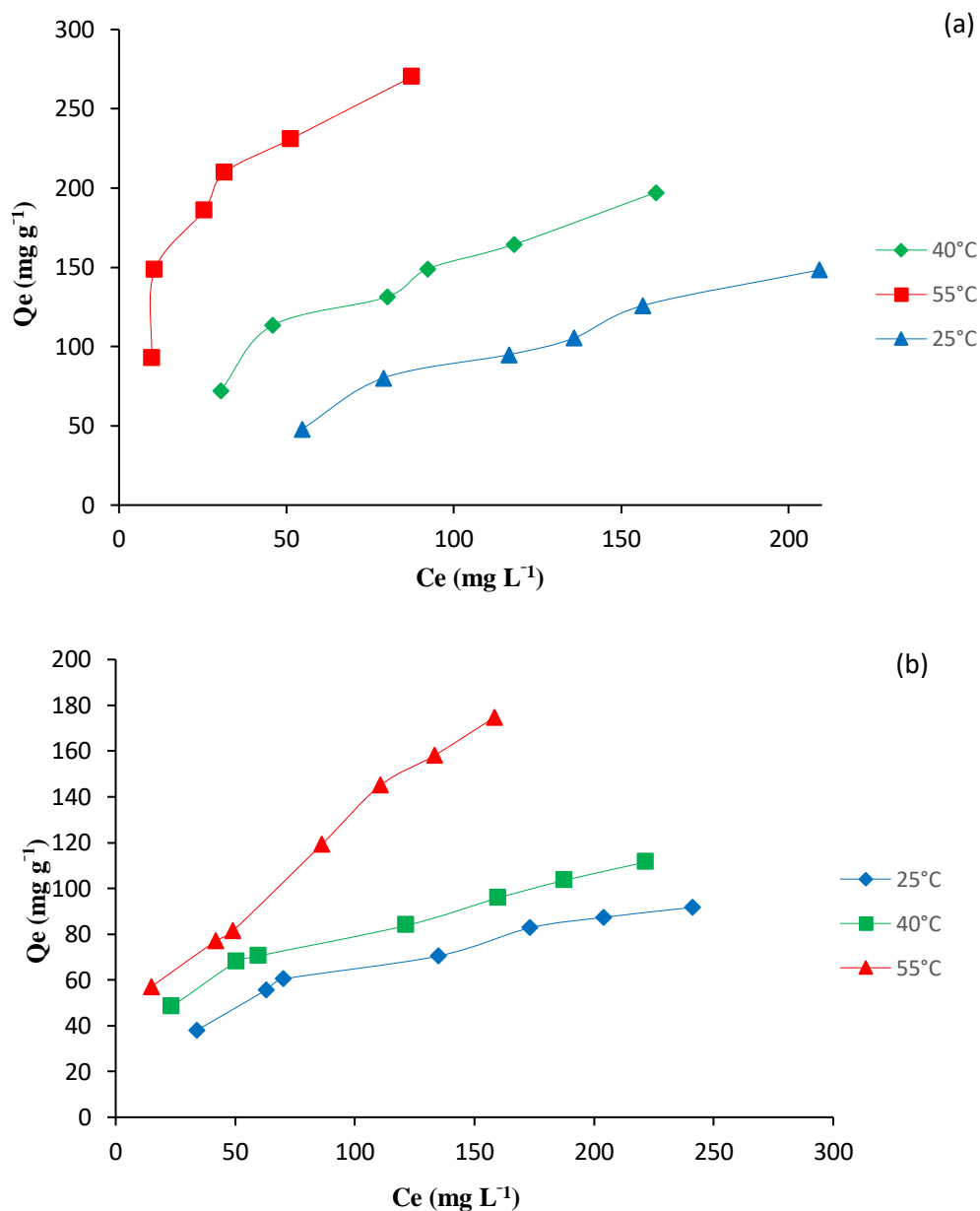
**Tableau II. 11:** Paramètres cinétique de BM selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Modèle d'Elovich				
	T (°C)	$\alpha$ (mg g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	$\beta$ (mg g <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	Equation linéaire
B-brute	25	45,769	0,100	0,9538	y = 9,9686x+15,194
	40	3433,06	0,164	0,9758	y = 6,0826x+38,538
	55	4308,58	0,147	0,9607	y = 6,7927x+43,83

Les résultats obtenus indiquent que le modèle d'Elovich décrit adéquatement la cinétique d'adsorption des deux colorants sur la bentonite brute, comme en témoignent les coefficients de détermination R<sup>2</sup> supérieurs à 0,90. Par ailleurs, une augmentation de la vitesse initiale d'adsorption est observée lorsque la température s'élève de 25 à 55 °C. Cette évolution suggère qu'à des températures plus élevées, la diffusion des colorants au sein de la matrice adsorbante est facilitée, ce qui améliore l'efficacité du processus d'adsorption.

## II.5 ISOTHERMES

Les isothermes d'adsorption de violet cristal et bleu de méthylène, à 25, 40 et 55 °C, par le B-brut, sont représentées sur la **Figure II. 13**, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Qe (mg g<sup>-1</sup>), en fonction de la concentration de soluté restante en solution à l'équilibre, Ce (mg L<sup>-1</sup>). Suite à l'étude cinétique établie précédemment. Un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré pour VC, et de 90 minutes pour BM.



**Figure II. 13:** Isothermes d'adsorption de de (a) : VC et (b) : BM par : B-brut.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [23] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associée à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type L. Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente,

vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

## II.5.1 Description des isothermes

### II.5.1.1 Isotherme de Langmuir

Langmuir, considérant les hypothèses suivantes : une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante [24]:

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

Où :

$Q_e$  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

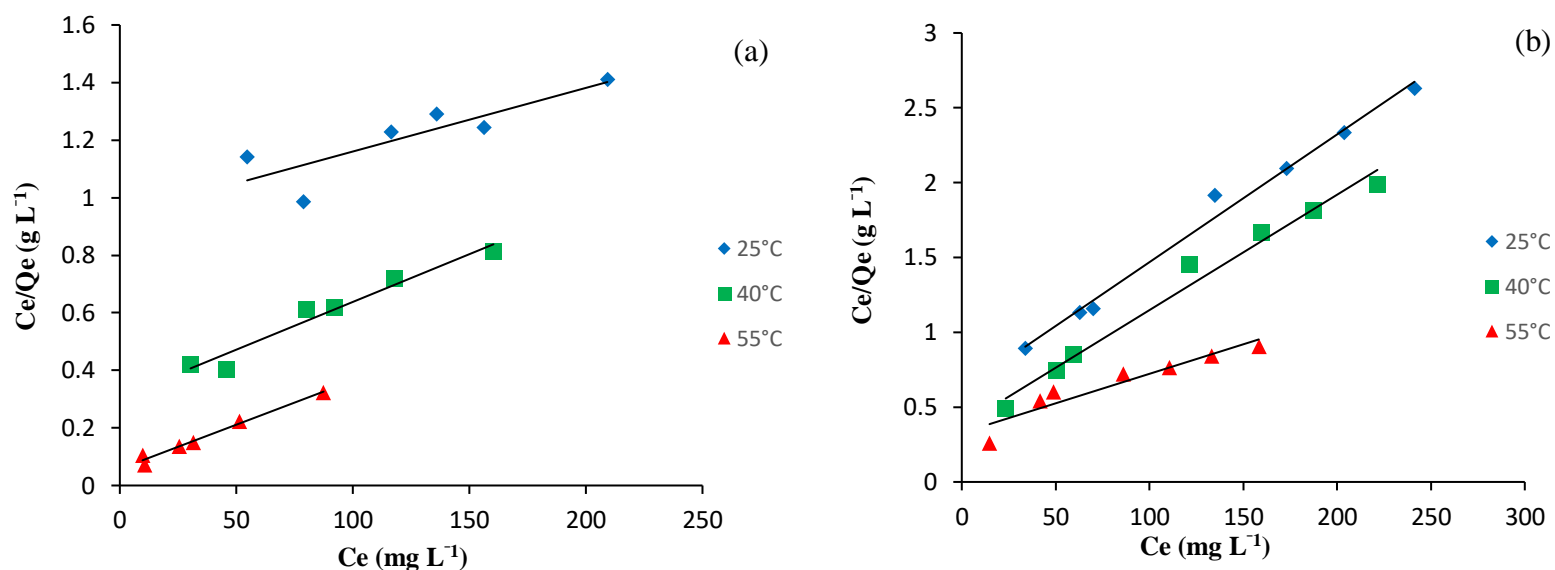
$Q_m$  : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$K_L$  : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales ( $\text{L mg}^{-1}$ ). La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

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

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées  $C_e/Q_e = f(C_e)$  une droite de pente  $1/Q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/Q_m \cdot K_L$ . Les tracés de VC et BM sont représentées sur la **Figure II. 14** et les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux **II. 12** et **II. 13**, respectivement.



**Figure II. 14:** Evolution de  $C_e/Q_e$  en fonction de  $C_e$  pour l'adsorption de (a) : VC et (b) : BM sur B-brut d'après le modèle de Langmuir.

**Tableau II. 12:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au VC.

Adsorbant	T (°C)	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	Erm (%)	R <sup>2</sup>
B-brut	25	454,54	0,002	4,99	0,725
	40	303,03	0,011	4,88	0,956
	55	322,58	0,053	7,96	0,982

**Tableau II. 13:** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au BM.

Adsorbant	T (°C)	$Q_m$ (mg g <sup>-1</sup> )	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	Erm (%)	R <sup>2</sup>
B-brut	25	117,64	0,013	2,54	0,989
	40	125	0,022	5	0,989
	55	256,41	0,011	10,42	0,894

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R<sup>2</sup>, ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne,  $E_{rm}$ , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm} (\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (II.12)$$

Où :

$Q_{exp}$ : Quantité adsorbée expérimentale.

$Q_{cal}$  : Quantité adsorbée calculée.

$N_{exp}$  : Nombre de données expérimentales.

Les valeurs trouvées relatives aux coefficients de détermination et des erreurs montrent que le modèle de Langmuir décrit convenablement les isothermes d'adsorption de VC et celles de BM par la bentonite-brute à l'exception pour le bleu de méthylène à 55 °C.

### II.5.1.2 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption, d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [25] :

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

Où :

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

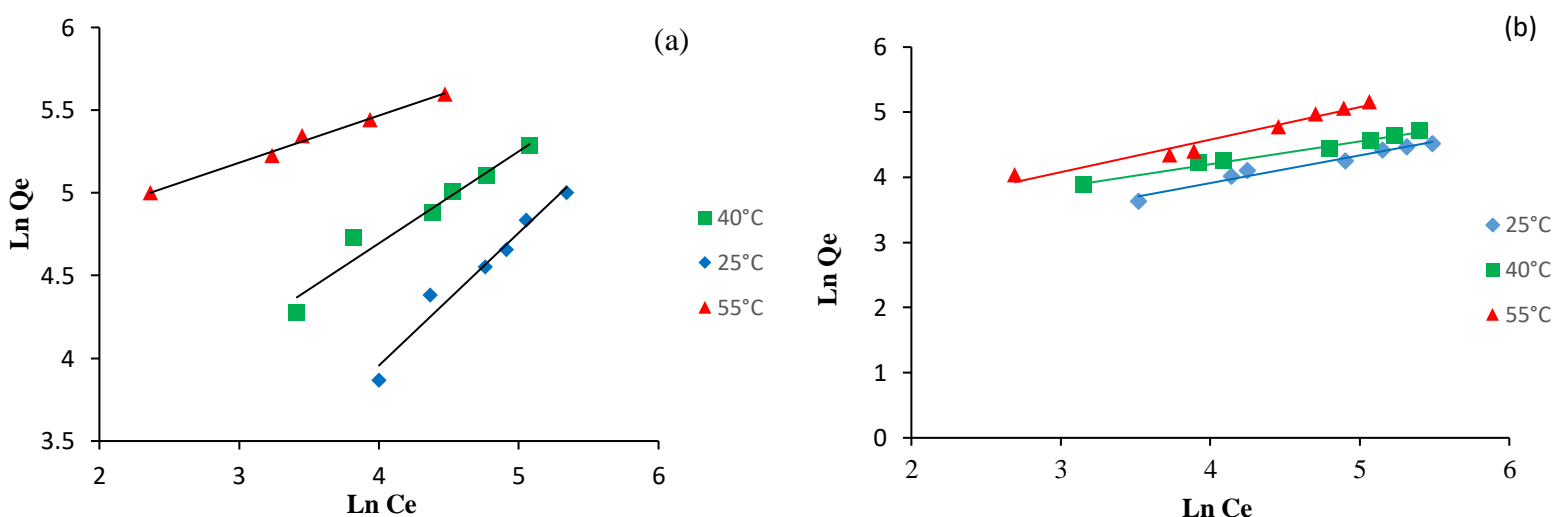
$C_e$ : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

$K_F$ : 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 [26].

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 tracés de VC et BM sont représentées sur la **Figure II. 15** et les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux **II. 14** et **II. 15**, respectivement.



**Figure II. 15:** Evolution de  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour l'adsorption de (a) : VC et (b): BM sur B-brut d'après le modèle de Freundlich.

La **Figure II. 15** (a) montre que le tracé de  $\ln(Q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$  donne une droite avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,95 et des erreurs moyennes relatives assez faibles, ce qui confirme que le modèle de Freundlich décrit adéquatement l'isotherme d'adsorption du violet cristal par le B-brut [27-28].

En ce qui concerne le bleu de méthylène, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  (**Figure II. 15** (b)) conduit à des droites avec un coefficient de détermination  $R^2$  supérieur à 0,95. Les

valeurs de  $R^2$  associé à aux faibles valeurs de l'erreur moyenne montrent une bonne adéquation du modèle. Ce modèle a été appliqué avec succès par d'autres chercheurs [29-30].

**Tableau II. 14:** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au VC.

Adsorbant	T (°C)	$K_F$	$n$	$Erm$ (%)	$R^2$
B-brut	25	2,11	1,246	5,46	0,963
	40	11,831	1,798	4,96	0,955
	55	75,686	3,506	1,39	0,991

**Tableau II. 15** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au BM.

Adsorbant	T (°C)	$K_F$	$n$	$Erm$ (%)	$R^2$
B-brut	25	9,135	2,352	4,04	0,971
	40	16,441	2,853	2,73	0,986
	55	13,207	2,002	7,25	0,957

Les résultats de l'étude d'adsorption du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) sur la bentonite brute (B-brute), à température constante, montrent que le modèle de Freundlich fournit un meilleur ajustement aux données expérimentales que le modèle de Langmuir.

Pour le violet cristal, le coefficient  $n$ , qui reflète l'intensité de l'adsorption, varie en fonction de la température. Cette variation peut être attribuée à l'hétérogénéité énergétique des sites actifs, probablement répartis de manière non uniforme à l'intérieur de la matrice bentonitique. En revanche, pour le bleu de méthylène, le coefficient  $n$  reste pratiquement constant quelle que soit la température, ce qui suggère une hétérogénéité relativement stable des sites d'adsorption en surface. Par ailleurs, les valeurs du paramètre  $K_F$  permettent de différencier les deux colorants. Une capacité d'adsorption plus élevée est observée pour le violet cristal à 55 °C, cette capacité diminuant avec la baisse de la température. Ces résultats confirment la sensibilité du processus d'adsorption à la nature de l'adsorbat et aux conditions thermodynamiques.

### II.5.1.3 Isotherme de Temkin

L'isotherme de Temkin est utilisée dans plusieurs processus d'adsorption. Ce modèle tient compte des interactions entre adsorbant et adsorbé [31]. Il suggère que la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec l'occupation des sites de l'adsorbant. Cette décroissance est due à l'interaction adsorbant-adsorbé. Contrairement au modèle de Langmuir (qui suppose une surface homogène), le modèle de Temkin tient compte des interactions moléculaires et de l'hétérogénéité énergétique de la surface.

L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

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

La linéarisation de l'équation (II.14) permet de vérifier la validité du modèle. La forme linéaire est obtenue par passage en échelle logarithmique :

$$Q_e = \frac{RT}{B_t} \ln(C_e) - \frac{RT}{B_t} \ln(K_t) \quad (\text{II.15})$$

$K_t$  et  $B_t$  représentent les paramètres de ce modèle. Avec :

$Q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

$C_e$ : Concentration à l'équilibre ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

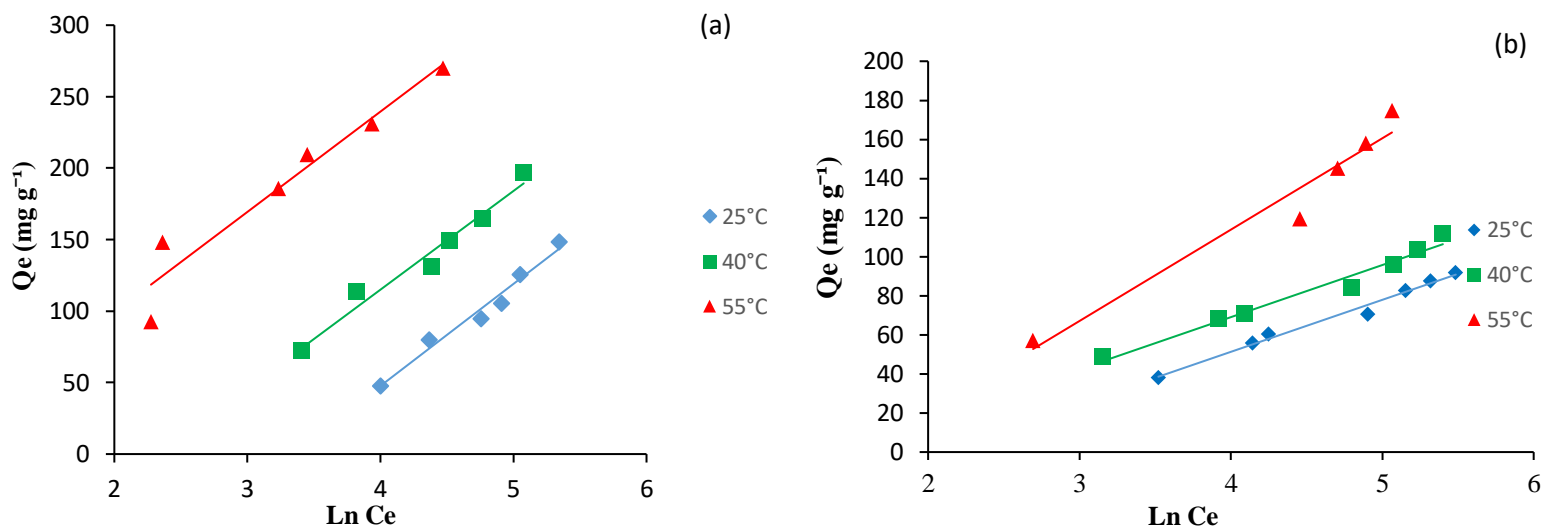
$B_t$ : La constante de Temkin ( $\text{J mol}^{-1}$ ), qui est reliée à la chaleur d'adsorption moyenne par mole d'adsorbant à la surface.

$K_t$ : La constante d'adsorption de Temkin ( $\text{L mg}^{-1}$ ).

$R$  : Constante de gaz universel ( $8,314 \text{ K J mol}^{-1}$ ).

$T$  : La température absolue (K).

Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption sont représentés sur la **Figure II. 16** et les paramètres de linéarisation de Temkin figurent dans les tableaux **II.16** et **II. 17**, respectivement.



**Figure II. 16:** Evolution de  $Q_e$  en fonction de  $\ln(C_e)$  pour l'adsorption de (a) : VC et (b): BM sur B-brut d'après le modèle de Temkin.

**Tableau II. 16:** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin relatifs au VC.

Adsorbant	T (K)	$b_t$	$B$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	$E_{rm}$ (%)	$R^2$
B-brute	298	34,72	71,35	28,00	4,67	0,972
	313	37,69	69,04	10,33	4,63	0,968
	328	38,86	70,17	1,80	8,43	0,932

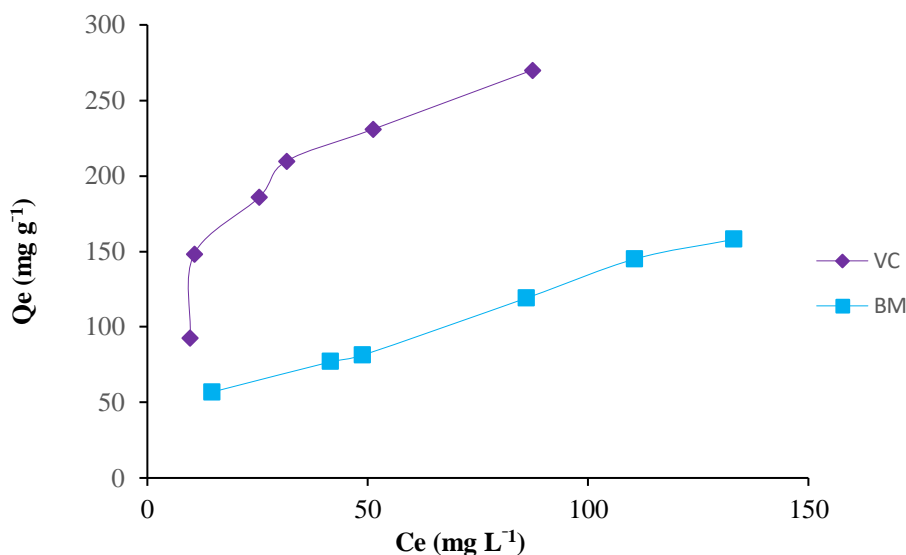
**Tableau II. 17:** Paramètres de linéarisation du modèle de Temkin relatifs au BM.

Adsorbant	T (K)	$b_t$	$B$ (J mol <sup>-1</sup> )	$K_T$ (L mg <sup>-1</sup> )	$E_{rm}$ (%)	$R^2$
B-brute	298	93,16	26,65	7,93	2,38	0,985
	313	97,63	26,59	4,09	3,21	0,973
	328	58,33	46,74	4,78	5,99	0,952

Les valeurs du coefficient de détermination sont supérieures à 0,95. En parallèle, celles des erreurs sont faibles. On déduit que le modèle de Temkin décrit bien l'adsorption des deux colorants par la bentonite. Les valeurs de la constante d'adsorption de Temkin sont inférieures à  $1 \text{ kJ mol}^{-1}$  [32] ce qui indique une faible interaction entre l'adsorbant et la molécule du colorant. Cette observation est faite lorsqu'il s'agit d'une physisorption [33]. D'après ce modèle, il y aurait des interactions entre les molécules adsorbées.

## II.6 AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de violet cristal et bleu de méthylène adsorbée par B-brut, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. L'affinité relative aux deux colorants est représentée sur la **Figure II. 17**.



**Figure II. 17:** Affinité d'adsorption de VC et BM par B-brut, à 55 °C, à pH= 8.

Il a été observé que la bentonite brute présente une affinité d'adsorption plus élevée pour le violet cristal que pour le bleu de méthylène. Une tendance similaire a été rapportée par Rani et Chaudhary lors de l'adsorption de ces deux colorants à l'aide d'un bioadsorbant à base de zeste de citron [8]. Cette différence d'affinité peut être attribuée aux propriétés de solubilité des colorants. En effet, le bleu de méthylène possède une solubilité environ dix fois supérieure à celle du violet cristal, ce qui lui confère une plus grande affinité avec le milieu aqueux et, par

conséquent, une capacité d'adsorption moindre sur le solide. Cette forte affinité avec l'eau réduit son interaction avec la surface de l'adsorbant.

## II.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les paramètres thermodynamiques, mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$ , de l'enthalpie,  $\Delta H^\circ$ , et de l'entropie,  $\Delta S^\circ$ , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [34,35] qui peut être soit exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ ) ou endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). La mesure de la chaleur  $\Delta H$  est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

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

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

Où :

$K_d$ : Coefficient de distribution.

$\Delta H^\circ$  : Enthalpie standard (Joule mole<sup>-1</sup>).

$\Delta S^\circ$ : Entropie standard (Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

$T$  : Température absolue (K).

$R$  : Constante des gaz parfaits (8,314 Joule mole<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>).

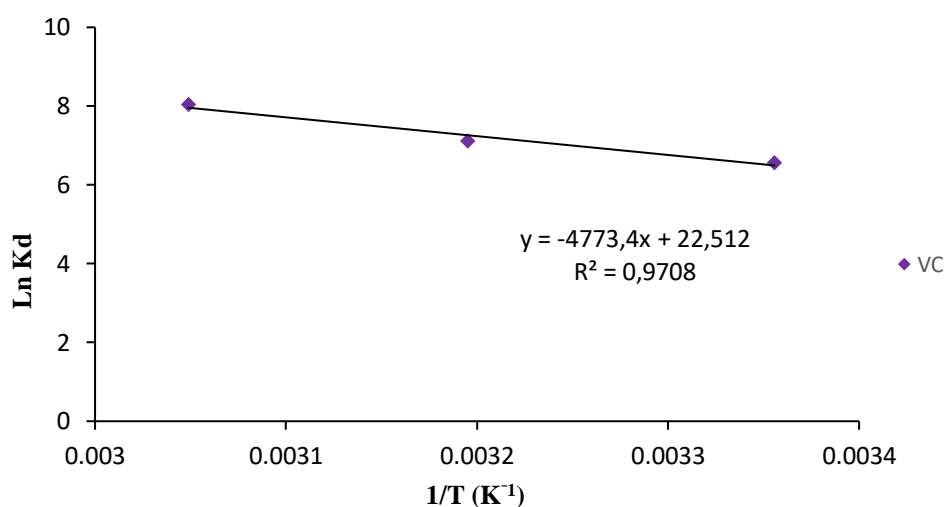
Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée, à l'équilibre, et la concentration dans la solution, soit:

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

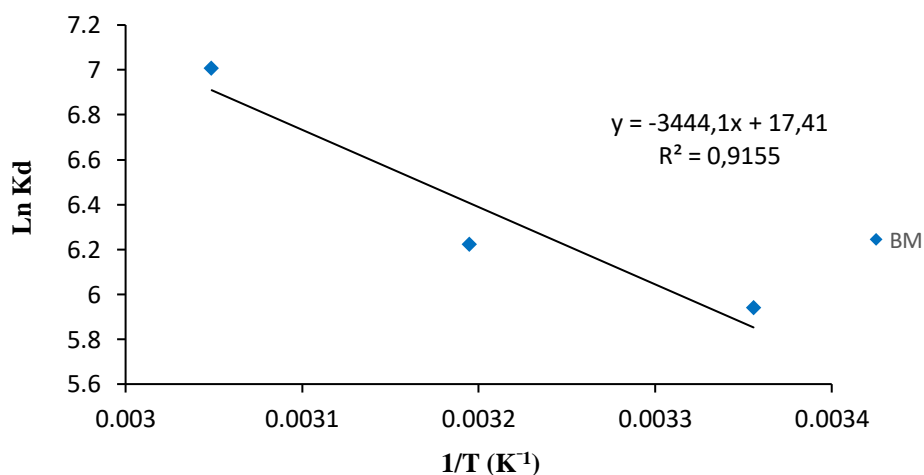
Le tracé linéaire est obtenu en portant  $\ln K_d$  en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard,  $\Delta H^\circ$ , et l'entropie standard,  $\Delta S^\circ$ , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement. L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs,  $\Delta G^\circ$  :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \tag{II.18}$$

Les tracés de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$ , relatifs au violet cristal et bleu de méthylène, sont représentés sur les figures II. 18 et II. 19, respectivement.



**Figure II. 18:** Evolution de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$



**Figure II. 19:** Evolution de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $1/T$ .

A partir des tracés des figures **II. 18** et **II. 19**, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans les tableaux **II. 18** et **II. 19**.

**Tableau II. 18:** Grandeurs thermodynamiques relatives au violet cristal.

Adsorbants	$\Delta H^\circ$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mole <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>B-brut</b>	39,68	0,187	-16,08	-18,89	-21,70

**Tableau II. 19:** Grandeurs thermodynamiques relatives au bleu de méthylène.

Adsorbants	$\Delta H^\circ$ (kJ mole <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (kJ mole <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^\circ$ (KJ mole <sup>-1</sup> )		
			25 °C	40 °C	55 °C
<b>B-brut</b>	28,63	0,144	-14,50	-16,67	-18,84

L'adsorption du violet cristal se révèle plus endothermique que celle du bleu de méthylène, comme l'indiquent les valeurs positives de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Cela signifie que le processus nécessite un apport énergétique plus important, ce qui pourrait refléter l'existence d'interactions plus fortes ou plus structurées entre le violet cristal et la surface de l'adsorbant.

Par ailleurs, les valeurs de l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ) sont systématiquement plus négatives pour le violet cristal que pour le bleu de méthylène, quelle que soit la température, ce qui indique une plus grande spontanéité du processus d'adsorption. La diminution de  $\Delta G^\circ$  (en valeur absolue) avec l'augmentation de la température suggère que l'adsorption devient thermodynamiquement plus favorable à haute température.

Enfin, les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) observées pour le violet cristal traduisent un degré de désordre plus élevé à l'interface solide/solution comparativement au bleu de méthylène. Ce phénomène peut résulter d'interactions plus complexes entre le colorant et l'adsorbant, ou d'un réarrangement significatif des molécules d'eau et/ou des groupes fonctionnels à la surface. Ces résultats sont cohérents avec ceux rapportés par Loulidi et al.

[36] concernant l'adsorption du violet cristal sur un résidu de déchet agricole, ainsi que par Sellak et al. [37] pour le bleu de méthylène.

**II.8 DESORPTION ET REGENERATION**

**II.8.1 Conditions opératoires**

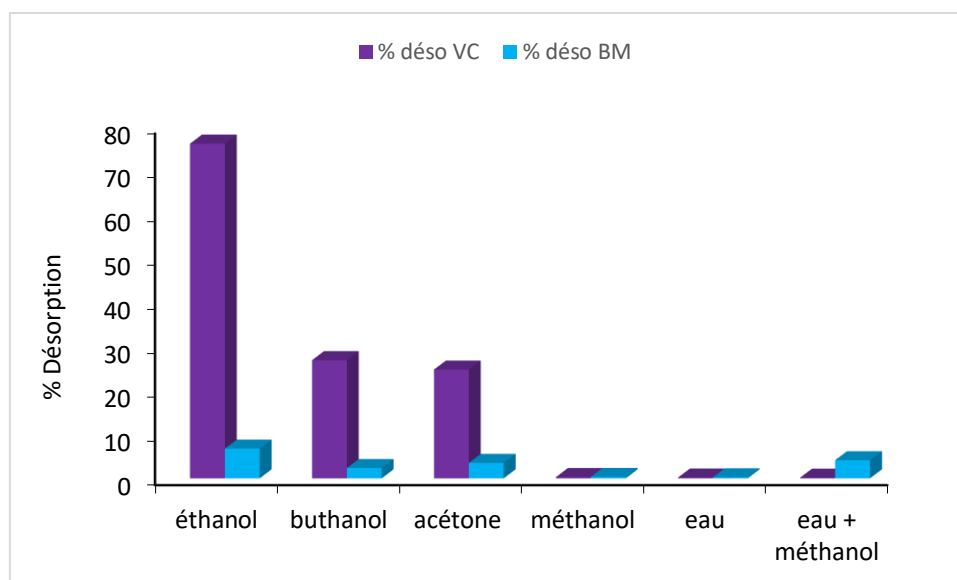
**Tableau II. 20:** Conditions opératoires lors de la désorption et régénération.

<b>1/Désorption (Violet cristal)</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g.L <sup>-1</sup> )	Solvants	pH de solution	Température (°C)
120	350	<b>Eau distillée</b> <b>Acétone</b> <b>Butanol</b> <b>Ethanol</b> <b>Méthanol</b> <b>Méthanol + eau distillée</b>	8	55
<b>2/Désorption (Bleu de méthylène)</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g.L <sup>-1</sup> )	Solvants	pH de solution	Température (°C)
90	313,45	<b>Eau distillée</b> <b>Acétone</b> <b>Butanol</b> <b>Ethanol</b> <b>Méthanol</b> <b>Méthanol + eau distillée</b>	8	55
<b>3/ Régénération (B-brut) (violet cristal)</b>				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (g.L <sup>-1</sup> )	Solvants	pH de solution	Température (°C)
120	350	<b>Ethanol</b>	8	55

### II.8.2 Désorption de violet cristal et bleu de méthylène par différents solvants

La facilité de désorption et de régénération constitue un aspect important pour l'application pratique de n'importe quel adsorbant. Les valeurs trouvées donnent une idée sur le type d'interaction adsorbat-adsorbant et de la possibilité de réutilisation du matériau [38].

Dans la présente étude, l'évaluation de la faisabilité de six éluants ont été utilisés pour éliminer le VC et le BM. Pour chaque expérience d'adsorption réalisée en utilisant un bain thermostaté à 55 °C, 30 mg de B-brut ont été mélangés avec 30 ml de solution de violet cristal, à pH= 8, et à la concentration de 350 mg/L et agité pendant 2 heures,. Après agitation, séparation et séchage, le matériau contenant le violet cristal est mis en contact avec chacun des éluants. Après agitation, on dose la quantité de VC libérée dans la solution, par spectrophotométrie visible la même procédure a été répétée pour le bleu de méthylène à 313,45 mg L<sup>-1</sup> pendant une heure et demie. Les résultats sont représentés sur la **Figure II. 20**.



**Figure II. 20:** Pourcentage de désorption de violet cristal et de bleu de méthylène à partir de B-brut via différents éluants, à 55 °C.

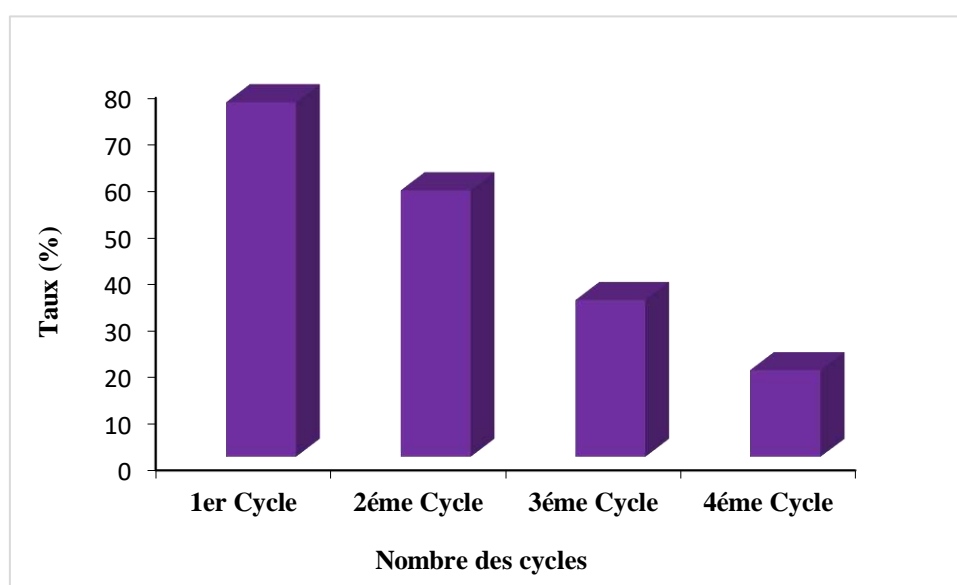
L'éthanol s'est révélé être le solvant le plus efficace pour la désorption du violet cristal, avec un taux de récupération atteignant 76 %. En revanche, la désorption du bleu de méthylène reste très faible, quel que soit le solvant utilisé, le maximum observé étant également obtenu avec l'éthanol, mais ne dépassant pas 10 %.

L'acétone et le butanol présentent également une certaine efficacité dans la désorption du violet cristal, avec des taux variant entre 25 % et 27 %. Toutefois, pour le bleu de méthylène, les pourcentages de désorption demeurent très faibles, indépendamment du solvant. L'eau, le méthanol pur, ainsi que le mélange eau/méthanol se sont révélés inefficaces pour la désorption des deux colorants.

Des travaux antérieurs ont montré que la récupération du violet cristal à partir de mâchefers pouvait être améliorée à l'aide de l'acide éthanoïque [39]. Par ailleurs, un mélange équimolaire d'acide chlorhydrique et de butanol a été identifié comme étant plus performant pour la désorption du bleu de méthylène [40].

### II.8.3 Régénération par l'éthanol

L'étude de la régénération a consisté à l'évaluation de quatre cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le meilleur éluant qui est l'éthanol. Les résultats relatifs au violet cristal sont représentés sur la **Figure II. 21**.



**Figure II. 21:** Régénération de B-brut par l'éthanol vis-à-vis de violet cristal, à 55°C.

L'évaluation de la réutilisabilité du matériau adsorbant a été réalisée sur quatre cycles d'adsorption-désorption pour le VC. Lors du premier cycle, le taux de désorption est très élevé (76 %), indiquant une excellente capacité du matériau à libérer le colorant. Cependant, dès le

deuxième cycle, cette efficacité baisse à environ 57 %, puis chute à 34 % au troisième cycle et atteint 19 % au quatrième. Cette baisse drastique s'explique par deux phénomènes distincts: à chaque cycle d'adsorption/désorption, une quantité de matériau est perdue, tandis que l'éthanol occupait en permanence des sites d'adsorption, à chaque désorption.

**II.8.4 COMPARAISON AVEC D'AUTRES ADSORBANTS**

Le tableau ci-dessous regroupe les quantités adsorbées de violet cristal par différents adsorbants.

**Tableau II. 21:** Quantité d'adsorption maximale de violet cristal et bleu de méthylène adsorbée B-brut, par différents adsorbants.

Adsorbats	Adsorbants	Q <sub>ads</sub> (mg g <sup>-1</sup> )	pH	Référence
VC	Nanocomposites magnétiques à base de bois de citronnier	35,3	9	[41]
	Coques d'amande comme résidu agricole	12,2	6	[36]
	La chitine brute dérivée des carapaces de crevettes	4,830	10	[42]
	Hydrogels à base de zéolithe et de gomme de tamarin	123,6	8	[43]
	Bentonite brute	270,07	8	Cette étude
BM	Charbon actif catalytique	38,52	11	[44]
	zéolithe naturelle imprégnée d'oxyde de graphène	119	6	[45]
	Cendre de déchets modifiée au magnésium (Mg@FA)	14,34	7	[46]
	Téguments de graines de Cucumeropsismannii	89,41	6,67	[47]
	Bentonite brute	174,67	8	Cette étude

Les résultats montrent que la bentonite brute présente une excellente capacité d'adsorption vis-à-vis du Violet Cristal et le Bleu de Méthylène, car très supérieure à celles mentionnées dans le tableau **II. 21**.

**II.9 CONCLUSION**

Dans ce chapitre, l'étude a porté sur la récupération du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) à l'aide d'une bentonite brute comme adsorbant. Le dosage des colorants a

été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible, aux longueurs d'onde caractéristiques de 592 nm pour le VC et de 666 nm pour le BM. Les conditions expérimentales optimales déterminées sont les suivantes: une concentration solide/solution de 1 g/L, un pH de solution égal à 8.

L'adsorption du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) sur la bentonite brute se produit rapidement durant les dix premières minutes, avant de se stabiliser progressivement pour atteindre un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes pour le VC et 90 minutes pour le BM. Afin d'analyser la cinétique et les mécanismes gouvernant le processus d'adsorption, quatre modèles cinétiques ont été appliqués : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, la diffusion intra-particulaire, ainsi que le modèle d'Elovich. Les résultats expérimentaux montrent que la cinétique d'adsorption du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) s'ajuste de manière optimale au modèle du pseudo-second ordre, ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption est principalement contrôlé par des interactions spécifiques entre l'adsorbant (bentonite) et les molécules adsorbées. Par ailleurs, l'ajustement satisfaisant des données au modèle d'Elovich confirme la complexité du processus d'adsorption, notamment en ce qui concerne la nature hétérogène de la surface de l'adsorbant. Les faibles valeurs du paramètre  $\beta$  obtenues dans ce modèle indiquent une désorption difficile des molécules de VC et de BM, traduisant une forte affinité entre les colorants et la surface de la bentonite.

Les isothermes expérimentales mettent en évidence, pour les deux colorants, une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain. Elles sont de type L d'après la classification de Giles et al. L'ajustement des données expérimentales a été réalisé à travers les équations de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les données expérimentales ont été bien décrites par ceux de Freundlich et Temkin.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. Boylu, Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite, *Appl. Clay Sc.* 52 (2011) 104–108.
- [2] M. Abdelbaky, A. M. Abdelghany, A. H. Oraby, E. M. Abdelrazek, M. M. Rashad, Efficacious elimination of crystal violet pollutant via photo-Fenton process based on Gd(2-x) La(x)Zr2O7 nanoparticles, *Sci. Rep.* 2023, (13), 7723.
- [3] H. Li, V. L. Budarin, J. H. Clark, M. North, X. Wu, Rapid and efficient adsorption of methylene blue dye from aqueous solution by hierarchically porous, activated starbons®: mechanism and porosity dependence, *J. Hazard. Mater.* 2022, (436), 129174.
- [4] A. Massrouf, S. J. Peighambaroust, M. Foroughi, R. Foroutan, B. Ramavandi, Crystal violet removal by sodium alginate-g-polyacrylamide/hydroxyapatite/Cu-Fe LDH nanocomposite, *Environ. Technol. Innov.* 2025, (38), 104149.
- [5] A. EsmailiNasrabadi, Z. Bonyadi, Adsorption of crystal violet on polystyrene microplastics in aqueous solution: optimization, modeling, and assessment of isotherms and kinetics, *Appl. Water Sci.* 2025, (15), 67.
- [6] 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* 2003, (29), 147–156.
- [7] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [8] S. Rani, S. Chaudhary, Adsorption of methylene blue and crystal violet dye from wastewater using Citrus limetta peel as an adsorbent, *Mater. Today: Proc.* 2022, (60), 336–344.
- [9] S. Lagergren, Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe, *Kungl. Sven. Vetenskapsakad. Handl.* 1898, (24), 1–39.
- [10] G. Blanchard, M. Maunaye, G. Martin, Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* 1984, (18), 1501–1507.
- [11] Y. S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 1999, (34), 451–465.
- [12] E. Koller, Aide-mémoire génie chimique, 3<sup>e</sup> éd., Dunod, Paris, 2009.
- [13] G. Rivard, Cinétique d'adsorption des contaminants de l'eau blanche sur les fines,

- Mémoire de maîtrise, Université du Québec, 2011.
- [14] A. Boukhemkhem, B. Aissa-Ouaissi-Sekkouti, J. Bedia, C. Belver, C. B. Molina, Adsorption of crystal violet on kaolinite clay: kinetic and equilibrium study using non-linear models, *Clay Miner.* 2022, (57), 41–50.
- [15] Q. Z. Zhai, Studies of adsorption of crystal violet from aqueous solution by nano mesocellular foam silica: process equilibrium, kinetic, isotherm, and thermodynamic studies, *Water Sci. Technol.* 2020, (81), 2092–2108.
- [16] N. F. Alharby, R. S. Almutairi, N. A. Mohamed, Adsorption behavior of methylene blue dye by novel crosslinked O-CM-Chitosan hydrogel in aqueous solution: kinetics, isotherm and thermodynamics, *Polymers* 2021, (13), 3659.
- [17] N. Yuan, H. Cai, T. Liu, Q. Huang, X. Zhang, Adsorptive removal of methylene blue from aqueous solution using coal fly ash-derived mesoporous silica material, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2029, (37), 333–348.
- [18] B. H. Hameed, M. I. El-Khaiary, Batch removal of malachite green from aqueous solutions by adsorption on oil palm trunk fibre: equilibrium isotherms and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 2008, (154), 237–244.
- [19] W. J. Weber Jr., J. C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div.* 1963, (89), 31–59.
- [20] C. A. Başar, Applicability of the various adsorption models of three dyes adsorption onto activated carbon prepared waste apricot, *J. Hazard. Mater.* 2006, (135), 232–241.
- [21] K. G. Bhattacharyya, S. S. Gupta, Adsorption of Fe (III) from water by natural and acid activated clays: studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions, *Adsorption* 2006, (12), 185–204.
- [22] A. Rodriguez, J. Garcia, G. Ovejero, M. Mestanza, Removal of dyes from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 2009, (172), 1311–1320.
- [23] C. H. Giles, T. H. Macewan, 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.* 1960, (60), 3973–3993.
- [24] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 1918, (40), 1361–1403.
- [25] H. M. F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 1906, (57), 385–

- 471.
- [26] W. J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc. Sprliege, 1996.
- [27] T. U. Rehman, S. Bibi, M. Khan, I. Ali, L. A. Shah, A. Khan, M. Ateeq, Fabrication of stable superabsorbent hydrogels for successful removal of crystal violet from wastewater, *RSC Adv.* 2019, (9), 40051–40061.
- [28] M. S. Imran, T. Javed, I. Areej, M. N. Haider, Sequestration of crystal violet dye from wastewater using low-cost coconut husk as a potential adsorbent, *Water Sci. Technol.* 2022, (85), 2295–2317.
- [29] V. O. Shikuku, T. Mishra, Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms, *Appl. Water Sci.* 2021, (11), 103.
- [30] E. C. Ezinma, N. Salahuddeen, S. A. Abubakar, I. John, N. Ahmad, Isotherm study of methylene blue (Mb) adsorption on activated carbon synthesized from wheat straw biomass, *FUOYE J. Eng. Technol.* 2024, (9), 669–676.
- [31] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *J. Hazard. Mater.* 2007, (147), 381–394.
- [32] S. El Bourachdi, F. El Ouadrhiri, Fatima Moussaoui, Ebraheem A. Saleh, A. El Amri, Raed H. Althomali, A. F. Kassem, M. Mostafa Moharam, A.R. Ayub, K. Husain, I. Hassan, A. Lahkimi Enhancing Graphene Oxide Production and Its Efficacy in Adsorbing Crystal Violet: An In-Depth Study of Thermodynamics, Kinetics, and DFT Analysis, *Int. J. Chem. Eng.* (2024), 1–24.
- [33] A. S. Omer, G. A. El Naeem, A.I. Abd-Elhamid, O.O.M. Farahat, A. A. El-Bardan, H. M.A. Soliman, A.A. Nayl, Adsorption of crystal violet and methylene blue dyes using a cellulose-based adsorbent from sugarcane bagasse: characterization, kinetic and isotherm studies, *JMR&T*, (2022), (19), 324–3254.
- [34] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite, *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003, (71), 751–759.
- [35] G. Crini, H. N. Peindy, F. Gimbert, C. Robert, Removal of CI Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent:

- Kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 2007, (53), 97–110.
- [36] I. Loulidi, F. Boukhelifi, M. Ouchabi, A. Amar, M. Jabri, A. Kali, F. Aziz, Adsorption of crystal violet onto an agricultural waste residue: kinetics, isotherm, thermodynamics, and mechanism of adsorption, *Sci. World J.* 2020, (1), 5873521.
- [37] S. Sellak, J. Bensalah, H. Ouaddari, Z. Safi, A. Berisha, K. Draoui, M. Harcharras, Adsorption of methylene blue dye and analysis of two clays: a study of kinetics, thermodynamics, and modeling with DFT, MD, and MC simulations, *ACS Omega* 2024, (9), 15175–15190.
- [38] G. McKay, G. Ramprasad, P. Mowli, Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials, *Water Res.* 1978, (21), 375–377.
- [39] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, S. T. Ramesh, T. S. A. Singh, Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column, *J. Urban Environ. Eng.* 2012, (6), 18–29.
- [40] E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Niazi, M. Kousha, M. Naushad, A. Bhatnagar, Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling, *J. Clean Prod.* 152 (2017) 443-453.
- [41] R. Foroutan, S. J. Peighambaroust, S. H. Peighambaroust, M. Pateiro, J. M. Lorenzo, Adsorption of crystal violet dye using activated carbon of lemon wood and activated carbon/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanocomposite from aqueous solutions: a kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Molecules* 2021, (26), 2241.
- [42] M. Sadoq, H. Atlas, S. Imame, A. Kali, A. Amar, I. Loulidi, F. Boukhelifi, Elimination of crystal violet from aqueous solution by adsorption on naturel polysaccharide: kinetic, isotherm, thermodynamic studies and mechanism analysis, *Arab. J. Chem.* 2024, (17), 105453.
- [43] I. Rani, S. G. Warkar, A. Kumar, Removal of cationic crystal violet dye using zeolite-embedded carboxymethyl tamarind kernel gum (CMTKG) based hydrogel adsorbents, *ChemistrySelect* 2023, (8), e202301434.
- [44] A. Fathi, E. Asgari, H. Danafar, H. Salehabadi, M. M. Fazli, A comprehensive study on methylene blue removal via polymer and protein nanoparticle adsorbents, *Sci. Rep.* 2024, (14), 29434.
- [45] G. Tubon-Usca, C. Centeno, S. Pomasqui, A. Beneduci, F. A. Arias, Enhanced adsorption of methylene blue in wastewater using natural zeolite impregnated with

- graphene oxide, *Appl. Sci.* 2025, (15), 2076–3417.
- [46] J. Zhou, M. Li, Y. Tao, L. Zha, Study on the adsorption characteristics of methylene blue by magnesium-modified fly ash, *Molecules* 2025, (30), 992.
- [47] K. M. Kifuani, A. K. K. Mayeko, P. N. Vesituluta, B. I. Lopaka, G. E. Bakambo, B. M. Mavinga, J. M. Lunguya, Adsorption d'un colorant basique, bleu de méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis manni* Naudin, *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 2018, (12), 558–575.

### Conclusion générale

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressées à la récupération de deux colorants cationiques, le violet cristal et le bleu de méthylène, à partir de solutions aqueuses en mode monosoluté, à l'aide d'une argile brute. Le violet cristal appartient à la famille des colorants triphénylméthanes, tandis que le bleu de méthylène est généralement classé parmi les colorants thiaziniques. L'adsorbant utilisé est une argile de type 2:1, spécifiquement une bentonite, issue d'un gisement localisé dans la wilaya de Mostaganem.

L'adsorption du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) s'effectue très rapidement au cours des dix premières minutes, avant de se stabiliser progressivement jusqu'à l'atteinte de l'équilibre. Celui-ci est atteint après 120 minutes pour le VC et 90 minutes pour le BM. Afin d'analyser la cinétique et les mécanismes impliqués dans ce processus, quatre modèles cinétiques ont été appliqués : le pseudo-premier ordre, le pseudo-second ordre, la diffusion intra-particulaire et le modèle d'Elovich. Les données expérimentales s'ajustent le mieux au modèle du pseudo-second ordre, suggérant que l'adsorption est principalement contrôlée par des interactions spécifiques entre l'adsorbant (la bentonite) et les molécules adsorbées. Par ailleurs, l'ajustement satisfaisant des données au modèle d'Elovich appuie également cette hypothèse. Les faibles valeurs du paramètre  $\beta$  obtenues indiquent une désorption difficile des molécules de VC et de BM, traduisant une forte affinité entre ces dernières et la surface de l'argile.

Selon la classification de Giles et al., les isothermes d'adsorption obtenues pour le violet cristal (VC) et le bleu de méthylène (BM) sont de type L. Ce type d'isotherme se caractérise par une pente décroissante à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, traduisant une diminution progressive du nombre de sites actifs disponibles sur la surface de l'adsorbant, en raison du recouvrement accru de celle-ci. Ce comportement suggère l'absence d'interactions significatives entre les molécules adsorbées. La modélisation des isothermes d'adsorption de VC et BM sur la bentonite brute indique que les modèles de Freundlich et de Temkin offrent les meilleurs ajustements aux données expérimentales. Les faibles valeurs de l'énergie d'adsorption calculées confirment la prédominance de forces d'interaction faibles entre l'adsorbant et les colorants, ce qui est caractéristique d'un mécanisme de physisorption.

## CONCLUSION GENERALE

---

L'analyse des paramètres thermodynamiques a montré que l'adsorption du violet cristal (VC) et du bleu de méthylène (BM) sur la bentonite brute est un processus endothermique, comme l'indiquent les valeurs positives de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ > 0$ ). L'augmentation de la température favorise ainsi l'adsorption, probablement en activant les sites disponibles sur la surface de l'adsorbant. Par ailleurs, les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide/solution, ce qui reflète une plus grande mobilité des molécules adsorbées et une organisation moins contrainte lors de leur fixation. Ces résultats confirment que l'adsorption se déroule de manière spontanée et structurée, tout en étant thermodynamiquement favorable à haute température.

L'étude de la désorption a révélé que l'éthanol constitue le meilleur éluant pour les deux colorants testés. Toutefois, le taux de désorption du bleu de méthylène demeure relativement faible, suggérant une interaction plus forte ou une fixation partielle irréversible sur la surface de l'adsorbant. La régénération de la bentonite vis-à-vis du violet cristal, réalisée à 55 °C à l'aide de l'éthanol, a été évaluée sur quatre cycles successifs d'adsorption-désorption. Les résultats montrent une diminution progressive de la capacité d'adsorption du matériau au fil des cycles. Bien que la bentonite puisse être réutilisée, son efficacité chute significativement dès le deuxième cycle. Cette perte de performance peut être attribuée, d'une part, à la perte partielle de matériau lors des manipulations successives, et d'autre part, à l'occupation irréversible de certains sites actifs par les molécules d'éthanol ou par des résidus des colorants.