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

N° d'ordre : M2...../GP/2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des Procédés
Spécialité: Génie Chimique

Thème

Adsorption de colorants cationique et anionique par une bentonite

Présenté par :

- 1- HAIDRA Hadj Ahmed Lazreug ;
- 2- REZIG Bilal.

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

Président:	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice:	MAHREZ Nouria	Maitre de Conférences "A"	Université de Mostaganem
Encadrante:	MAROUF Kheira	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Encadrante:	BELARBI Ilhem	Maitre de Conférences "B"	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024 / 2025

Résumé

Dans ce travail, une argile de type 2:1, la bentonite, a été utilisée comme adsorbant pour l'élimination de deux colorants organiques : le Rouge Congo (RC), un colorant anionique, et la Rhodamine B (RhB), un colorant cationique. L'étude a été menée en évaluant l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment le pH, la masse de bentonite, la concentration initiale des colorants et la température. Le suivi cinétique a révélé que l'équilibre d'adsorption est atteint après deux heures, quel que soit le colorant, et que les données expérimentales s'ajustent adéquatement au modèle cinétique du pseudo-second ordre. Par ailleurs, l'analyse du mécanisme d'adsorption, à travers le modèle de diffusion intraparticulaire, indique que le processus est contrôlé à la fois par la diffusion externe et interne. L'étude des isothermes d'adsorption, en utilisant les modèles de Langmuir et de Freundlich, a montré que le modèle de Freundlich décrit le mieux le comportement d'adsorption des deux colorants, suggérant une adsorption sur des surfaces hétérogènes. L'évaluation des paramètres thermodynamiques a permis de conclure que le processus est spontané, endothermique et accompagné d'une augmentation du désordre au sein du système. Enfin, la comparaison des capacités d'adsorption a mis en évidence une affinité plus marquée de la bentonite pour le Rouge Congo par rapport à la Rhodamine B.

Mots clé : Colorant anionique, Colorant cationique, Bentonite brute, Adsorption, Etude cinétique, Etude thermodynamique.

ملخص

في هذا العمل، تم استخدام طين من نوع 2:1، وهو البنتونيت، كمادة ماصة لإزالة صبغتين عضويتين: صبغة الكونغو الحمراء ، وهي صبغة كاتيونية. وقد تم إجراء الدراسة من خلال تقييم تأثير (RhB) B ، وهي صبغة أنيونية، والرودامين (RC) ، وكتلة البنتونيت، والتركيز الابتدائي للملوثات، (pH) مجموعة من العوامل التجريبية، بما في ذلك الرقم الهيدروجيني ودرجة الحرارة. أظهر تتبع السلوك الحركي أن التوازن في عملية الامتزاز يتحقق بعد ساعتين من بدء التجربة، بغض النظر عن نوع الصبغة، وأن البيانات التجريبية تتوافق بشكل جيد مع نموذج الحركة من الرتبة الثانية الكاذبة. من ناحية أخرى، أظهرت دراسة آلية الامتزاز من خلال نموذج الانتشار داخل الجزيئات أن العملية محكومة بآليات الانتشار الداخلي والخارجي على حد سواء. كما بين تحليل متساويات الامتزاز، باستخدام نموذجي لانغموير وفرويندلش، أن نموذج فرويندلش هو الأنسب لوصف سلوك امتزاز الصبغتين، مما يشير إلى حدوث الامتزاز على أسطح غير متجانسة. أما تقييم المعاملات الترموديناميكية، فقد أتاح الاستنتاج بأن عملية الامتزاز تلقائية، ماصة للحرارة، ومصحوبة بزيادة في عشوائية النظام. وأخيراً، أظهرت مقارنة قدرات الامتزاز أن للبنتونيت ميلاً أعلى تجاه صبغة الكونغو الحمراء مقارنةً بالرودامين B.

Summary

In this study, a 2:1 type clay, namely raw bentonite, was employed as an adsorbent for the removal of two organic dyes: Congo Red (CR), an anionic dye, and Rhodamine B (RhB), a cationic dye. The investigation was carried out by assessing the influence of various experimental parameters, including pH, bentonite dosage, initial dye concentration, and temperature. Kinetic analysis revealed that adsorption equilibrium was reached within two hours for both dyes, and the experimental data fitted well with the pseudo-second-order kinetic model. Furthermore, the analysis of the adsorption mechanism, based on the intraparticle diffusion model, indicated that the process is governed by both external and internal diffusion. The study of adsorption isotherms, using the Langmuir and Freundlich models, demonstrated that the Freundlich model provided a better fit to the experimental data for both dyes, suggesting adsorption on heterogeneous surfaces. Thermodynamic parameter evaluation indicated that the adsorption process is spontaneous, endothermic, and accompanied by an increase in system disorder. Finally, a comparison of the adsorption capacities revealed a higher affinity of bentonite for Congo Red compared to Rhodamine B.

Key words: Anionic dye, Cationic dye, Crude bentonite, Adsorption, Kinetic study, Thermodynamic study.

Remerciements

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

اللهم صلِّ وسلم وبارك على سيدنا محمد، عدد ما ذكره الذاكرون وغفل عن ذكره الغافلون.

Tout d'abord, nous remercions en premier lieu notre grand Dieu le tout puissant qui nous a éclairé le bon sentier et de nous avoir accordé la puissance, la volonté, le courage et la patience pour terminer ce modeste travail.

*Ce dernier a été réalisé au sein du laboratoire de Structure, **E**laboration et **A**pplications des **M**atériaux **M**oléculaires (S.E.A.2M), dirigé par Mr **BELHAKEM Mustapha**. Nous tenons à le remercier vivement pour son accueil au sein du laboratoire et pour les conditions de travail mises à notre disposition.*

*Nous tenons à adresser nos sincères remerciements à notre directeur de mémoire Mme **MAROUF Kheira**, épouse **KHELIFA**, Professeure à l'université de Mostaganem, d'avoir accepté de nous encadrer et diriger notre mémoire, d'être à l'origine du thème de notre mémoire de fin d'études de master en génie des procédés (génie chimique) et pour son aide sans faille. Nous lui exprimons nos sincères remerciements pour ses précieux conseils, son soutien permanent dans notre travail, son savoir scientifique, nous lui exprimons aussi notre sincère reconnaissance pour ses suggestions et le temps qu'elle a passé à nous informer et corriger notre modeste travail. Ce fut un honneur de travailler sous sa direction.*

*Nous adressons nos sincères remerciements à Mr. **KHELIFA Amine**, Professeur à l'Université de Mostaganem, qui nous fait l'honneur de présider le jury. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et pour les moyens qu'il a mis à notre disposition afin de contribuer à sa réalisation.*

*Nous exprimons également notre gratitude à Mme **MAHREZ Nouria**, Maître de Conférences "A" à l'université de Mostaganem, pour avoir accepté d'examiner notre modeste travail.*

*Nous exprimons notre profonde gratitude à Mme **BELARBI Ilhem**, Maître de conférences de classe "B" à l'Université de Mostaganem, pour son encadrement attentif, son*

*professionnalisme, son suivi rigoureux ainsi que son dévouement constant à la réussite de ce
modeste mémoire. Nous la remercions également pour la qualité de ses conseils et sa
disponibilité sans faille*

Listes des figures

Figure I-1: Structure moléculaire du Rouge Congo.....	-8-
Figure I-2: Structure chimique de la Rhodamine B	-9-
Figure I-3: Représentation schématique de la structure des phyllosilicates.....	-14-
Figure I-4: Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique.....	-15-
Figure I-5: Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1.....	-16-
Figure I-6: Représentation schématique de chlorite.....	-17-
Figure I-7: Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1.....	-17-
Figure II-1: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 7 du Rouge Congo	-29-
Figure II-2: Courbe d'étalonnage de Rouge Congo établie à 495 nm	-30-
Figure II-3: Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du Rouge Congo.....	-31-
Figure II-4: Effet du pH sur la quantité adsorbée de Rouge Congo	-32-
Figure II-5: Cinétique d'adsorption de Rouge Congo par bentonite à 25, 40 et 55°C et pH=7.....	-33-
Figure II-6: Evolution de Log (Qe- Qt) en fonction du temps à 25, 40 et 55°C et pH=7	-34-
Figure II-7: Evolution de t/Qt en fonction du temps à 25, 40 et 55°C et pH=7.....	-36-
Figure II-8: Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de temps à 25, 40 et 55° et pH=7	-37-
Figure II-9: Evolution de Qt en fonction de t ^{1/2} à 25, 40 et 55°C et pH=7	-38-
Figure II-10: Evolution de Qt en fonction de ln t et de la température à pH=7	-40-
Figure II-11: Isotherme d'adsorption de Rouge Congo à 25, 40 et 55°C et pH=7	-41-
Figure II-12: Isotherme d'adsorption de Rouge Congo d'après le modèle de Langmuir	-43-
Figure II-13: Isotherme d'adsorption de Rouge Congo d'après le modèle de Freundlich.....	-45-
Figure II-14: Evolution de Ln K _d en fonction de 1/T de Rouge Congo.....	-47-
Figure II-15: Désorption de Rouge Congo à partir de bentonite via différents éluants, à 55 °C... -50-	
Figure II-16: Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 7 de la Rhodamine B	-51-
Figure II-17: Courbe d'étalonnage de Rhodamine B établie à 555 nm	-52-
Figure II-18: Cinétique d'adsorption de la Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7.....	-52-
Figure II-19: Evolution de Log(Qe-Qt) en fonction du temps pour Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7.....	-53-
Figure II-20: Evolution de t/Qt en fonction du temps pour Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7	-54-
Figure II-21: Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de temps	-55-

Figure II-22: Evolution de Q_t en fonction de racine de temps à 25, 40 et 55°C et pH=7	-56-
Figure II-23: Evolution de Q_t en fonction de $\ln t$ à 25, 40 et 55°C et pH=7	-57-
Figure II-24: Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7	-58-
Figure II-25: Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B d'après le modèle de Langmuir	-59-
Figure II-26: Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B d'après le modèle de Freundlich.....	-60-
Figure II-27: Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ de Rhodamine B.....	-61-
Figure II-28: Désorption de Rhodamine B à partir de bentonite via différents éluants, à 55 °C...	-64-
Figure II-29: Régénération de la bentonite après désorption de la Rhodamine B par l'éthanol....	-65-
Figure II-30: Affinité de Rouge Congo et Rhodamine B vis-à-vis de bentonite, à 55 °C	-66-

Listes des tableaux

Tableau I-1: Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge Congo	-8-
Tableau I-2: Quelques propriétés physico-chimiques de Rhodamine B.....	-9-
Tableau II-1: Composition chimique de la bentonite	-26-
Tableau II-2: Conditions considérées durant l'adsorption de Rouge Congo et Rhodamine B.....	-28-
Tableau II-3: Paramètres de linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre	-34-
Tableau II-4: Paramètres de linéarisation du modèle de pseudo-second ordre	-36-
Tableau II-5: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire.....	-39-
Tableau II-6: Paramètres relatifs à l'adsorption de Rouge Congo selon le modèle d'Elovich	-40-
Tableau II-7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du Rouge Congo.....	-44-
Tableau II-8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du Rouge Congo	-45-
Tableau II-9: Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de Rouge Congo	-47-
Tableau II-10: Capacités d'adsorption de Rouge Congo par différents adsorbants selon bibliographie	-48-
Tableau II-11: Conditions opératoires lors de la désorption du Rouge Congo	-49-
Tableau II-12: Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Rhodamine B	-54-
Tableau II-13: Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de Rhodamine B	-55-
Tableau II-14: Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Rhodamine B	-56-
Tableau II-15: Paramètres relatifs à l'adsorption de Rhodamine B selon le modèle d'Elovich	-57-
Tableau II-16: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir de Rhodamine B	-59-
Tableau II-17: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de Rhodamine B	-60-
Tableau II-18: Grandeurs thermodynamiques correspondant à l'adsorption de Rhodamine B	-61-
Tableau II-19: Capacités d'adsorption de Rhodamine B par différents adsorbants selon bibliographie	-62-
Tableau II-20: Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de Rhodamine B	-63-

Table des matières

Résumé	ii
ملخص	ii
Summary	iii
Remerciements	iv
Listes des figures	vi
Listes des tableaux	viii
INTRODUCTION GENERALE	- 1 -
Chapitre I : Partie théorique	- 4 -
I.1 ADSORPTION	- 4 -
I.1.1 Définition.....	- 4 -
I.1.2 Utilisation de l'adsorption	- 4 -
I.2 COLORANTS	- 5 -
I.2.1 Introduction	- 5 -
I.2.2 Définition.....	- 6 -
I.2.3 Rouge Congo.....	- 6 -
I.2.3 Rhodamine B.....	- 7 -
I.2.3 Utilisations.....	- 8 -
I.3.4 Toxicité	- 9 -
I.3.5 Moyens d'élimination des colorants	- 10 -
I.4 ARGILES	- 12 -
I.4.1 Généralités sur les argiles.....	- 12 -
I.4.2 Minéralogie de l'argile	- 13 -
I.5 BENTONITE	- 16 -
I.5.2 Propriétés de la bentonite	- 17 -
I.5.3 Utilisation de la bentonite	- 17 -
I.6 CONCLUSION	- 18 -

Références	- 20 -
Chapitre II : Adsorption de Rouge Congo et Rhodamine B par une bentonite-	25
-	
II.1 INTRODUCTION	- 25 -
II.2 ADSORPTION DU ROUGE CONGO	- 26 -
II.2.1 Mode opératoire.....	- 26 -
II.2.2 Balayage	- 28 -
II.2.3 Courbe d'étalonnage.....	- 28 -
II.2.4 L'effet de dose	- 29 -
II.2.5 Effet du pH	- 30 -
II.4.1 Description des isothermes	- 40 -
II.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	- 44 -
II.6 COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	- 46 -
II.7 DESORPTION DU ROUGE CONGO	- 47 -
II.7.1 Désorption de Rouge Congo par différents solvants	- 47 -
II.8 ADSORPTION DE LA RHODAMINE B	- 49 -
II.8.1 Balayage.....	- 49 -
II.8.2 Courbe d'étalonnage	- 49 -
II.2.6 Cinétique d'adsorption	- 50 -
Isothermes.....	- 55 -
II.2.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	- 58 -
II.3 DESORPTION ET REGENERATION DE LA RHODAMINE B	- 59 -
II.4 AFFINITE D'ADSORPTION	- 62 -
II.5 CONCLUSION.....	- 62 -
Références	- 64 -
CONCLUSION GENERALE.....	- 67 -

INTRODUCTION GENERALE

L'industrialisation rapide et l'urbanisation croissante ont entraîné une augmentation significative des rejets de contaminants dans les écosystèmes aquatiques, parmi lesquels les colorants occupent une place préoccupante [1]. Initialement d'origine naturelle, les colorants ont été progressivement remplacés par des analogues synthétiques, en raison de leur stabilité chimique, de leur pouvoir colorant élevé et de leur coût de production avantageux. Ces composés sont aujourd'hui largement utilisés dans divers secteurs industriels, tels que le textile, le cuir, le papier, les plastiques, les cosmétiques, la pharmacie et l'imprimerie [1].

L'usage massif de colorants synthétiques conduit à la production d'effluents industriels fortement colorés. Il est estimé qu'environ 10 à 15 % des colorants utilisés sont directement libérés dans les eaux usées, principalement ceux provenant des secteurs du textile et de la teinture [2–4]. Le rejet de ces effluents, souvent insuffisamment traités, constitue une source majeure de pollution hydrique [5]. Au-delà de la simple altération esthétique des masses d'eau, ces effluents ont des conséquences écologiques notables. En limitant la pénétration de la lumière solaire, ils inhibent la photosynthèse des organismes aquatiques, ce qui entraîne une réduction de l'oxygène dissous. Cette perturbation peut provoquer des conditions anoxiques défavorables, voire létales, pour les écosystèmes aquatiques, affectant particulièrement la faune et la flore benthiques [5].

La présence de colorants dans les milieux aquatiques, même à des concentrations extrêmement faibles (inférieures à 1 ppm, voire 0,005 ppm), est facilement détectable visuellement et est considérée comme indésirable en raison de son impact esthétique et écologique [5]. Au-delà de la pollution visuelle, ces composés présentent des risques notables pour la santé humaine et animale. Plusieurs colorants industriels sont associés à des effets toxiques variés, incluant des réactions allergiques, des dermatites, des irritations cutanées, ainsi que des manifestations de toxicité aiguë ou chronique. Sur le plan chimique, la majorité de ces colorants se caractérisent par des structures complexes, notamment la présence de cycles aromatiques et de groupements azoïques ($-N=N-$), qui leur confèrent une stabilité élevée mais également une toxicité potentielle. En conséquence, de nombreux colorants sont classés comme cancérogènes, mutagènes, génotoxiques ou cytotoxiques, soulevant ainsi des préoccupations majeures en matière de santé publique et de biosécurité [1].

Parmi les colorants préoccupants figurent le Rouge Congo (RC) et la Rhodamine B. Le Rouge Congo est un colorant diazoïque anionique, dérivé de la benzidine [2], largement utilisé dans diverses applications industrielles. Toutefois, il est également reconnu comme un contaminant environnemental majeur [4]. Ce composé est connu pour sa toxicité envers un large éventail d'organismes vivants et est suspecté de présenter des propriétés carcinogènes et mutagènes [2]. Bien que le Rouge Congo ne soit pas intrinsèquement toxique dans sa forme native, sa biotransformation métabolique peut conduire à la formation d'amines aromatiques, telles que la benzidine, un composé reconnu pour son potentiel cancérigène [2]. Le Rouge Congo est également identifié comme un agent majeur d'irritation oculaire et cutanée, ainsi que de troubles gastro-intestinaux [4].

De manière analogue, la Rhodamine B (RhB), un colorant basique hydrosoluble appartenant à la classe des xanthènes [3,6], est également considérée comme une substance potentiellement dangereuse [6]. Son ingestion accidentelle à des concentrations élevées peut induire des symptômes d'intoxication aiguë [7]. Par ailleurs, l'accumulation de Rhodamine B dans l'organisme a été associée à des lésions hépatiques et rénales sévères, à des effets cancérigènes potentiels [7], ainsi qu'à une neurotoxicité et une toxicité pour la reproduction [6]. La Rhodamine B se dissocie en cations colorés particulièrement stables et résistants à la biodégradation. Une fois introduits dans les milieux aquatiques, ces composés peuvent engendrer des perturbations écologiques significatives, représentant une menace pour la faune aquatique ainsi que pour les écosystèmes terrestres adjacents [3]. Par ailleurs, des préoccupations subsistent quant aux effets mutagènes et potentiellement carcinogènes de cette substance [3,7].

Face à ces enjeux environnementaux et sanitaires majeurs, il devient impératif de développer et d'appliquer des méthodes de traitement efficaces visant à éliminer ces colorants des effluents avant leur rejet dans le milieu naturel. Parmi les différentes approches disponibles, l'adsorption se distingue comme une technique à la fois performante, simple à mettre en œuvre et économiquement avantageuse. Dans cette perspective, l'identification et la valorisation de matériaux adsorbants efficaces, peu coûteux et abondants, tels que les argiles, constituent une voie de recherche particulièrement prometteuse.

Dans cette optique, notre choix s'est orienté vers une argile de type 2:1, en l'occurrence une bentonite extraite d'un gisement situé à Mostaganem, dans l'ouest de l'Algérie, en vue de l'élimination du Rouge Congo et de la Rhodamine B. Ce mémoire est structuré en deux chapitres principaux. Le premier chapitre présente un cadre théorique portant sur le phénomène d'adsorption, les propriétés des argiles — en particulier celles de la bentonite — ainsi que les caractéristiques des colorants étudiés, à savoir le Rouge Congo et la Rhodamine B. Le second chapitre, à caractère expérimental, est consacré à

l'étude de l'adsorption de ces deux colorants sur la bentonite. Cette investigation est complétée par une analyse cinétique et thermodynamique du processus d'adsorption.

Références bibliographiques

- [1] M. Beydaghdari, F. HooriabadSaboore, A. Babapoor, V.V. Karve, M.Asgari, Recent Advances in MOF-Based Adsorbents for Dye Removal from the Aquatic Environment, *Energies*. 15 (6) (2023).
- [2] A. Afkhami, R. Moosavi, Adsorptive removal of Congo red, a carcinogenic textile dye, from aqueous solutions by maghemite nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 398–403.
- [3] A. Haleem, M. Ullah, S.U. Rehman, A. Shah, M. Farooq, T. Saeed, I. Ullah, H. Li, In-Depth Photocatalytic Degradation Mechanism of the Extensively Used Dyes Malachite Green, Methylene Blue, Congo Red, and Rhodamine B via Covalent Organic Framework-Based Photocatalysts, *Water*. 16 (2024) 1588.
- [4] T.E. Rasilingwani, J.R. Gumbo, V. Masindi, S. Foteinis, Removal of Congo red dye from industrial effluents using metaloxide-clay nano composites: Insight into adsorption and precipitation mechanisms, *Water Resour. Ind.* 31 (2024) 100253.
- [5] M. Toor, B. Jin, S. Dai, V. Vimonses, Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal of Congo-red in wastewater, *JIEC*. (2014).
- [6] G. BharathBalji, P. Senthil Kumar, Sulphuric Acid-Modified Coal Fly Ash for the Removal of Rhodamine B Dye from Water Environment: Isotherm, Kinetics, and Thermodynamic Studies, *Adsorp. Sci. Technol.* 2023 (2023) 15.
- [7] N.T.T. Phuong, T. Nguyen, V.T. Huong, L.H. Tho, D.T. Anh, H.K.Thi Ta, T.H. Huy, K.T.L. Trinh, N.H.T. Tran, Sensors for Detection of the Synthetic Dye Rhodamine In Environmental Monitoring Based on SERS, *micromachines*. 13 (2022) 1840.

Chapitre I : Partie théorique

I.1 ADSORPTION

I.1.1 Définition

L'adsorption est un phénomène de surface se manifestant par l'accumulation d'un composé, appelé adsorbat, à l'interface entre deux phases, typiquement un solide (adsorbant) et un gaz ou un liquide. Ce processus résulte des forces d'attraction déséquilibrées exercées sur les atomes situés à la surface du matériau, perpendiculairement au plan de celle-ci. Ces interactions, prolongeant les forces interatomiques internes du solide, confèrent à la surface son caractère adsorbant. On distingue classiquement deux types d'adsorption : la physisorption, qui repose sur des interactions intermoléculaires faibles de type Van der Waals, et la chimisorption, qui implique la formation de liaisons chimiques spécifiques entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. L'adsorption joue un rôle essentiel dans de nombreux domaines industriels et environnementaux, notamment en catalyse hétérogène, dans la séparation des gaz, la purification de l'air, ainsi que le traitement des eaux usées [1].

I.1.2 Utilisation de l'adsorption

L'adsorption aux interfaces suscite l'intérêt des scientifiques depuis le début du XXe siècle en raison de son importance pratique dans de nombreux domaines technologiques et industriels [2]. En fonction des phases mises en contact, ce phénomène peut être étudié dans divers systèmes, notamment liquide-gaz, liquide-liquide, solide-liquide et solide-gaz [2]. Ces différentes configurations donnent lieu à des applications variées, dont quelques exemples représentatifs sont présentés ci-après.

- **Applications industrielles:** l'adsorption à partir de mélanges liquides est importante de point de vue technologique pour la séparation industrielle et la protection de l'environnement [2].
- **Traitement de l'air et des gaz :** l'adsorption est utilisée pour la séparation en vrac et la purification des gaz. Cela comprend la séparation de divers gaz (par exemple, N_2/O_2) et le séchage de gaz comme le gaz naturel ou l'air. La pré-purification de l'air et le traitement des gaz de combustion pour éliminer les émissions (SO_x , NO_x , mercure) sont également des applications importantes [2].
- **Relation avec la catalyse :** l'adsorption, considérée comme le domaine le plus important de la science des surfaces en relation avec la catalyse, joue un rôle clé en catalyse hétérogène, notamment pour la caractérisation des sites actifs via la chimisorption [2].
- **Traitement de l'eau:** l'adsorption est un processus de séparation efficace pour éliminer une multitude de solutés de l'eau. Elle est utilisée dans le traitement de l'eau potable, notamment pour l'élimination des impuretés organiques, le charbon actif étant l'adsorbant le plus important pour cette application. Elle est également appliquée dans le traitement des eaux usées, où des adsorbants à faible coût comme les argiles naturelles peuvent être utilisés pour l'élimination de métaux lourds ou de colorants [3].

I.2 COLORANTS

I.2.1 Introduction

Depuis le XIXe siècle, les recherches se sont largement orientées vers la synthèse et le développement de diverses familles de colorants artificiels. En 1856, l'industrie des colorants synthétiques prend son essor grâce à William Henry Perkin, qui découvre fortuitement la mauvéine — le premier colorant synthétique — alors qu'il cherchait à élaborer un traitement contre la malaria [4]. Cette découverte marque le point de départ d'une révolution dans le domaine des colorants. Par la suite, le chimiste allemand Johann Peter Griess (1829–1888) introduit la réaction de diazotation des amines aromatiques, une étape fondamentale dans la

synthèse des colorants azoïques. Cette avancée a joué un rôle crucial dans l'émergence de l'industrie moderne des colorants [5].

I.2.2 Définition

Un colorant se définit comme une substance possédant deux propriétés fondamentales : une couleur intrinsèque et la capacité de se fixer de manière durable sur un support. Historiquement, les colorants étaient majoritairement extraits de sources naturelles, telles que les végétaux ou certains organismes animaux [6]. Selon la théorie de Witt (1876), la coloration des molécules organiques résulte de la présence de deux types de groupements fonctionnels : les **chromophores** (du grec *chroma*, couleur, et *phoros*, porteur), responsables de l'absorption dans le domaine du visible, et les **auxochromes**, groupements ionisables qui, bien qu'ils ne génèrent pas directement la couleur, modifient et intensifient celle conférée par les chromophores [7]. Les chromophores se caractérisent par la présence de doubles liaisons conjuguées, favorisant une délocalisation électronique au sein de la molécule. Parmi les principaux groupes chromophores figurent : C=C, C=O, C=S, C=N, N=N, N=O et NO₂ [8–9].

Les auxochromes, pour leur part, sont des groupements ionisables fixés sur le système conjugué d'un chromophore. Ils agissent comme donneurs ou accepteurs d'électrons, modifiant ainsi les propriétés spectrales de la molécule. On distingue des auxochromes acides (–OH, –SO₃H, –COOH), basiques (–NH₂, –N(CH₃)₂) ainsi que des groupements halogénés (–Cl, –Br, –I) [9].

I.2.3 Rouge Congo

I.2.3.1 Définition

En 1884, Paul Bottinger a identifié le Rouge Congo comme le premier colorant direct. Le Rouge Congo (RC) est un colorant azoïque anionique de formule chimique C₃₂H₂₂N₆Na₂O₆S₂ et de masse molaire de 696,68 g mol⁻¹. Découvert en 1884 par Paul Böttiger, il constitue le premier colorant direct identifié [10]. Il s'agit d'un composé diazoïque contenant deux groupes azo (–N=N–), sous forme de sel de sodium de l'acide benzidinediazo-bis-1-naphthylamine-4-sulfonique. Ce colorant est également connu sous diverses appellations

commerciales, notamment CR 4B, C.I. 22120, Cotton Red B, Cotton Red C, Direct Red 28, Cosmos Red, Direct Red Y et Direct Red R [11-14].

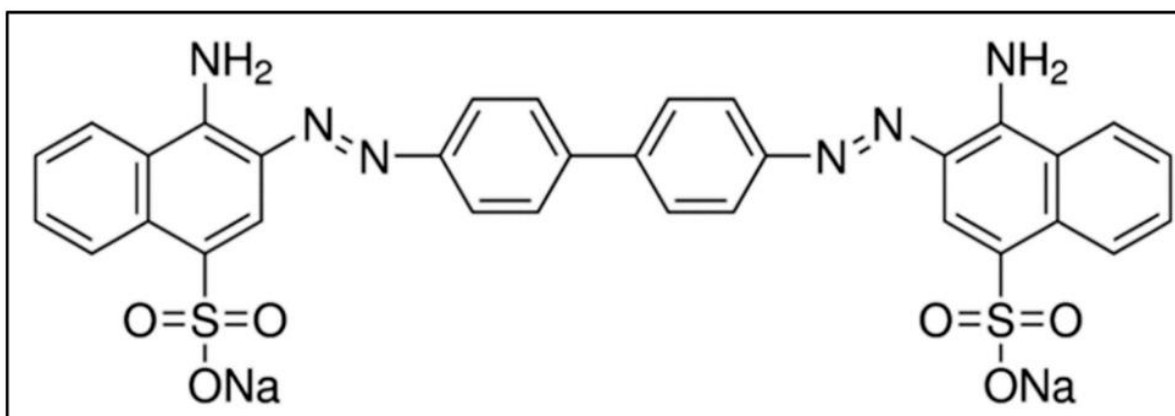


Figure I-1 : Structure moléculaire du Rouge Congo [15].

Tableau I-1 : Quelques propriétés physico-chimiques du Rouge Congo [16].

Propriétés	Rouge Congo
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse moléculaire	$696,663 \pm 0,04$ g/mol
Solubilité	25 g L ⁻¹ dans l'eau à 20 °C, très soluble dans l'alcool
pH	7
λ_{max}	495 nm
Couleur	Forme acide (bleu-violet), zone de virage (3–pH– 5,2), Forme basique (rouge-orange)

I.2.3 Rhodamine B

I.2.2.1 Définition

La Rhodamine B est un colorant synthétique se présentant sous forme de poudre cristalline, généralement verte ou rouge violacé, inodore et de couleur rouge vif. Il s'agit d'une substance fluorescente dont la masse molaire est de 479,02 g mol⁻¹ [17]. La solubilité de la

Rhodamine B dans l'eau est de $\sim 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ [18].

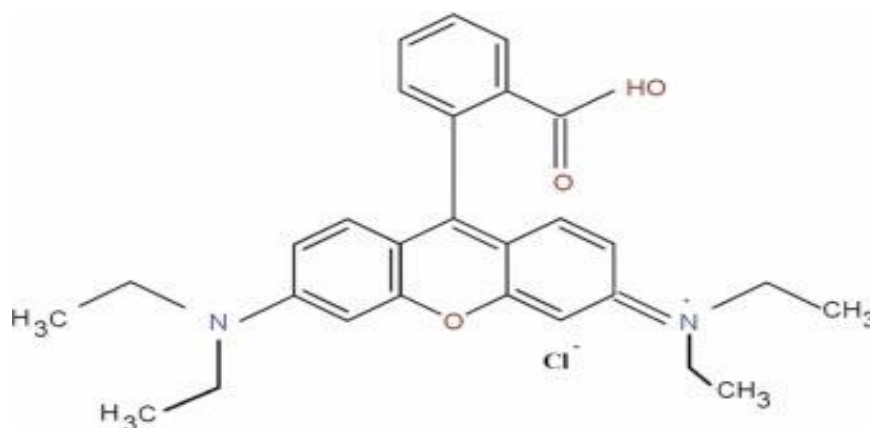


Figure I-2 : Structure chimique de la Rhodamine B [19].

Tableau I-2:Quelques propriétés physico-chimiques de Rhodamine B.

Propriétés	Rhodamine B
Formule chimique	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$
Masse moléculaire	$479,01 \pm 0,028 \text{ g/mol}$
Solubilité	$50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
pH	7
λ_{max}	555 nm
Couleur	Forme acide (incolore à rose pâle), zone de virage (3,-pH- 4,6), Forme basique (rose à rouge vif)

I.2.3 Utilisations

Le développement de l'industrie des colorants est étroitement lié aux progrès réalisés dans le domaine de la chimie organique, en particulier dans la synthèse des colorants artificiels. À l'échelle mondiale, la production annuelle de colorants est estimée à environ **700 000 tonnes** [25], ce qui témoigne de l'importance économique et technologique de ce secteur. Les

principaux domaines d'application des colorants couvrent un large éventail d'industries, notamment les suivantes [4]:

- Textiles: 60 %
- Papiers: 10 %
- Matières plastiques: 10 %
- Cuirs et fourrures: 3 %

Outre ses applications industrielles, le Rouge Congo est principalement utilisé en histopathologie pour la détection des dépôts d'amyloïde, caractéristiques de pathologies telles que la maladie d'Alzheimer, certaines formes d'amylose, ainsi que diverses affections inflammatoires chroniques. Ce colorant présente une affinité particulière pour les structures amyloïdes, qu'il révèle par une biréfringence spécifique en lumière polarisée.

La Rhodamine B, quant à elle, est un colorant fluorescent largement employé dans des domaines variés, notamment en biologie cellulaire et en chimie analytique. Elle sert de sonde moléculaire pour le marquage de structures intracellulaires telles que les membranes plasmiques, les mitochondries ou le cytosquelette. En hydrologie, elle est couramment injectée dans les systèmes aquatiques afin de tracer les écoulements, d'identifier les sources de pollution ou de caractériser les connexions hydrauliques. Par ailleurs, la rhodamine B est également utilisée comme traceur fluorescent en électrophorèse et dans divers protocoles de dosage de protéines ou d'acides nucléiques.

I.3.4 Toxicité

Des propriétés telles que la mutagénicité, la cancérogénicité et la tératogénicité constituent des critères fondamentaux dans l'évaluation de la toxicité potentielle des colorants, en particulier en ce qui concerne leurs effets sur la santé humaine et l'environnement [20]. En raison de leur structure chimique complexe, caractérisée notamment par la présence d'anneaux

aromatiques et de groupements fonctionnels réactifs [21], de nombreux colorants synthétiques présentent une toxicité élevée et une résistance à la biodégradation, ce qui les rend persistants dans les milieux naturels. Le Rouge Congo, colorant azoïque de nature anionique, en est un exemple représentatif : il est reconnu pour sa toxicité aiguë, son caractère potentiellement cancérigène, ainsi que pour sa faible biodégradabilité [22–23].

De manière analogue, la Rhodamine B (RhB) est classée parmi les substances préoccupantes en raison de ses effets cancérigènes et neurotoxiques, ainsi que de sa capacité à induire divers désordres physiopathologiques chez l'être humain. Ces caractéristiques soulignent la nécessité d'un encadrement strict de leur utilisation, ainsi que le développement de stratégies de substitution ou de traitement approprié dans les rejets industriels [24].

I.3.5 Moyens d'élimination des colorants

Il existe plusieurs méthodes d'élimination des colorants dans les effluents, parmi lesquelles on peut citer les traitements par oxydation chimique, les procédés biologiques, ainsi que les procédés d'oxydation avancée. En pratique, on utilise également des traitements physico-chimiques, tels que :

I.3.5.1 Coagulation –floculation

La méthode de coagulation est considérée comme une approche économique et viable pour l'élimination du Rouge Congo des eaux usées, en raison de sa nature très sélective. L'utilisation de coagulants naturels a été étudiée. Des coagulants naturels spécifiques comme la poudre de graines de Surjana (*Moringaoleifera*), la poudre de graines de Maïs (*Zeemays*) et le Chitosane ont été utilisés pour éliminer le colorant Rouge Congo de sa solution aqueuse [26].

I.3.5.2 Réduction Catalytique

La réduction catalytique a l'avantage de cliver les molécules de Rouge Congo au niveau de la liaison azo pendant la réaction, les convertissant en produits moins toxiques et environnementalement bénin [27]. Cela est considéré comme important d'un point de vue industriel et environnemental.

I.3.5.3 Photocatalyse

La photocatalyse hétérogène constitue une méthode prometteuse pour l'élimination des colorants des effluents aqueux, en particulier ceux contenant des composés organiques récalcitrants. Parmi les colorants ciblés, le Rouge Congo a fait l'objet de nombreuses études portant sur sa dégradation photocatalytique. Le dioxyde de titane (TiO_2), notamment sous sa forme anatase, s'est révélé être un photocatalyseur particulièrement efficace en raison de ses propriétés physico-chimiques : large surface spécifique, forte stabilité chimique, non-toxicité et capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène sous irradiation UV. Ces caractéristiques font du TiO_2 un matériau de choix pour le traitement avancé des eaux usées colorées [28]. La photocatalyse a été également utilisée dans la dégradation de la rhodamine B en présence de TiO_2 combinée à une zéolithe comme catalyseur [Alakhras].

I.2.3.1 Adsorption

L'adsorption est reconnue comme une méthode à la fois efficace, fiable et économiquement viable pour l'élimination des colorants synthétiques tels que le Rouge Congo et la Rhodamine B à partir des eaux usées [29–30]. Une large variété d'adsorbants a été étudiée à cette fin, allant de matériaux naturels à des supports modifiés ou synthétiques. Parmi ceux-ci, des argiles de type bentonite, ainsi que des matériaux composites à base de bentonite, ont montré une capacité d'adsorption notable pour le Rouge Congo [31–32].

Par ailleurs, l'évaluation comparative de différents adsorbants a mis en évidence l'efficacité de plusieurs bio adsorbants d'origine végétale, tels que la peau de *Tabebuia rosea* [33], ainsi que des charbons actifs issus de diverses biomasses [34]. Pour la Rhodamine B, des cendres volantes modifiées ont été utilisées avec succès comme adsorbants [35], tandis que des cendres non modifiées ont également montré une certaine efficacité dans l'adsorption du Rouge Congo [36].

I.4 ARGILES

I.4.1 Généralités sur les argiles

Le terme « argile » tire son origine du grec *argilos*, dérivé de *argos* signifiant « blanc », et de sa traduction latine *argilla*. Cette appellation fait référence à la teinte claire de certaines argiles, traditionnellement utilisées dans la fabrication de céramiques [31]. Sur le plan minéralogique, les argiles sont des aluminosilicates hydratés, composés de particules fines dont le diamètre est généralement inférieur à 2 micromètres. Ces particules cristallines s'organisent en agrégats lamellaires, souvent empilés en feuillets, conférant au matériau des propriétés physico-chimiques remarquables, telles que la plasticité, la capacité de gonflement en présence d'eau, ainsi qu'un fort pouvoir adsorbant [32].

Le terme « argile » revêt toutefois des significations variables selon les disciplines. En géologie et en pédologie, il désigne tout minéral à granulométrie fine, généralement inférieur à 2 microns, voire 4 microns selon certaines classifications. En génie civil, la définition repose davantage sur les propriétés plastiques du matériau, indépendamment de la taille des particules. Les céramistes, quant à eux, classent les argiles selon leur comportement thermique, notamment leur réaction à la cuisson [33]. Dans les sols naturels, les particules argileuses élémentaires sont souvent agglomérées par des ciments naturels de nature variée, tels que des oxydes et hydroxydes de fer ou d'aluminium, des feldspaths ou des carbonates. Ces agents de liaison conduisent à la formation d'agrégats de plus grande taille, influençant significativement la structure, la porosité et les propriétés physico-chimiques des sols [34].

Les argiles se forment principalement par des processus d'altération physique et chimique de roches silicatées, résultant de la désagrégation mécanique suivie d'une transformation chimique progressive. Elles sont abondantes dans la nature et se distinguent par leur grande surface spécifique ainsi que par la présence de charges électriques à leur surface, favorisant les interactions ioniques et une capacité d'échange cationique élevée, en particulier dans les espaces interfoliaires. Les cations interfoliaires, ou cations compensateurs, jouent un rôle essentiel dans les propriétés fonctionnelles des argiles, telles que l'hydratation, le gonflement, la plasticité et la thixotropie. Ces caractéristiques leur confèrent une forte hydrophilie, rendant les argiles particulièrement utiles dans de nombreuses applications

industrielles (céramique, cosmétique, génie civil) et environnementales (traitement des eaux, dépollution, adsorption de polluants) [35].

I.4.2 Minéralogie de l'argile

I.4.2.1 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux se caractérisent principalement par une structure en feuillets, ce qui les classe généralement parmi les phyllosilicates. Ces derniers sont des silicates dont les tétraèdres de SiO_4 s'organisent en feuillets bidimensionnels infinis. On les appelle également silicates lamellaires [36]. La structure des phyllosilicates est décrite selon une terminologie spécifique reposant sur quatre niveaux d'organisation, comme illustré à la figure I-4. Les plans correspondent à des arrangements d'atomes, les couches, de nature tétraédrique ou octaédrique, résultent de l'empilement de ces plans. Les feuillets sont constitués d'un ou plusieurs types de couches, et l'agencement de plusieurs feuillets forme la structure cristalline de ces matériaux [37-38].

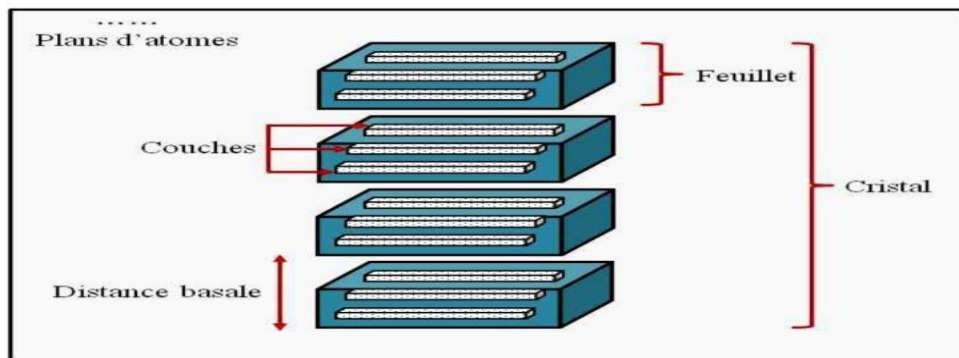


Figure I-3 : Représentation schématique de la structure des phyllosilicates.

- Couche tétraédrique

Un tétraèdre TO_4 est constitué d'un atome central de silicium (Si) entouré de quatre atomes d'oxygène (O), formant une structure pyramidale. Chaque tétraèdre partage un atome d'oxygène avec les tétraèdres voisins, créant ainsi un réseau continu. Les groupements tétraédriques de silice s'organisent en un réseau hexagonal qui se prolonge à l'infini, formant

une feuille de composition générale $\text{Si}(\text{OH})_4$. L'assemblage des tétraèdres par leurs sommets (en partageant un ion O^{2-}) donne naissance à une couche tétraédrique, comme illustré dans la figure I.5. La formule structurale de cette couche peut être représentée par $n[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]$, et son épaisseur est d'environ 3,4 Å [39].

- Couche octaédrique

Une couche octaédrique est constituée d'octaèdres formés par des cations métalliques, tels que Mg^{2+} ou Al^{3+} , entourés de groupements hydroxyles (OH^-). Ces octaèdres s'agencent en une structure plane, appelée couche octaédrique. La liaison avec les couches tétraédriques se fait par l'intermédiaire des atomes d'oxygène partagés. Chaque groupement hydroxyle est commun à trois unités octaédriques, assurant la cohésion de l'ensemble. La formule générale de ces couches est $n[\text{Al}_2(\text{OH})_6]$ ou $n[\text{Mg}_3(\text{OH})_6]$ (voir Figure I-5). L'épaisseur typique d'une couche octaédrique est d'environ 5,05 Å [40].

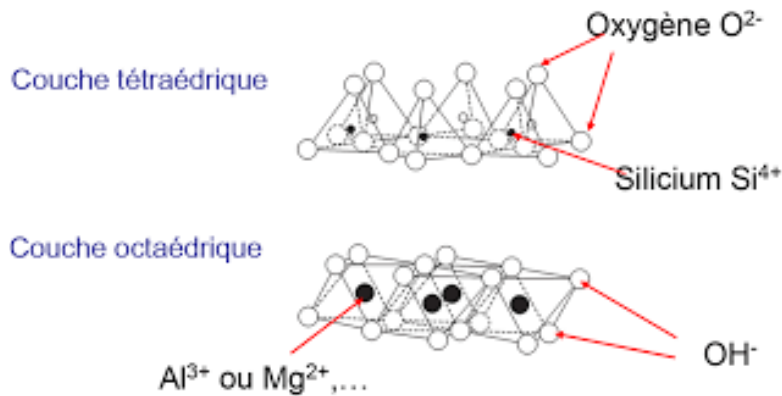


Figure I-4 : Représentation d'une couche tétraédrique et octaédrique.

I.2.3.2 Types des minéraux argileux

En fonction de la structure de leurs feuillets, les minéraux argileux peuvent être classés en quatre grandes familles principales :

- Minéraux de type TO

Le feuillet est composé d'une couche octaédrique (O) et d'une couche tétraédrique (T), formant une structure de type TO, également appelée type 1:1. L'espacement interfoliaire caractéristique de cette classe est d'environ 7 Å (Figure I-6).

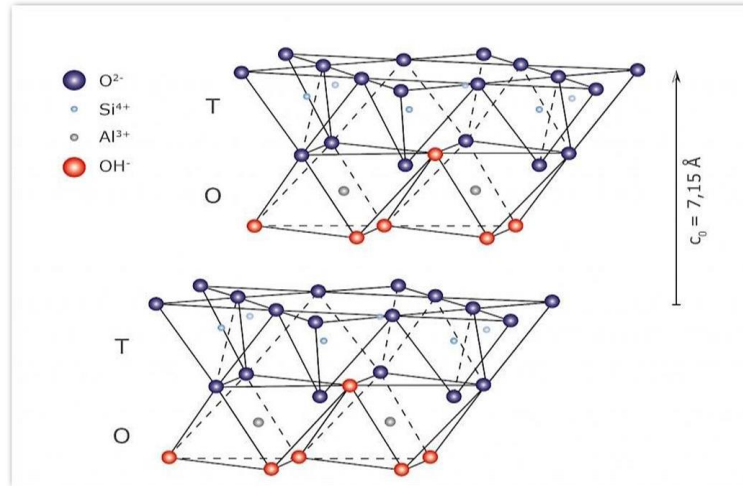


Figure I-5: Représentation de la structure des minéraux argileux de type 1:1.

- Minéraux de type TOTO

Ces minéraux résultent de l'association de deux couches tétraédriques avec deux couches octaédriques, formant une structure de type T/O/T/O ou 2:1:1 (Figure I-8). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire supplémentaire d'octaèdres, généralement constituée d'aluminium et/ou de magnésium. L'espaceur interfoliaire caractéristique de ce type de structure est d'environ 14 Å. Ce groupe de minéraux comprend notamment les chlorites [41].

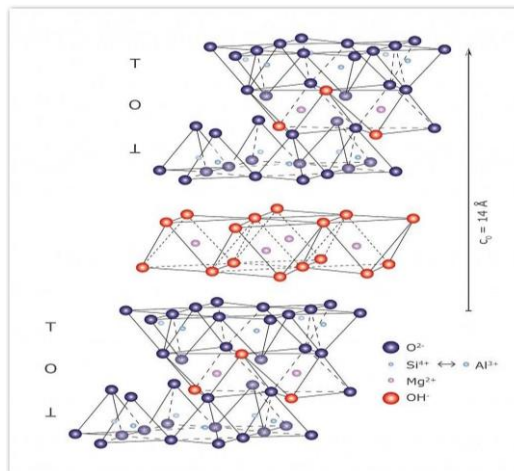


Figure I-6: Représentation schématique de chlorite.

- Minéraux de type TOT

Ces minéraux ont une structure de type T/O/T ou 2:1. Ils se composent d'une couche octaédrique qui se trouve entre deux couches tétraédriques dont l'une est renversée par rapport à l'autre (Figure I-7). L'équidistance caractéristique varie de 9,4 à 15 Å, selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et des micas [42].

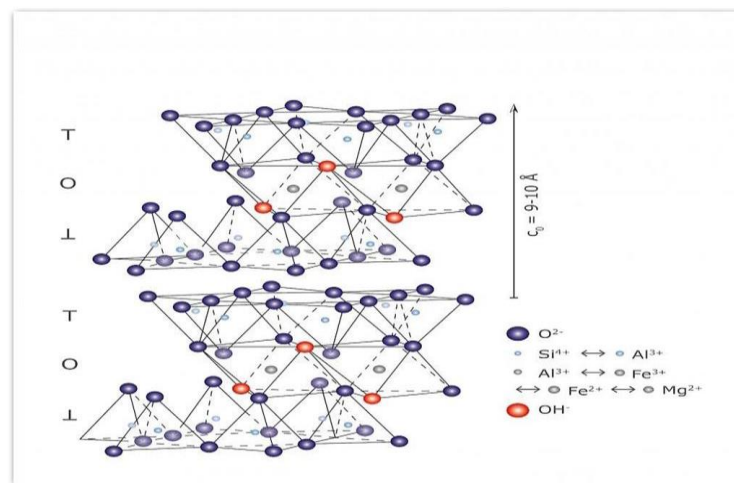


Figure I-7 : Représentation de la structure des minéraux argileux de type 2:1.

I.5 BENTONITE

I.5.1 Introduction

La bentonite est une roche argileuse formée par l'altération hydrothermale de cendres et de tufs volcaniques riches en verre. Elle est principalement constituée de montmorillonite, un minéral du groupe des smectites, avec des traces de kaolinite, d'illite, de gypse et de carbonates. Selon Grim et Guven, le terme « bentonite » désigne toute argile dominée par les smectites, et en raison de ses propriétés uniques, elle trouve de nombreuses applications dans divers secteurs industriels [43-44].

I.5.2 Propriétés de la bentonite

La bentonite est un minéral argileux aux propriétés particulières qui la distinguent des autres argiles, notamment par sa capacité à se disperser facilement dans l'eau. Cette dispersion aboutit à la formation d'une suspension dont les propriétés dépendent de plusieurs caractéristiques [45-46]:

- **Faible cohésion entre les feuillets** : le clivage est aisé et spontané dans l'eau, ce qui permet une grande dispersion. En l'absence de clivage, l'eau et ses électrolytes peuvent pénétrer entre les feuillets et provoquer leur écartement, ce qui correspond à la propriété de gonflement, spécifique à la bentonite.
- **Grande réactivité de surface** : due à la finesse de la dispersion, la surface exposée est importante, ce qui augmente la réactivité, notamment vis-à-vis des ions OH⁻.
- **Comportement colloïdal** : les suspensions très finement divisées de bentonite sont sensibles à la valeur du pH, ainsi qu'à la nature et à la concentration des électrolytes, et présentent de nombreuses propriétés des suspensions colloïdales.
- **Capacité d'échange cationique** : les cations fixés à la surface des feuillets peuvent être remplacés par d'autres cations à travers une réaction d'échange ionique, réversible, régie par les lois classiques des équilibres chimiques (loi d'action de masse, déplacement d'équilibre, etc.).

I.5.3 Utilisation de la bentonite

La bentonite est une argile naturelle d'origine ancienne, largement reconnue pour ses propriétés adsorbantes exceptionnelles. Elle est notamment utilisée comme matériau thérapeutique, en raison de sa capacité à absorber divers composés toxiques tels que les mycotoxines, les métaux lourds et les pesticides, grâce à sa nature polycationique. Cette propriété en fait un agent détoxifiant potentiel d'intérêt. En médecine traditionnelle et alternative, la bentonite est appliquée par voie topique pour le traitement de certaines affections cutanées (dermatites, cicatrisation), et consommée par voie orale pour soulager divers troubles gastro-intestinaux, notamment la diarrhée.

Bien que la littérature scientifique la considère généralement comme sûre pour une consommation contrôlée, des effets indésirables peuvent survenir à fortes doses, ce qui souligne

la nécessité d'études approfondies pour mieux cerner son profil toxicologique et ses applications potentielles en médecine moderne [47].

Dans le domaine du traitement des effluents de l'industrie textile, la bentonite et d'autres argiles apparentées, comme la montmorillonite et la vermiculite, ont également été étudiées pour leurs capacités d'adsorption. À ce titre, El Guendi et al. [48], ainsi que Lebek et Wardyslaw [49], ont exploré l'adsorption de colorants tels que le bleu basique 69 sur des argiles modifiées par l'insertion de tensioactifs, démontrant une amélioration significative des performances de décoloration.

I.6 CONCLUSION

Ce chapitre a été consacré à une **étude bibliographique approfondie** portant sur les **colorants synthétiques**, avec un intérêt particulier pour leur **utilisation industrielle**, leur **toxicité** et les **méthodes disponibles pour leur élimination** dans les effluents aqueux. Deux colorants représentatifs, le **Rouge Congo** et la **Rhodamine B**, ont fait l'objet d'une attention particulière en raison de leur **large diffusion**, de leur **résistance à la biodégradation**, ainsi que de leurs **effets potentiellement toxiques** pour la santé humaine et les écosystèmes aquatiques.

L'étude a également mis en évidence les **techniques d'élimination** les plus couramment utilisées, en insistant notamment sur l'**adsorption**, méthode largement reconnue pour sa **simplicité**, son **efficacité** et son **coût modéré**. Dans ce contexte, une attention spécifique a été portée aux **matériaux argileux**, en particulier à la **bentonite** et à d'autres **argiles naturelles ou modifiées**, en tant qu'**adsorbants prometteurs** pour la rétention de ces colorants.

L'analyse a ainsi été étendue aux argiles elles-mêmes, en abordant leur origine géologique, leurs caractéristiques physico-chimiques, ainsi que leurs domaines d'application, tant dans le secteur industriel que dans le domaine environnemental. Les propriétés structurales et d'échange cationique des argiles, combinées à leur abondance naturelle et leur faible coût, en font des candidats de choix pour le traitement des eaux usées industrielles, notamment celles issues du secteur textile.

Cette synthèse bibliographique constitue ainsi une base solide pour orienter les travaux expérimentaux à venir, en vue d'évaluer l'efficacité réelle de ces matériaux dans des conditions appliquées, et d'optimiser leur performance dans des systèmes d'élimination des polluants organiques complexes. Dans cet optique, le travail expérimental consistera en une élimination du Rouge Congo et la Rhodamine B par adsorption en utilisant une bentonite.

Références

- [1] D. Ruthven, Principles of Adsorption and Adsorption Processes, New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [2] A. Dabrowski, «Adsorption from theory to practice,» Adv. Colloid Interface Sci.,93 (2001)135-224.
- [3] E. Worch, Adsorption Technology in Water Treatment, Dresden, Germany: Degruyter, 2012.
- [4] F. Bensalah, «Contribution à la valorisation d'une boue biologique dans l'épuration des eaux chargées en colorants industriels,», Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2021.
- [5] Y. Edwin et A. Yates, «Johann Peter Griess FRS (1829–88): Victorian brewer and synthetic dye chemist,» Notes and Records.70 (2016) 65–81.
- [6] H. Ben Mansour, D. Barillier, D. Corroler, K. Ghedira, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, «In vitro study of dna damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives,» Environ. Toxicol. Chem.28 (13) (2009), 489–495.
- [7] L. Arberet, «Caractérisation moléculaire du colorant traditionnel,» Thèse de doctorat, 2023.
- [8] J.-C. Merlin, Pigments et colorants de l'Antiquité et du Moyen Âge, Paris : CNRS Éditions, 2002, 41–57.
- [9] F. Dieval et F. Jean-François, Colorants pour les matériaux textiles. Caractérisation et propriétés de la matière, 2021.
- [10] E. Y. e. A. Yates, « Johann Peter Griess FRS (1829–88), » Notes and Records of the Royal Society of London, 70 (2016) 65-81.
- [11] G. S. Lekshmi, T. Ramasamy et O. Bazaka et al, « Antioxidant, anti-bacterial, and Congo red dye degradation activity of Ag_xO-decorated mustard oil-derived Rgo nanocomposites,» Molecules, 27 (118) (2022) 5950.
- [12] N. Tara, S. Siddiqui, G. Rathi et S. Chaudhry, « Inamuddin; Asiri, A.M. Nano-engineered adsorbent for the Removal of Dyes from Water : A Review, » Curr. Anal. Chem. 16 (11) (2020) 14–40.
- [13] N. Raval, P. Shah et N. Shah, « Adsorptive amputation of hazardous azo dye Congo

- red from wastewater: A critical review. Environ, » Environmental Science and Pollution Research. 23 (2016) 14810-14853.
- [14] « PubChem Compound Summary for CID 11313, Congo red, » PubChem, Information, National Center for Biotechnology. [En ligne]. Available: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Congo-red>.
- [15] C. Clavijo et J. Osma, « Functionalized Leather : A Novel and Effective Hazardous Solid Waste Adsorbent for the Removal of the Diazo Dye Congo Red from Aqueous Solution, » Water 2019. 11 (2019) 1906.
- [16] M. Ahmad, N.A.A. Puad et O.S Bello, « equilibrium and thermodynamic studies of synthetic dye removal using pomegranate peel activated carbon prepared by microwave-induced KOH activation. Water Resour. Ind., » Kinetic. 6 (2014) 18-35.
- [17] Maryanti et Syiska Atik et al, « Rhodamine B Triggers Ovarian Toxicity Through Oxidative Stress, » Cukurova Med. J, 39 (13) (2014) 451–457.
- [18] M. Meriem, « Synthèse et caractérisations de matériaux à base d'oxyde de bismuth. Application à l'adsorption et la photo-catalyse, » Thèse de doctorat, 2020.
- [19] J. Sharma, S. Vineet, B. Upma, S. Shubhangani et S. Shubhangani, « Toxic effects of Rhodamine B on anti oxidant system and photo synthesis of Hydrilla verticillata, » J. Hazard. Mater. Lett. 3 (2022) 100069.
- [20] S. I. Siddiqui, E. S. Allehyani, S. A. Al-Harbi, Z. Hasan, M. A. Abomuti, H. K. Rajor et S. & Oh, « Investigation of Congo Red Toxicity towards Different Living Organisms : A Review, » Processes. 11 (13) (2023) 807.
- [21] E.I. Unuabonah, A. D. Folasegun et O. A. Kayode, « Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of Aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent, » J. Hazard. Mater. 157 (2008) 397-409.
- [22] S. D. Manjot Toor, V. Vipasiri, D. Sheng et J. Bo, « Activating natural bentonite as a cost-effective adsorbent for removal,» J. Ind. Eng. Chem and Ind. Eng. Chem, 21 (2015) 653-661.
- [23] K. Khalida Naseem, I. Ahmad, B. Robina et F. Zahoor H., « Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using» 2018.
- [24] A. A. Al-Gheethi, M. A. Qasdina, S. K. Ponnusamy, A. Y. Abdiadim, K. A.-B. Abdullah, S. R. M. Radin Maya et M. A.-s. Muhanna, « Sustainable approaches for

- removing Rhodamine B dye using agricultural waste adsorbents: A review,»
Chemosphere. 287 (12) (2022).
- [25] H.B. Mansour, R. Mosrati, O.Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, « Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement,» Rev. Sci. Eau. 24 (13) (2011) 209.
- [26] H. Patel et R.T. Vashi, « Removal of Congo Red dye from its aqueous solution, » J. Saudi Chem. Soc. 16 (2012) 131-136.
- [27] K. Naseem, Z.H. Farooqi, R. Begum et A. Irfan, « Removal of Congo red dye from aqueous medium by its catalytic reduction using, » J. Clean. Prod. 2018.
- [28] R. Jain et S. Sikarwar, « Photocatalytic and adsorption studies on the removal, » Int. J. Environment and Pollution. 27 (2006) 158-178.
- [29] J. Liu, W. Nan, Z. Huili et B. Jan, « Adsorption of Congo red dye on $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles, » J. Environ. Manag. 238 (2019) 473-483.
- [30] R. Lafi, M. Imed et H. Amor, « Adsorption of congo red dye from aqueous solutions by prepared activated carbon with oxygen-containing functional groups and its regeneration, » Adsorp. Sci. Technol. 37 (2018) 160-181.
- [31] H. Mohamed, « Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique, étude sur site : Unité Maghreb Céramique de Touggourt, » Mémoire de Magister, 2007.
- [32] A.Chauvel, G.Monnier, Sur la signification générale de l'analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C.R. Acad. Sci.264 (D) (1967) 1969-1972.
- [33] B. Nouzha, « Élimination du 2-Mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la Bentonite et le Charbon Actif en Poudre,» Université Mentouri de Constantine, 3-13-20-24-73, 2007.
- [34] Z. Bekkouche Benziane. Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb (Mémoire de Magister). Université d'Oran, Algérie 2006.
- [35] N. Jozja. Étude de matériaux argileux albanais. Caractérisation "multi échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité Thèse de doctorat. Université d'Orléans, France 2003.

- [36] L.L. Pluart. Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse de doctorat. Lyon, France 2002.
- [37] E. Errais, «Réactivité de surface d'argiles naturelles - Etude de l'adsorption de colorants anioniques » Univ. Strasbg, 2011.
- [38] N. Bouzidi, «Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Univ. Bajaia l'Ecole Natl » Supérieure Des Mines Saint- Etienne, 2012.
- [39] M. Brigatti, E. Galan et B.K.G. Theng, « Structures and Mineralogy of Clay Minerals. In F. Bergaya, B. K. G. Theng, & G. Lagaly (Eds.) » Handbook of Clay Science. 1 (2006) 19–86.
- [40] B. Benguella et H. Benaissa, « Cadmium removal from aqueous solutions by chitin : kinetic and equilibrium studies » Wat. Res. 36 (110) (2002) 2463–2474.
- [41] L. Amirouche, « Etude de pouvoir de sorption du cuivre II, du zinc II et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes, Magistère, Tizi-ouzou, 2011.
- [42] F. Ghadimi, N. Soror et A. Hajati, « Mineralogical and Geochemical Indicators To Determine The Usage of Abbasabad Bentonite, Saveh, Iran » International Journal of Mining and Geo-Engineering, 2015.
- [43] H. H. Murray, « Aplied clay mineralogy today and tomorrow » Clay Minérales, 34-39-49, 1999.
- [44] N. BOUGDAH, «ETUDE DE L'ADSORPTION DE MICROPOLLUANTS ORGANIQUES SUR LA BENTONITE, mémoire de fin d'étude pour l'obtention du diplôme magister Université 20 Août 55 », Skikda, p. 42, 2007.
- [45] G.W. BRINDLY et S. RAY, « Complexes of ca-montmorillonite with primary monohydric alcohols (clay-organic studies - VIII) » American Mineralogist, p. 42, 1964.
- [46] S. Lowel, Introduction to Powder Surface Area, New York : John Wiley & Sons, 1979.
- [47] M. Maryam, Bentonite Clay as a Natural Remedy: A Brief Review, Iran J Public Health. 46 (9) (2017) 1176-1183.
- [48] M.J. Jaycock, G.D. Parfitt, « Chemistry of Interfaces ». Onichester, Ellis Horwood Ltd.1981.

- [49] A. Aichour, H. Zaghouane-Boudiaf, Synthesis and characterization of Hybrid activated bentonite/ alginate composite to improve effective elimination of dyes stuff from waste water, *Applied Water Science*. (2020) 10-146.
- [Alakhras] F. Alakhras, E. Alhajri, R. Haounati, H. Ouachtak, A. Ait Addi, T.A. Saleh, A comparative study of photocatalytic degradation of Rhodamine B using natural-based zeolite composites, *Surfaces and Interfaces* 20 (2020) 100611.

Chapitre II :

Adsorption de Rouge Congo et Rhodamine B par une bentonite

II.1 INTRODUCTION

L'objectif principal de ce travail est de comparer la capacité d'adsorption de la bentonite relative à deux colorants organiques avec les caractéristiques physico-chimiques différentes : le Rouge Congo, un colorant de type anionique (chargé négativement), et la Rhodamine B, un colorant de type cationique (chargé positivement). Cette comparaison permettra de mieux comprendre l'influence de la nature ionique des colorants sur leur affinité avec la surface de la bentonite. Pour ce faire, nous avons étudié l'effet de plusieurs conditions opératoires clés, telles que : le pH de la solution, la concentration initiale en colorant, la masse de l'adsorbant, le temps de contact et la température. 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 ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na ₂ O
%	56,75	11,05	4,58	12,14	1,82	1,75	0,56	0,17	0,15

D'après les teneurs en SiO₂ et Al₂O₃, 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 ADSORPTION DU ROUGE CONGO

II.2.1 Mode opératoire

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée dans un bain thermostaté (Julabo SW22, Germany) avec une fluctuation de température de $\pm 0,5$ K, 20 mg d'adsorbant ont été mis en contact avec 20 mL de solution de Rouge Congo et de Rhodamine B à la concentration souhaitée. Après adsorption, la suspension a été centrifugée et analysée afin de déterminer, la quantité adsorbée (mg g^{-1}), laquelle est calculée par différence entre les concentrations initiale et finale, selon la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{M} \quad (\text{II-1})$$

Où : C_i : Concentration initiale de Rouge Congo ou de Rhodamine B (mg L^{-1}) ;

C_e : Concentration de Rouge Congo ou de Rhodamine B à l'équilibre (mg L^{-1}) ;

V : Volume de la solution (L) ;

M : Quantité d'adsorbant (g).

Les conditions opératoires prises en considération, au cours des expériences, ont été regroupées dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Conditions considérées durant l'adsorption de Rouge Congo et Rhodamine B.

Effet de la concentration de l'adsorbant				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	0,2 0,5 1 1,5 2	80	5	25
pH				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	80	1	2 5 7 10	25
Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg.L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g.L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
1 3 5 10 15 20 25 30 40 50 60 90 120 180	150	1	7	25 40 55
Isothermes				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Concentration de l'adsorbant (g L ⁻¹)	pH de la solution	Température (°C)
120	100 150 200 300 400 500	1	7	25 40 55

II.2.2 Balayage

Le balayage consiste à suivre l'évolution de l'absorbance (ou densité optique) en fonction de la longueur d'onde, afin d'identifier la longueur d'onde caractéristique d'absorption, appelée λ_{cara} . Cette dernière correspond à la valeur où le composé absorbe le plus fortement la lumière. Pour cela, un balayage a été réalisé entre 200 et 700 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Analytik Jena : Specord 120 Plus (Figure II-1).

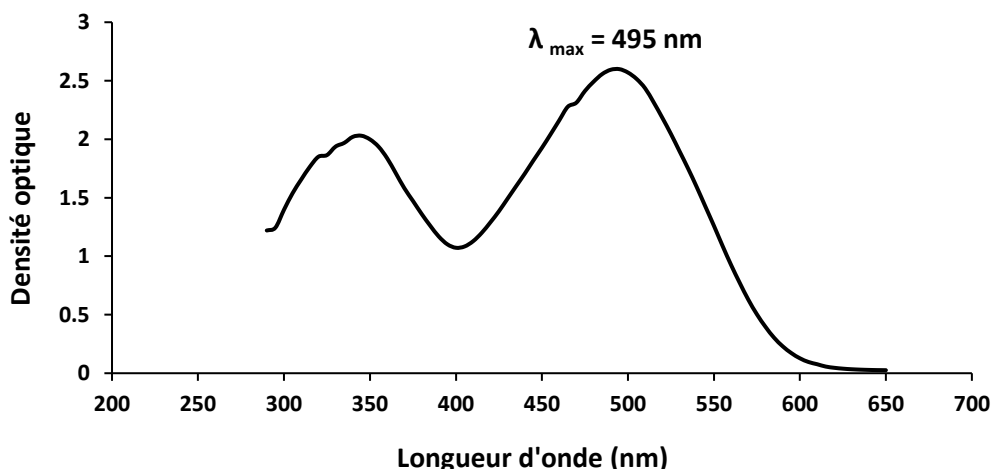


Figure III-1 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 7 du Rouge Congo.

Le Rouge Congo présente deux bandes d'absorption caractéristiques : la première centrée à 335 nm, et la seconde, plus intense, à 495 nm, correspondant à la longueur d'onde maximale d'absorption (λ_{max}). La courbe d'étalonnage sera donc établie à cette longueur d'onde afin de garantir une sensibilité maximale lors des mesures spectrophotométriques.

II.2.3 Courbe d'étalonnage

Pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, des solutions de Rouge Congo ont été préparées avec des concentrations comprises entre 2 et 14 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. L'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration est représentée sur la figure II.1, illustrant la relation linéaire entre ces deux grandeurs.

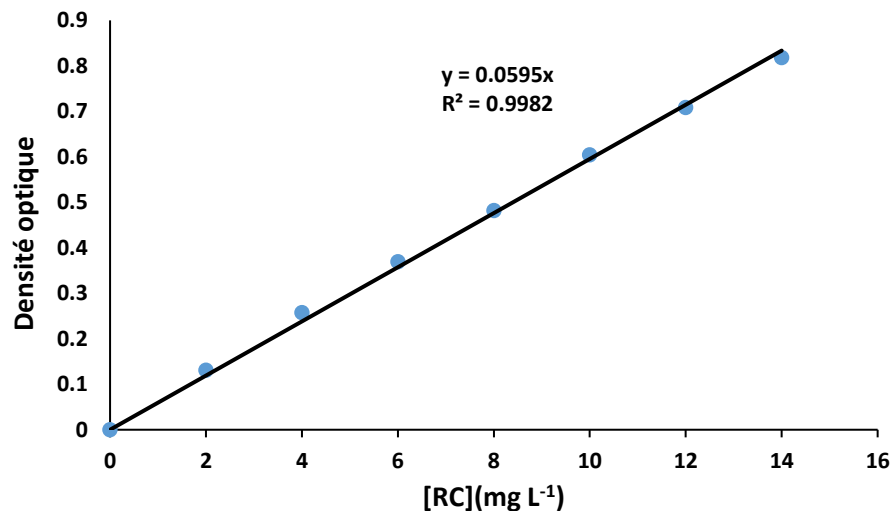


Figure III-2 : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo établie à 495 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 14 mg L⁻¹, avec un coefficient de détermination, R², égal à 0,9982.

II.2.4 L'effet de dose

L'effet de la dose d'adsorbant a été étudié en faisant varier la masse de bentonite introduite dans la solution, tandis que les autres paramètres expérimentaux ont été maintenus constants. La solution de travail contenait une concentration initiale en Rouge Congo de 80 mg·L⁻¹, un pH ajusté à 7, une température contrôlée à 25 °C, et un temps de contact fixé à 120 minutes. L'ensemble des expériences a été réalisé dans un bain thermostatique afin de garantir la stabilité et la reproductibilité des conditions opératoires. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction de la masse de l'adsorbant est représentée sur la figure II-3.

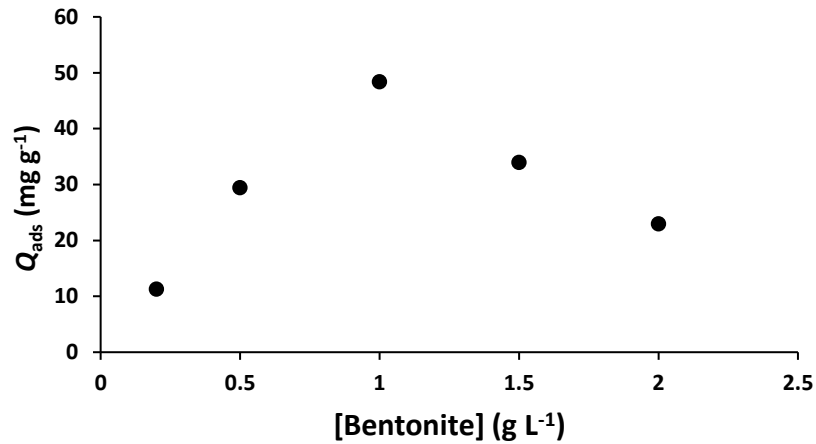


Figure III-3: Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du Rouge Congo

Comme indiqué dans la Figure II-3, on observe une augmentation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbant jusqu'à 1 g L⁻¹. Cette phase indique que l'adsorption devient plus efficace à mesure que la masse de bentonite augmente, en raison de la disponibilité croissante des sites actifs à la surface de l'argile. Au-delà de cette concentration optimale, une diminution progressive de Q_{ads} est observée. Cette baisse peut s'expliquer par une saturation des sites actifs de l'adsorbant. Même observation a été faite dans le cas de l'adsorption du rouge Congo par vermi compost [2].

II.2.5 Effet du pH

Pour voir l'effet du pH sur l'adsorption du Rouge Congo, nous avons varié la quantité adsorbée en fonction du pH (2, 5, 7 et 10). En considérant une température de 25 °C et une concentration en adsorbant de 80 mg L⁻¹. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure II-4.

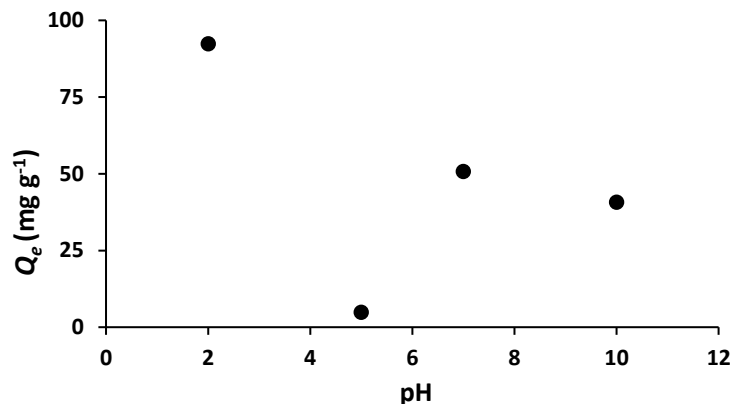


Figure III-4: Effet du pH sur la quantité adsorbée de Rouge Congo.

L'étude de l'influence du pH sur le processus d'adsorption a révélé que la quantité maximale adsorbée de Rouge Congo est observée à pH 2. Toutefois, à cette valeur fortement acide, une précipitation du colorant a été constatée, ce qui suggère que la diminution de la concentration en solution résulte d'un phénomène de précipitation plutôt que d'une adsorption effective. Afin d'éviter toute interférence liée à cette précipitation, un pH neutre (pH = 7) a été retenu pour la poursuite des expériences. Ce choix est par ailleurs cohérent avec les résultats rapportés par d'autres auteurs [2–3].

II.3 CINÉTIQUE D'ADSORPTION

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution, en fonction du temps de contact [4]. C'est une propriété importante, car elle détermine l'efficacité d'un adsorbant [5]. La cinétique est représentée sur la figure II-5.

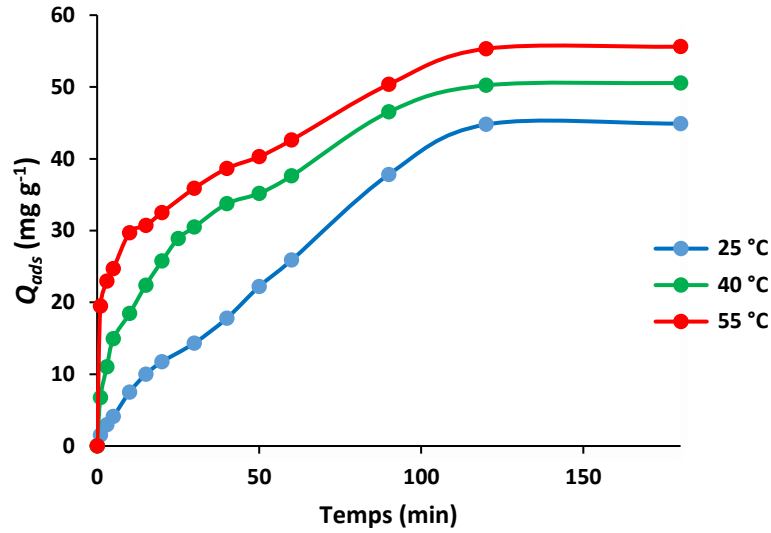


Figure II-5: Cinétique d'adsorption de Rouge Congo par bentonite à 25, 40 et 55°C et pH=7.

L'adsorption de Rouge Congo est très rapide au cours des 10 premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 120 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative.

II.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [6] 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 :

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

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

$$\text{Log} (Q_e - Q_t) = \text{Log} Q_e - \left(\frac{k_1 \times t}{2,303} \right) \quad (\text{II-3})$$

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

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

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

t : temps de contact (min).

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1$. Les paramètres de linéarisation figurent dans la figure II-6 et le tableau II-3.

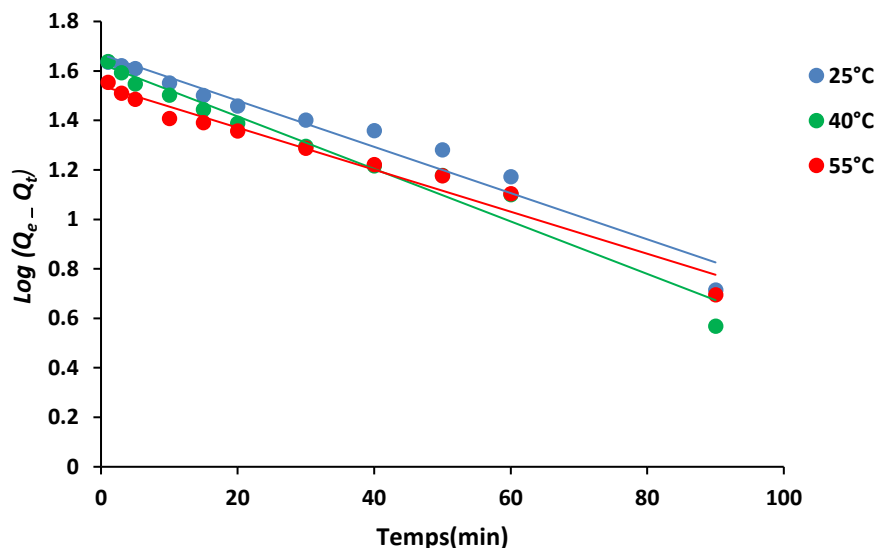


Figure II-6 : Evolution de $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-3: Paramètres de linéarisation du modèle de pseudo-premier ordre.

Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre					
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$Q_{\text{cal}}(\text{mg g}^{-1})$	k_1 (min^{-1})	E_{rm} (%)	R^2	Equation linéaire
25	44,77	46,45	$2,096 \cdot 10^{-5}$	3,75	0,9578	$-0,0093x + 1,667$
40	50,23	42,51	$2,833 \cdot 10^{-5}$	15,36	0,9648	$-0,0106x + 1,6285$
55	55,32	34,74	$1,703 \cdot 10^{-5}$	37,21	0,9667	$-0,0085x + 1,5408$

Le modèle de pseudo-premier ordre présente un bon ajustement aux données expérimentales, avec des coefficients de détermination R^2 élevés (allant de 0,95 à 0,97). Toutefois, les valeurs relativement élevées de l'erreur moyenne (E_{rm}), en particulier pour

l'adsorption à 40 et 55 °C, les deux dernières conditions (15,36 et 37,21), suggèrent que ce modèle ne décrit pas parfaitement le comportement cinétique de l'adsorption du Rouge Congo par une bentonite.

II.3.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation [7]:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 \times (Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{II-4})$$

En considérant que : $Q_t = 0$ à $t = 0$ et par intégration de l'équation II-5, on obtient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 \times Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{II-5})$$

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

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

$$h = k_2 \times Q_2 \quad (\text{II-6})$$

h , Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t / Q_t en fonction de t (Figure II-7). Les paramètres sont présentés dans la figure II-7 et le tableau.

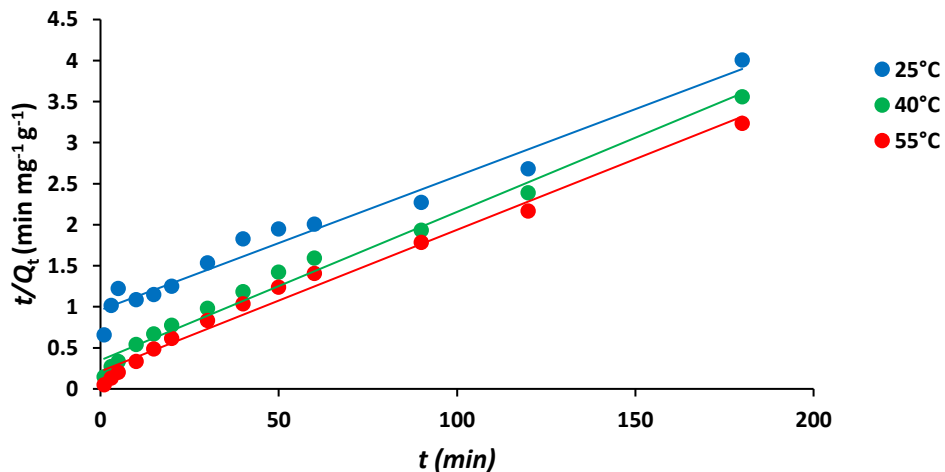


Figure II-7: Evolution de t/Q_t en fonction du temps à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-4: Paramètres de linéarisation du modèle de pseudo-second ordre.

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre					
	$Q_{exp}(m$ $g\ g^{-1})$	$Q_{ecal}(mg\ g^{-1})$	$k_2(\min^{-1})$	Erm (%)	R^2	Equation linéaire
25	44,77	61,35	0,017	37,02	0,9661	0,0163x + 0,9513
40	50,23	55,25	0,031	9,99	0,9843	0,0181x + 0,349
55	55,32	58,14	0,036	5,10	0,9839	0,0172x + 0,214

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre a fourni les meilleurs coefficients de détermination ($R^2 > 0,96$) ainsi que les valeurs d'erreur les plus faibles (respectivement **9,99** à 40 °C et 5,10 à 55 °C), indiquant une excellente corrélation entre les données expérimentales et le modèle théorique. Ce résultat suggère que le modèle du pseudo-second ordre est le plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du système étudié. La bonne adéquation de ce modèle implique que le processus d'adsorption est probablement contrôlé par des interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat, telles que des liaisons chimiques ou des échanges d'électrons. Ce comportement a également été observé dans d'autres systèmes, notamment dans le cas de l'adsorption du Rouge Congo sur le vermi compost, où ce modèle s'est également avéré pertinent [2].

II.2.5.1 Diffusion intra-particulaire

L'adsorption est généralement une combinaison de diffusion à la 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 le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire.

- Adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

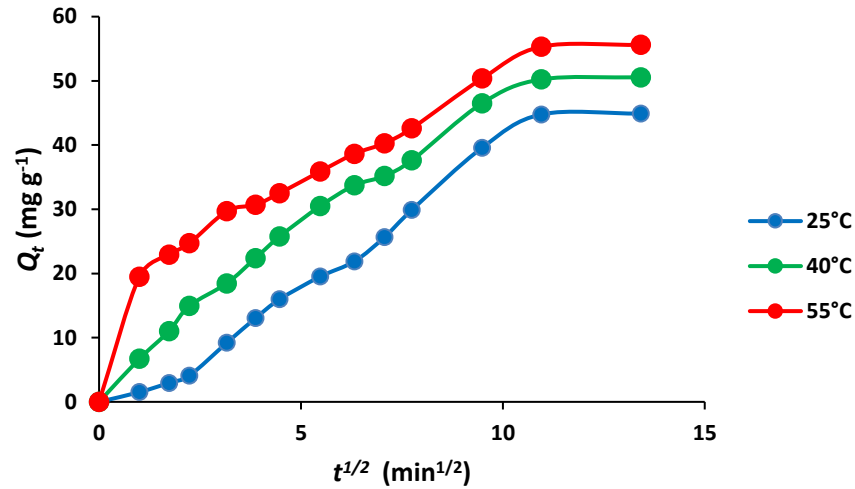


Figure II-8 : Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de temps à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Weber et Morris [8] ont indiqué, à partir de la seconde loi de Fick, 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 :

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

Où

k_{id} : Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire (mg g⁻¹min^{-1/2});

l : Ordonnée à l'origine, concerne l'épaisseur de la couche limite. Une grande valeur de l signifie que la couche limite est épaisse.

Lorsque la diffusion intra-particulaire joue un rôle dans le mécanisme d'adsorption, la représentation de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ donne une droite linéaire. Si cette droite passe par l'origine, cela indique que la diffusion intra-particulaire constitue l'étape limitante du processus d'adsorption. Dans le cas contraire, le mécanisme d'adsorption est régi par l'intervention de

plusieurs étapes successives, telles que la diffusion externe et interne. Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés dans la figure II-9 et le tableau II-5.

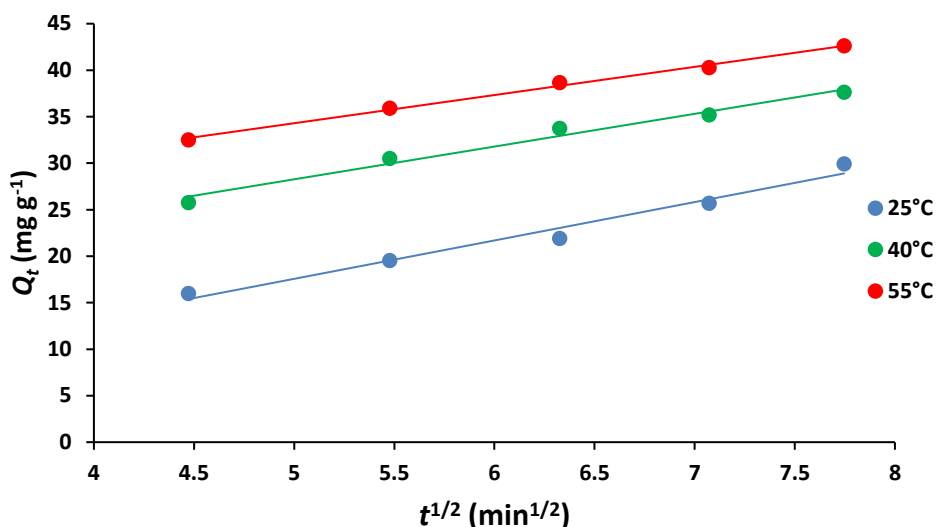


Figure II-9 : Evolution de Q_t en fonction de $t^{1/2}$ à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-5 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire.

Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{exp}(m)$ (g g ⁻¹)	l (mg g ⁻¹)	k_{id} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	Equation linéaire
25	44,77	-3,07	4,13	0,9755	4,1269x - 3,0732
40	50,23	10,67	3,52	0,9809	3,5199x + 10,665
55	55,32	19,15	3,03	0,9958	3,0288x + 19,151

Le Tableau II-5 montre que le modèle de diffusion intra-particulaire s'ajuste globalement bien aux données expérimentales, comme en témoignent les valeurs élevées des coefficients de détermination ($R^2 > 0,97$). Toutefois, les valeurs de l'ordonnée à l'origine (liées à l'épaisseur de la couche limite) étant différentes de zéro, cela suggère que le mécanisme d'adsorption n'est pas exclusivement contrôlé par la diffusion intra-particulaire. D'autres phénomènes, tels que la

diffusion de surface ou des interactions chimiques à l'interface, peuvent également jouer un rôle significatif dans le processus global d'adsorption.

II.2.5.2 Modèle d'Elovich

L'équation d'Elovich est l'une des plus utilisées. Elle convient pour des systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle s'applique lorsqu'on a affaire à un processus activé, c'est à dire que l'adsorption est favorisée par l'augmentation de température. Elle s'exprime comme suit [9] :

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

Pour simplifier cette équation, Chien et Clayton [10] supposent $\alpha \times \beta \times t \gg 1$.

En appliquant les conditions : $Q_t = 0$, à $t = 0$ et $Q_t = Q_t$, à $t = t$,

L'équation II-8 devient :

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

Où : Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1}) ;

α : Vitesse d'adsorption initiale ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) ;

β : Constante de désorption d'après l'équation de Chien et Clayton (g mg^{-1}).

Les résultats relatifs au modèle d'Elovich sont représentés sur la figure II-10 et regroupés dans le tableau II-6.

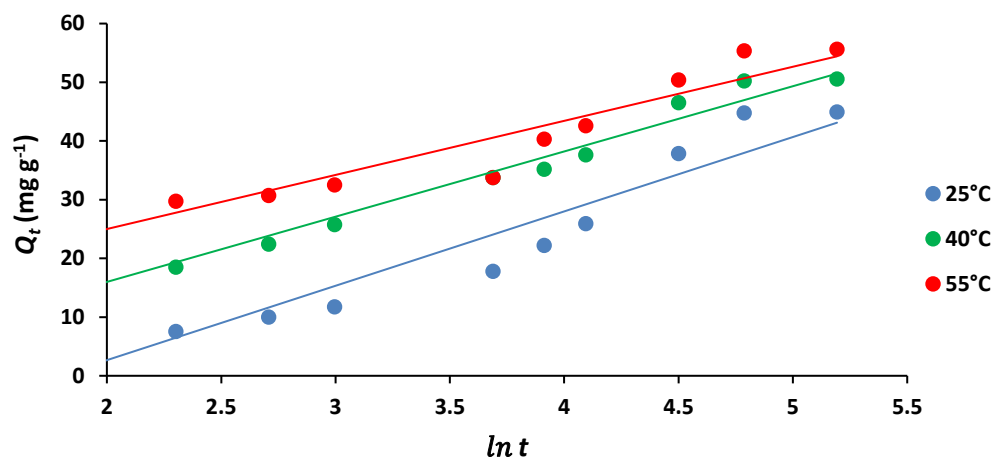


Figure II-10 : Evolution de Q_t en fonction de $\ln t$ et de la température à pH=7.

Tableau II-6: Paramètres relatifs à l'adsorption de Rouge Congo selon le modèle d'Elovich.

Température (°C)	Modèle d'Elovich				
	Q_{exp} (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ^{1/2})	β (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R^2	Equation linéaire
25	18,10	2,12	0,079	0,9094	12,67x – 22,679
40	34,76	6,34	0,090	0,9718	11,114x – 6,2407
55	43,50	18,80	0,109	0,9089	9,2155x + 6,5674

Les valeurs des coefficients de détermination R^2 sont supérieures à 0,90, ce qui indique que l'ajustement des données expérimentales par Elovich est acceptable.

II.4 ISOTHERMES

Les isothermes d'adsorption de Rouge Congo à 25, 40 et 55 °C, par la bentonite brute, sont représentées sur la figure II-11, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la quantité de Rouge Congo restante en solution à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 120 minutes a été considéré.

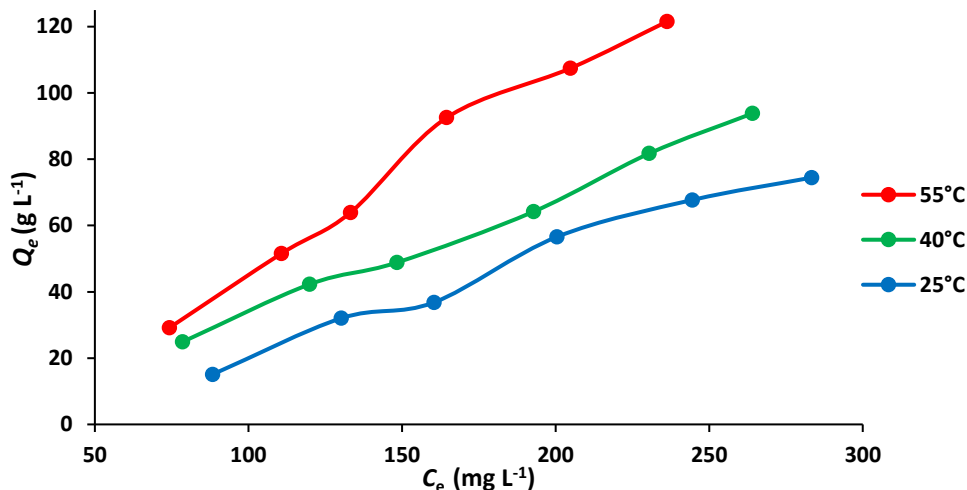


Figure II-11 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Les isothermes obtenues sont de type L, selon la classification de Giles et al. [11]. L'augmentation de la capacité d'adsorption Q_e avec la température (de 25 °C à 55 °C) indique que le phénomène est endothermique.

II.4.1 Description des isothermes

II.4.1.1 Généralités

L'ajustement des données expérimentales aux différentes équations d'isothermes constitue une étape cruciale dans l'analyse des résultats. La modélisation, à l'équilibre, à l'aide d'équations empiriques ou théoriques, est indispensable pour la simulation et la compréhension des systèmes d'adsorption. Parmi les nombreux modèles existants, ceux de Langmuir et de Freundlich sont les plus couramment utilisés, principalement en raison de leur forme linéarisable, qui facilite l'exploitation des données par la méthode des moindres carrés. Dans ce contexte, nous nous intéresserons à ces deux modèles classiques afin de mieux décrire les isothermes obtenues expérimentalement.

La pertinence d'un modèle théorique pour décrire les données expérimentales est généralement évaluée à l'aide du coefficient de détermination (R^2) et de l'erreur relative moyenne (Erm). Cette dernière, exprimée en pourcentage, permet de mesurer la qualité de

l'ajustement en minimisant la dispersion des erreurs fractionnaires sur l'ensemble des valeurs adsorbées. Elle est calculée selon la relation suivante :

$$Erm(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Q_e - Q_{cal}}{Q_e} \right| \quad (II-10)$$

Ou : $Erm(\%)$: Erreur relative moyenne ;

n : nombre de points expérimentaux ;

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

Q_{cal} : quantité adsorbée, à l'équilibre, calculée à partir du modèle (mg g^{-1}).

II.4.1.2 Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant. C'est un modèle simple à appliquer dont l'équation est donnée par [12]:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (II-11)$$

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

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

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

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

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (II-12)$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$ une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m \times K_L}$. Les résultats relatifs à la linéarisation présent dans la figure II-12 et le tableau II-7.

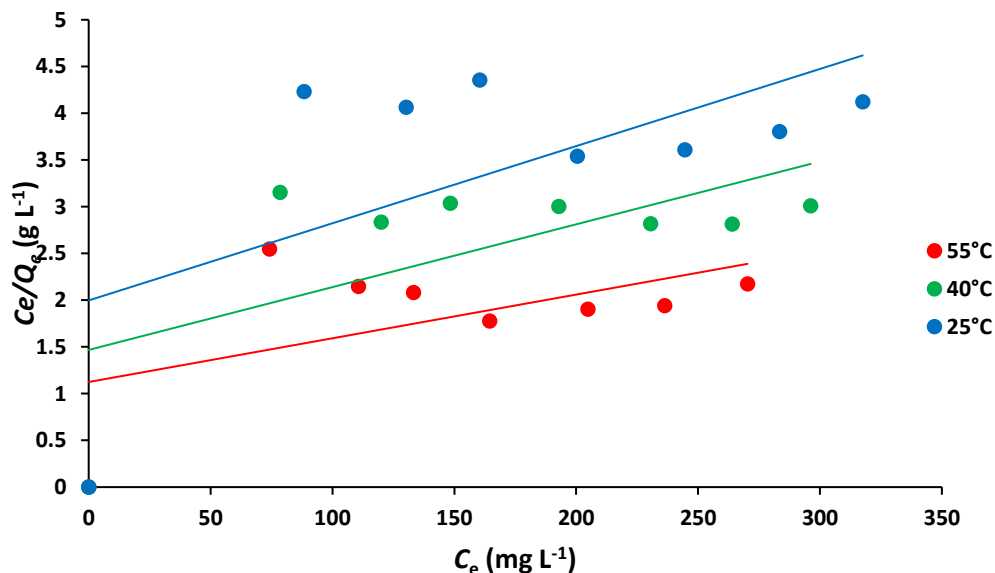


Figure II-12 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo d'après le modèle de Langmuir.

Tableau II-7: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir du Rouge Congo.

Température (°C)	Isotherme de Langmuir				
	Q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	Er_m (%)	R^2	Equation linéaire
25	120,48	0,004	33,92	0,37	0,0083x + 1,9975
40	149,25	0,005	22,46	0,4029	0,0067x + 1,4679
55	212,77	0,004	21,49	0,2895	0,0047x + 1,1248

Le modèle de Langmuir ne permet pas de représenter convenablement les données expérimentales relatives à l'adsorption du rouge Congo. En effet, les valeurs faibles du coefficient de détermination R^2 associées aux valeurs élevées de l'erreur obtenues à différentes températures indiquent une mauvaise corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux.

II.4.1.3 Modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich ne repose sur aucune base théorique. Toutefois, l'expérience a montré qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption de micropolluants par différents solides. Le modèle de Freundlich est donné par [13]:

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

Des valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, tandis que des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption [14].

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$ aboutit à une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans la figure II-13 et le tableau II-8.

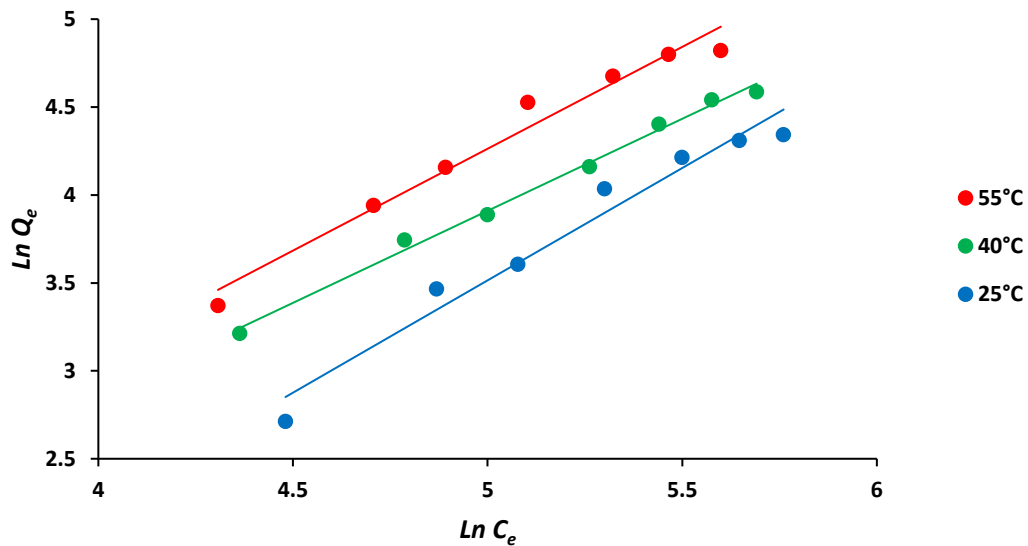


Figure II-13 : Isotherme d'adsorption de Rouge Congo d'après le modèle de Freundlich.

Tableau II-8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich du Rouge Congo.

Température (°C)	Isotherme de Freundlich				
	K_F	n	E_{rm} (%)	R^2	Equation linéaire
25	0,06	0,78	9,16	0,9635	$1,2776x - 2,8734$
40	0,26	0,95	4,51	0,9940	$1,0469x - 1,3243$
55	0,22	0,86	6,46	0,9712	$1,1585x - 1,5295$

On remarque que le modèle de Freundlich offre un bon ajustement des données expérimentales obtenues pour le Rouge Congo. Les valeurs du coefficient de détermination sont $\geq 0,9635$ et les valeurs de E_{rm} sont $\leq 9,16\%$. La validité de ce modèle est justifiée par l'accord existant entre les données expérimentales et théoriques (figure II-8).

II.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Le phénomène d'adsorption s'accompagne d'un processus thermique [15] qui peut être exothermique ou endothermique. La fonction thermodynamique impliquée est l'enthalpie, ΔH° et l'entropie ΔS° . Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de van't Hoff [16] :

Où :

$$\ln K_d = \left(\frac{-\Delta H^\circ}{R \times T} \right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R} \right) \quad (\text{II-14})$$

K_d : Coefficient de distribution ;

ΔH° : Enthalpie (Joule mole⁻¹) ;

ΔS° : Entropie (Joule mole⁻¹K⁻¹) ;

T : Température absolue (K) ;

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

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

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{II-15})$$

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

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

A partir des tracés de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, nous avons pu accéder aux paramètres de linéarisation, lesquels représentent les grandeurs thermodynamiques. Ces dernières sont regroupées dans la figure II-14 et le tableau II-9.

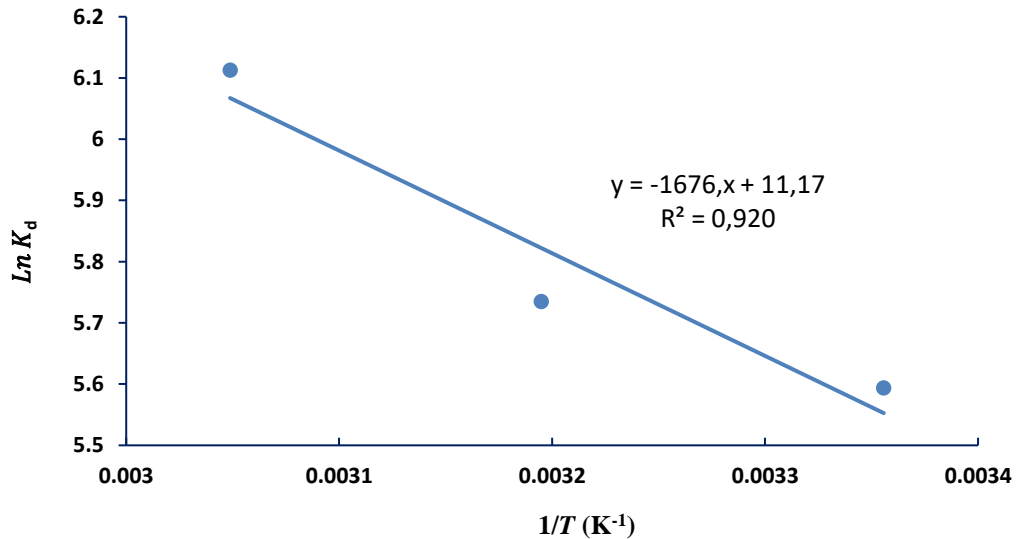


Figure II-14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de Rouge Congo.

Tableau II-9: Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de Rouge Congo.

Grandeurs thermodynamiques					
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			R^2
		25 °C	40 °C	55 °C	
13,93	0,09	-13,75	-15,14	-16,54	0,9207

L'adsorption du Rouge Congo sur la bentonite est de nature endothermique, comme l'indique la valeur positive de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ > 0$), le système nécessite donc une énergie d'activation pour favoriser le processus d'adsorption. Cependant, puisque les valeurs obtenues sont inférieures à 84 kJ mol⁻¹, le mécanisme peut être attribué à une physisorption [16]. Les valeurs négatives de ΔG° indique que le processus d'adsorption du Rouge Congo sur la bentonite est spontané dans les conditions standard étudiées. Elles diminuent avec l'augmentation de la température de la solution, ce qui prouve que l'énergie thermique rend l'adsorption de Rouge Congo de plus en plus aisée. La valeur positive de l'entropie montre qu'on a à faire à un système adsorbat-adsorbant désordonné.

II.6 COMPARAISON DE L'ADSORPTION DU ROUGE CONGO AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II-10 compare la quantité maximale de rouge Congo adsorbée par argile brut, bentonite, par rapport à d'autres adsorbants.

Tableau II-10 : Capacités d'adsorption de Rouge Congo par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbants	Q _m (mg g ⁻¹)	pH	Références
Zeoliticimidazolate	714	7	[1]
Vermicompost - derivedbiochars	31,3	7	[2]
Activatedcarbonwithelectropositive amine modification	319	7	[3]
ZnAl-NO ₃ -MW LDHs	571,43	3-8	[17]
Composite carbone à base d'acide humique (CAH)	4000	6	[18]
Bentonite brute	121,54	7	Cette étude

II.7 DESORPTION DU ROUGE CONGO

Les conditions opératoires correspondantes sont présentées dans le tableau II-7.

Tableau II-11 : Conditions opératoires lors de la désorption du Rouge Congo.

Désorption RC				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
120	400	Eau Méthanol Eau +Méthanol Butanol Ethanol Acétone NaOH HCl	7	55

II.7.1 Désorption de Rouge Congo par différents solvants

Dans le cadre de l'étude de la désorption, huit éluants ont été testés en vue d'évaluer leur efficacité pour éliminer le Rouge Congo adsorbé sur la bentonite. Chaque expérience d'adsorption préalable a été réalisée dans un bain thermostatique à 55 °C, en mettant en contact

20 mg de bentonite avec 20 mL d'une solution de Rouge Congo à pH 7 et à une concentration initiale de 400 mg L⁻¹. Après agitation, séparation de la phase solide, puis séchage, le matériau adsorbant chargé en colorant a été mis en contact avec chacun des éluants testés.

La désorption a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, en quantifiant la concentration de Rouge Congo relargué dans la solution. Les résultats obtenus, exprimant l'efficacité relative des différents éluants, sont présentés dans la figure II-15.

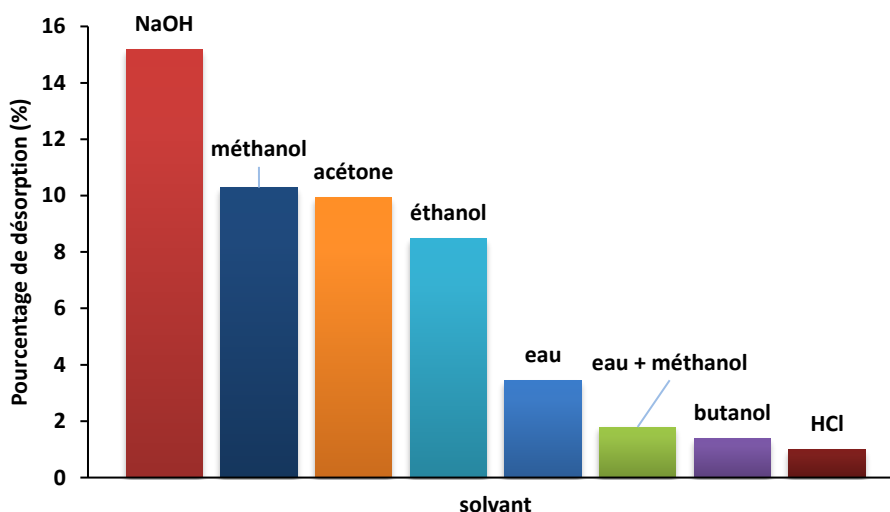


Figure II-15: Désorption de Rouge Congo à partir de bentonite via différents éluants, à 55 °C.

La figure II-15 met en évidence l'efficacité de différents éluants pour la désorption du rouge Congo à partir de la bentonite. Parmi les huit éluants testés, la solution de NaOH s'est révélée la plus efficace, avec un taux de désorption maximal. Elle est suivie par le méthanol, l'acétone et l'éthanol, qui présentent également des performances notables. En revanche, l'eau, le mélange eau + méthanol, le butanol, et particulièrement le HCl, montrent une capacité de désorption nettement plus faible. Ces résultats suggèrent que les solvants organiques polaires et les solutions acides sont moins efficaces pour rompre les interactions entre le colorant et l'adsorbant, contrairement aux milieux acides ou aux solvants moins polaires.

II.8 ADSORPTION DE LA RHODAMINE B

Dans le but d'une comparaison, l'adsorption de la Rhodamine B a été réalisée dans les mêmes conditions que le Rouge Congo, à savoir pH égal 7 avec une masse de bentonite fixée à 1 g.

II.8.1 Balayage

La figure II-16 montre le tracé de la densité optique en fonction de la longueur d'onde.

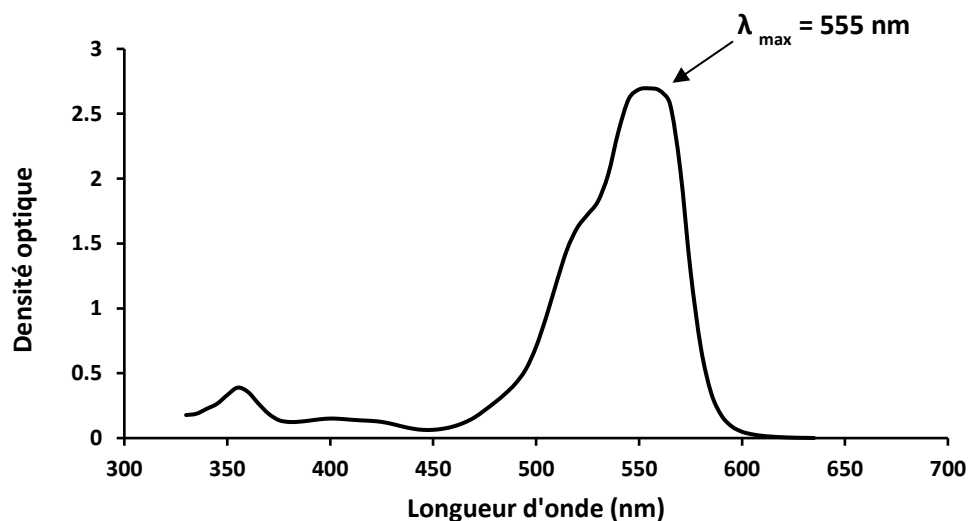


Figure III-16 : Evolution de la densité optique en fonction de la longueur d'onde à pH 7 de la Rhodamine B.

Le spectre d'absorption de la Rhodamine B dans UV-visible met en évidence deux bandes caractéristiques : l'une à 355 nm et l'autre à 555 nm.

II.8.2 Courbe d'étalonnage

Pour établir la courbe d'étalonnage, on a fait varier la concentration de la Rhodamine B de 0,5 à 5 mg L⁻¹(figure II-17).

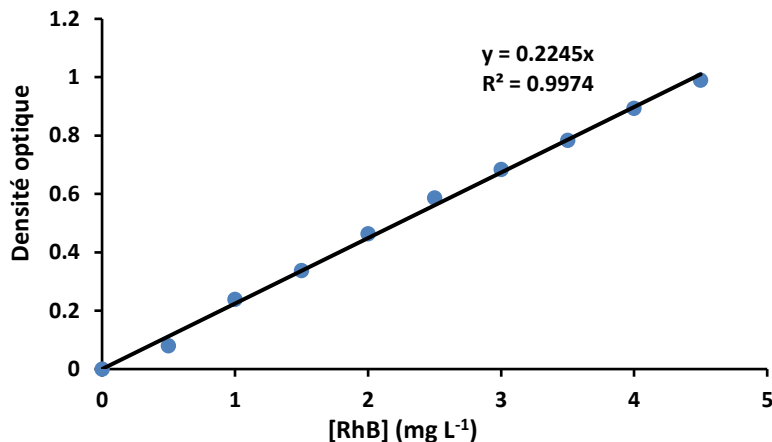


Figure III-17 : Courbe d'étalonnage de Rhodamine B établie à 555 nm.

L'évolution de la densité optique en fonction de la concentration est linéaire jusqu'à 5 mg L⁻¹, avec un coefficient de détermination, R², égal à 0,9974.

II.2.6 Cinétique d'adsorption

La cinétique est représentée sur la figure II-18.

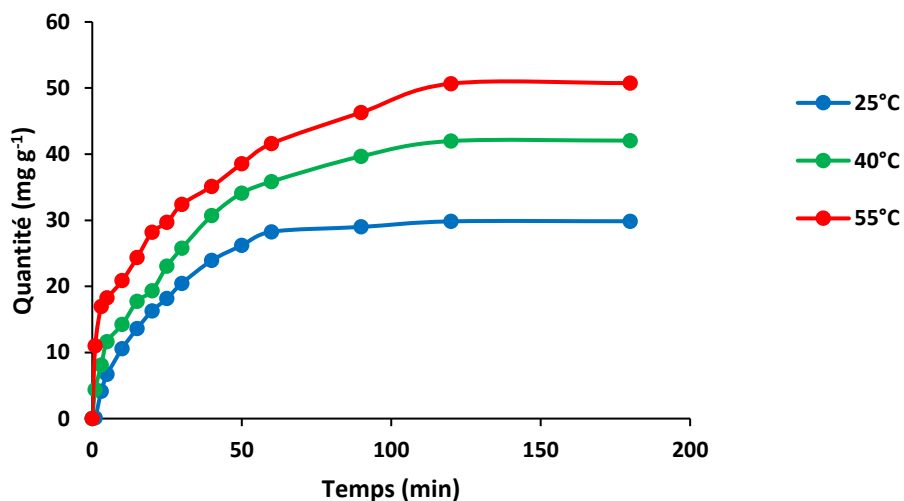


Figure III-18 : Cinétique d'adsorption de la Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7.

L'adsorption de la Rhodamine B est également très rapide au cours des 10 premières minutes. Par la suite, les courbes évoluent progressivement vers un palier. L'équilibre est atteint

au bout de 120 minutes de contact, car au-delà de cette durée, la variation de la quantité adsorbée devient négligeable.

II.8.3.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est représenté sur la figure II-19.

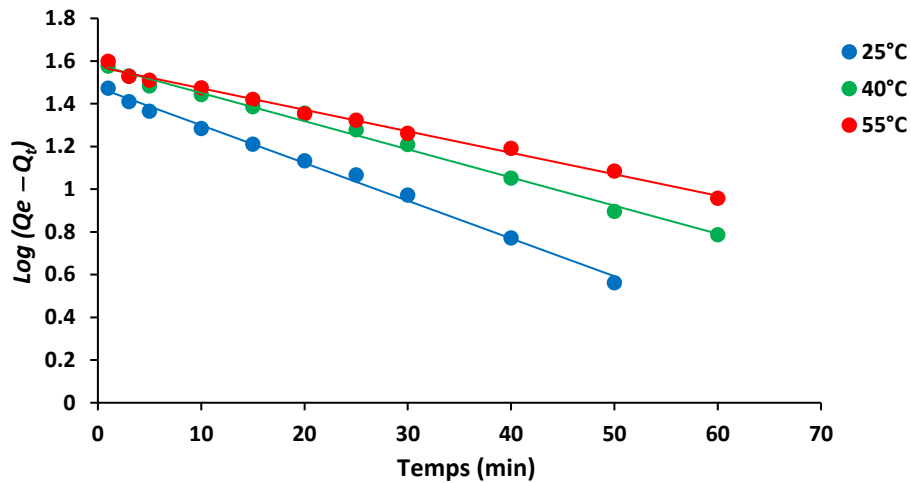


Figure II-19 : Evolution de $\text{Log}(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps pour Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-12 : Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre vis à vis de l'adsorption de Rhodamine B.

Température (°C)	Modèle de pseudo-premier ordre					
	$Q_{\text{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$Q_{\text{cal}}(\text{mg g}^{-1})$	k_1 (min^{-1})	E_{rm} (%)	R^2	Equation linéaire
25	29,83	29,94	$9,227 \cdot 10^{-5}$	0,39	0,9949	$-0,0177x + 1,4763$
40	41,98	38,25	$4,695 \cdot 10^{-5}$	8,89	0,9932	$-0,0132x + 1,5826$
55	50,66	37,44	$2,534 \cdot 10^{-5}$	26,11	0,9927	$-0,0101x + 1,5733$

Ce modèle présente des coefficients de corrélation linéaire très élevés ($R^2 = 0,9949$; $0,9932$; $0,9927$), ce qui indique un excellent ajustement aux données expérimentales. De plus, les valeurs de l'erreur moyenne ($E_{\text{rm}} = 0,39$; $8,89$; $26,11$) sont relativement faibles, en

particulier pour les premières concentrations. Ces résultats suggèrent que le modèle de pseudo-premier ordre est bien adapté pour décrire la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B.

Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-premier ordre est représenté sur la figure II-20.

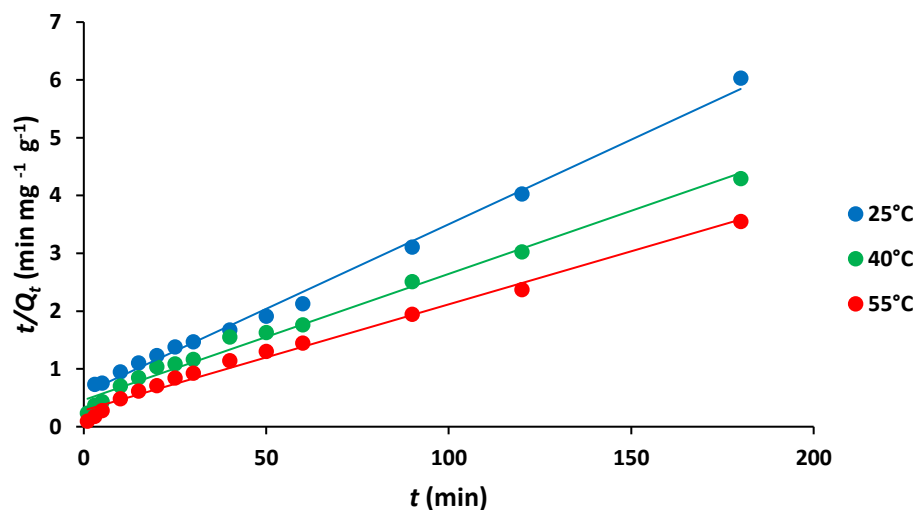


Figure II-20 : Evolution de t/Q_t en fonction du temps pour Rhodamine B à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-13 : Paramètres du modèle de pseudo-second ordre vis à vis de l'adsorption de Rhodamine B.

Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre					
	$Q_{exp}(m$ $g\ g^{-1})$	$Q_{ecal}(mg\ g^{-1})$	k_2 (min^{-1})	Erm (%)	R^2	Equation linéaire
25	29,83	34,13	0,04	14,42	0,9949	$0,0293x + 0,577$
40	41,98	45,87	0,03	9,27	0,9873	$0,0218x + 0,4612$
55	50,66	54,35	0,03	7,27	0,9875	$0,0184x + 0,2815$

Les valeurs élevées du coefficient de détermination ($R^2 > 0,98$), combinées à des erreurs moyennes inférieures à 10 %, à l'exception de l'échantillon traité à 25 °C, indiquent que le modèle cinétique du pseudo-second ordre décrit de manière satisfaisante le processus

d'adsorption de la Rhodamine B par la bentonite brute. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés pour d'autres adsorbants naturels, tels que les pelures de grenade (*Punica granatum*), utilisées comme matériau adsorbant [19].

Diffusion intra-particulaire

La Diffusion intra-particulaire est représenté sur les figures II-21 et II-22 et tableau II-14.

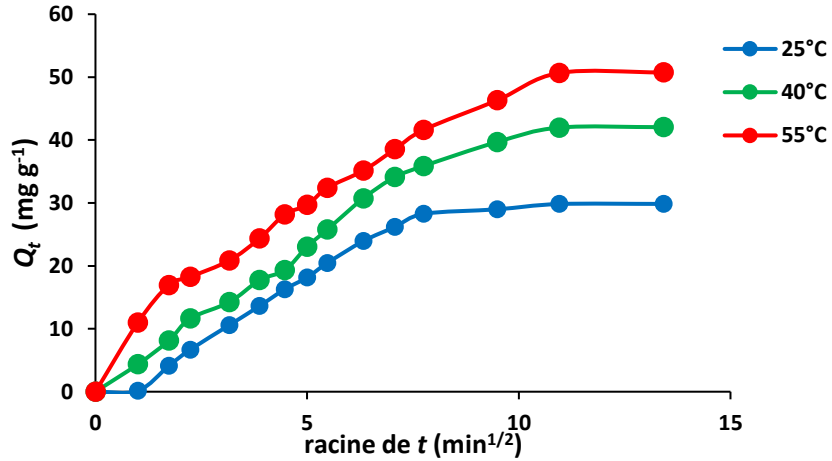


Figure II-21 : Evolution de quantité adsorbée en fonction de racine de temps.

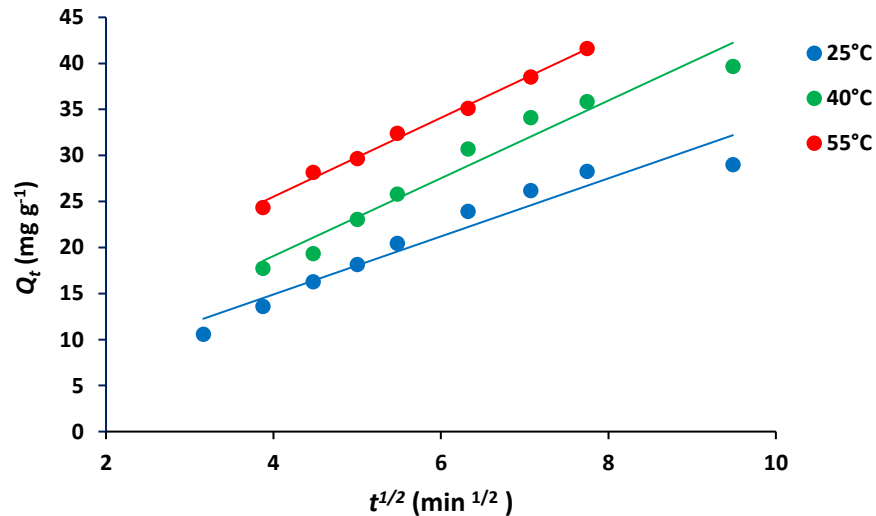


Figure II-22 : Evolution de Q_t en fonction de racine de temps à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-14 : Paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de Rhodamine B.

Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
	$Q_{eexp}(m$ $g\ g^{-1})$	l $(mg\ g^{-1})$	k_{id} $(mg\ g^{-1}min^{-1})$	R^2	Equation linéaire
25	29,83	2,29	3,82	0,9345	$3,1527x + 2,2872$
40	41,98	2,19	5,04	0,9579	$4,2214x + 2,1869$
55	50,66	8,38	4,28	0,9942	$4,2842x + 8,3799$

Le modèle de diffusion intra-particulaire donne des coefficients de détermination supérieurs à 0,93. Les valeurs de la couche limite sont significative ce qui indique que la diffusion à l'intérieur des particules d'adsorbant n'est pas l'unique étape limitante dans le mécanisme global d'adsorption. Ghibateet al. ont adopté ce modèle pour l'adsorption de la Rhodamine B par des pelures de grenade[19], R^2 supérieur à 0,92.

II.2.6.1 Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est représenté sur la figure II-23 et tableau II-15.

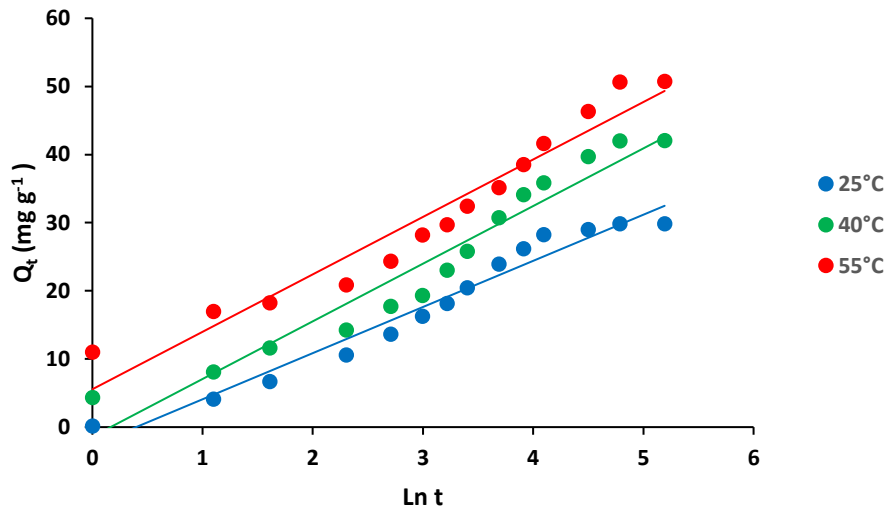


Figure II-23 : Evolution de Q_t en fonction de $\ln t$ à 25, 40 et 55°C et pH=7.

Tableau II-15 : Paramètres relatifs à l'adsorption de Rhodamine B selon le modèle d'Elovich.

Température (°C)	Modèle d'Elovich				
	Q_{eexp} (mg g ⁻¹)	α (mg g ⁻¹ min ^{-1/2})	β (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	Equation linéaire
25	29,83	4,56	0,15	0,9624	6,7714x – 2,6839
40	41,98	7,18	0,12	0,941	8,4603x – 1,3943
55	50,66	16,30	0,12	0,941	8,4303x + 5,5593

L'ajustement des données expérimentales au modèle d'Elovich génère des droites présentant des coefficients de détermination supérieurs à 0,94, ce qui témoigne d'une bonne qualité d'ajustement. Ce modèle apparaît donc relativement bien adapté pour décrire la cinétique d'adsorption de la Rhodamine B dans les conditions expérimentales étudiées. Par ailleurs, les valeurs du paramètre α , représentant la vitesse initiale d'adsorption, augmentent avec l'élévation de la température. Cette tendance peut être attribuée à une amélioration de la diffusion des molécules de colorant à l'intérieur du matériau adsorbant à haute température.

Isothermes

Les isothermes d'adsorption de la Rhodamine B à 25, 40 et 55 °C, par la bentonite brute, sont représentées sur la figure II-24, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg g⁻¹), en fonction de la concentration résiduelle de Rhodamine B en solution à l'équilibre, C_e (mg L⁻¹). Conformément à l'étude cinétique effectuée auparavant, un temps d'équilibre de 120 minutes a été retenu pour l'ensemble des expériences.

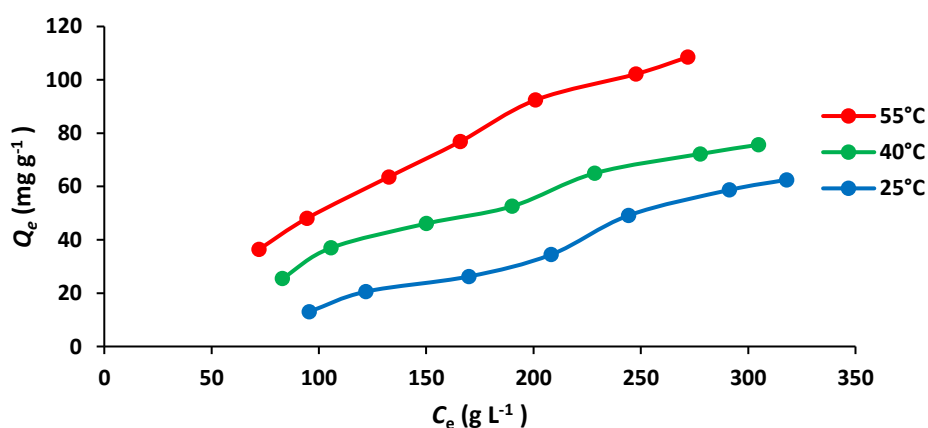


Figure II-24 : Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B à 25, 40 et 55 °C et pH=7.

Les isothermes ont été classées par Giles et al. [8], en quatre principales classes, pour les solutions diluées. Les isothermes expérimentales obtenues sont globalement de type L (Langmuir). 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 d'adsorption 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.2.6.2 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est représenté sur la figure II-25.

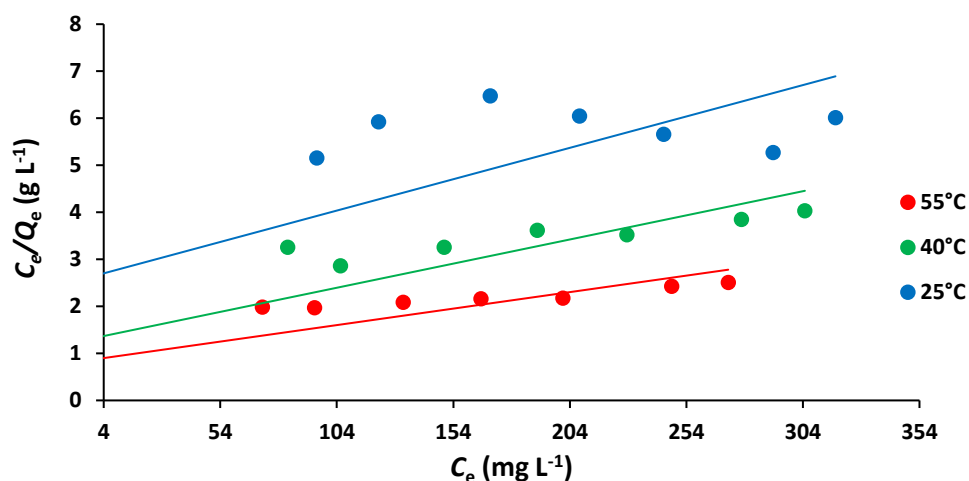


Figure II-25 : Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B d'après le modèle de Langmuir.

Tableau II-16 : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir de Rhodamine B.

Température (°C)	Isotherme de Langmuir				
	Q_m ($mg g^{-1}$)	K_L ($L mg^{-1}$)	Erm (%)	R^2	Equation linéaire
25	75,19	0,005	51,12	0,4614	$0,0133x + 2,6484$
40	97,09	0,008	16,16	0,6800	$0,0103x + 1,3277$
55	142,86	0,008	54,50	0,6565	$0,007x + 0,8719$

Le modèle de Langmuir ne permet pas de représenter convenablement les données expérimentales relatives à l'adsorption de la Rhodamine B. En effet, les valeurs faibles du coefficient de détermination R^2 obtenues à différentes températures indiquent une mauvaise

corrélation entre le modèle et les résultats expérimentaux. Cette tendance est également confirmée par les valeurs élevées de l'erreur relative moyenne, ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption ne suit pas les hypothèses du modèle de Langmuir dans les conditions expérimentales utilisées.

II.2.6.3 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est représenté sur la figure II-26.

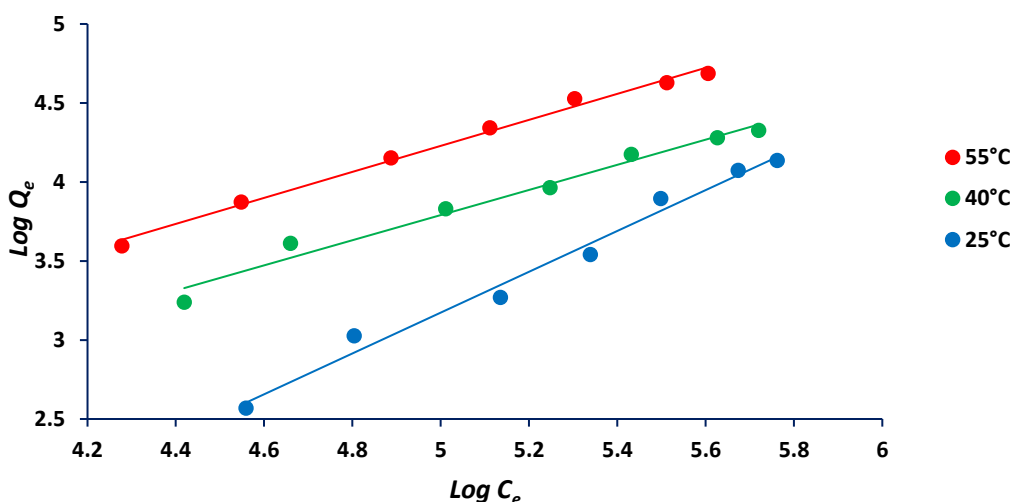


Figure II-26 : Isotherme d'adsorption de la Rhodamine B d'après le modèle de Freundlich.

Tableau II-17 : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich de Rhodamine B.

Température (°C)	Isotherme de Freundlich					
	Q _{exp} (mg g ⁻¹)	K _F	n	Erm (%)	R ²	Equation linéaire
25	62,51	0,04	0,77	5,98	0,9847	1,2922x – 3,2875
40	75,63	0,83	1,26	4,62	0,9775	0,7956x – 0,1874
55	108,53	1,12	1,22	2,95	0,9929	0,8232x + 0,1128

On observe que le modèle de Freundlich offre un bon ajustement aux données expérimentales obtenues pour la Rhodamine B. Les valeurs du coefficient de détermination sont $\geq 0,97$ et les valeurs de E_{rm} sont faibles. La validité de ce modèle est justifiée par l'accord existant entre les données expérimentales et théoriques. Par ailleurs, les valeurs du paramètre n augmentent avec la température, ce qui suggère un processus favorable.

II.2.7 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Les grandeurs thermodynamiques sont représentées sur le tableau II-27.

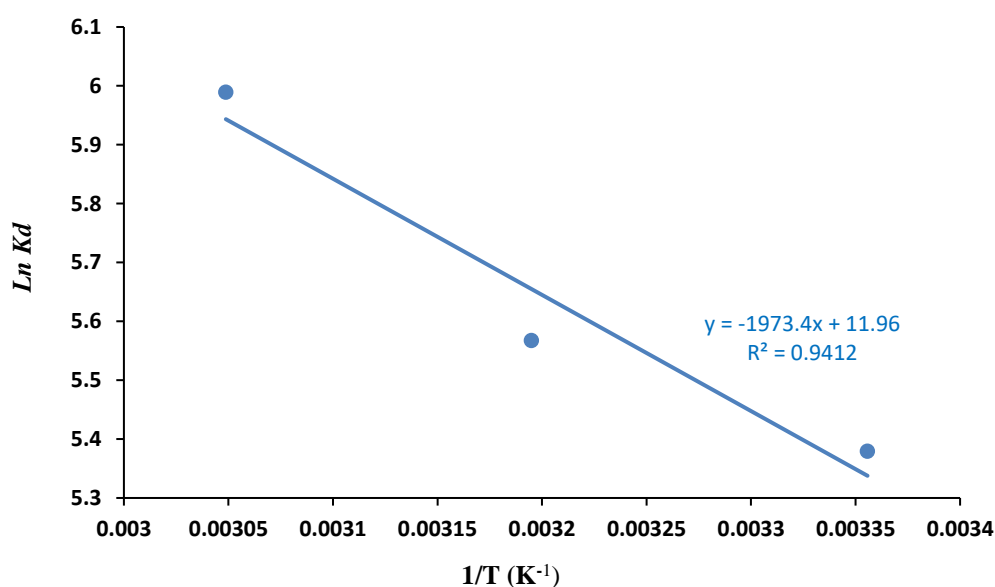


Figure II-27 : Evolution de $\ln k_d$ en fonction de $1/T$ de Rhodamine B.

Le tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (Fig. II-27) permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques relative à l'adsorption de la Rhodamine B à savoir ΔH° , ΔS° et ΔG° .

Tableau II-18 : Grandeurs thermodynamiques correspondant à l'adsorption de Rhodamine B.

Grandeurs thermodynamiques					
ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)			R^2
		25 °C	40 °C	55 °C	
16,40	0,099	-13,23	-14,73	-16,22	0,9412

L'adsorption de la Rhodamine B sur la bentonite présente un caractère endothermique, comme le montre la valeur positive de l'enthalpie standard ($\Delta H^\circ > 0$). Cela implique que de l'énergie est requise pour activer le processus d'adsorption. Par ailleurs, les valeurs de ΔH° étant inférieures à 84 kJ mol^{-1} , on peut en déduire que le mécanisme est de type physisorption. La négativité de ΔG° indique que, dans les conditions standards de l'étude, l'adsorption est spontanée.

COMPARAISON DE L'ADSORPTION DE RHODAMINE B AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Le tableau II-22 compare la quantité maximale de Rhodamine B adsorbée par argile brut, bentonite, par rapport à d'autres adsorbants.

Tableau II-19: Capacités d'adsorption de Rhodamine B par différents adsorbants selon bibliographie.

Adsorbant	$Q_m \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	pH	Référence
Aleurites Moluccana Waste Seeds	117	6	[21]
Zinc oxide loaded activated carbon (ZnO-AC)	128.2	7	[22]
ZnFe ₂ O ₄ nanocomposite	9.83	7	[23]
L-Serine capped magnetite nanoparticles	6.82	7,4	[24]
Acid activated Moringaolieferabark	84.42	6,5	[25]
Bentonite brute	108,53	7	Cette étude

II.3 DESORPTION ET REGENERATION DE LA RHODAMINE B

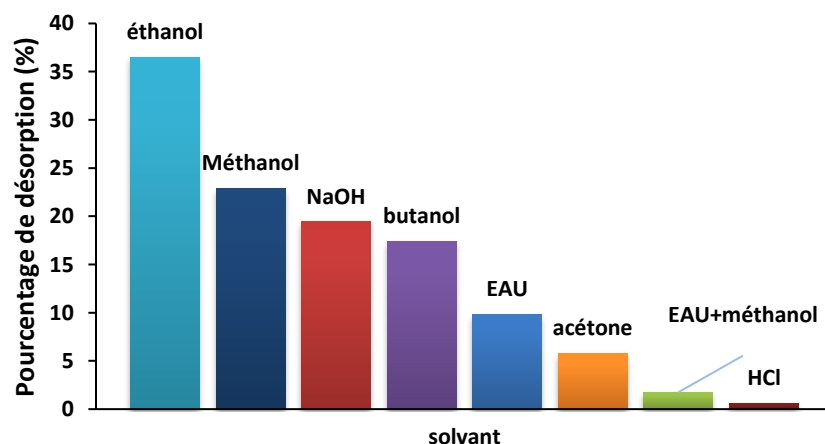
Les conditions opératoires correspondantes sont regroupées dans le tableau II-21.

Tableau II-20 : Grandeurs thermodynamiques relatives à l'adsorption de Rhodamine B.

Désorption Rhodamine B				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg L ⁻¹)	Solvants	pH de la solution	Température (°C)
120	400	Eau Méthanol Eau +Méthanol Butanol Ethanol Acétone NaOH HCl	7	55

II.3.1.1 Désorption de Rhodamine B par différents solvants

Pour l'étude de la désorption, 8 éluants différents ont été testés afin d'éliminer la rhodamine B adsorbée. Chaque expérience d'adsorption préalable a été effectuée dans un bain thermostatique à 55 °C, en mettant en contact 20 mg de bentonite avec 20 mL d'une solution de Rhodamine B à pH 7 et à une concentration de 400 mg L⁻¹. Après agitation, séparation et séchage, le matériau saturé en colorant a été mis en contact avec chacun des éluants. La désorption a été suivie par spectrophotométrie visible, en mesurant la quantité de Rhodamine B relarguée dans la solution. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II-28.



Figure

II-28 :

Désorption de Rhodamine B à partir de bentonite via différents éluants, à 55 °C.

La désorption de la Rhodamine B à partir de la bentonite a été évaluée en utilisant huit éluants différents. Les résultats montrent que l'éthanol est l'éluant le plus efficace, suivi du méthanol et du NaOH, qui présentent également une capacité de désorption relativement élevée. Le butanol et l'eau offrent une efficacité modérée, tandis que l'acétone, le mélange eau + méthanol et le HCl affichent les plus faibles taux de désorption. Ces résultats indiquent que les solvants organiques, en particulier l'éthanol, sont plus aptes à extraire la rhodamine B adsorbée, probablement en raison de leur polarité et de leur capacité à perturber les interactions entre le colorant et la surface de la bentonite. À l'inverse, les milieux acides comme le HCl se révèlent inefficaces pour ce processus.

II.3.1.2 Régénération par l'éthanol

L'étude de la régénération a été effectuée à travers différents cycles d'adsorption-désorption, en utilisant le meilleur éluant qui est l'éthanol. Les résultats sont représentés sur la figure II-29.

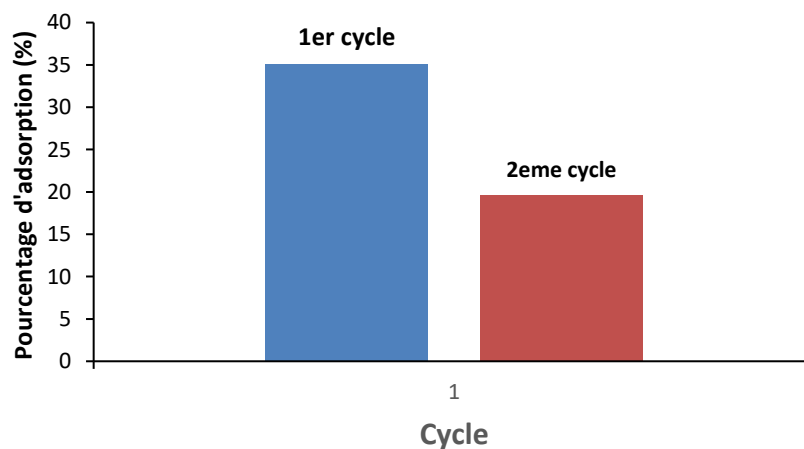


Figure II-29 : Régénération de la bentonite après désorption de la Rhodamine B par l'éthanol.

L'évaluation de la réutilisabilité du matériau adsorbant a été réalisée sur deux cycles d'adsorption-désorption pour la Rhodamine B. Les résultats indiquent une baisse de l'efficacité entre les deux cycles. Le taux de désorption passe d'environ 35 % au premier cycle à près de 20 % au deuxième cycle, traduisant une diminution notable des performances de désorption. Cette perte d'efficacité peut s'expliquer par une saturation partielle des sites actifs ou par une

modification du matériau au cours du cycle précédent. Faute de matière suffisante récupérée après le second cycle, il n'a pas été possible de poursuivre l'expérimentation au-delà.

II.4 AFFINITE D'ADSORPTION

L'affinité d'adsorption est la quantité de Rouge Congo et Rhodamine B adsorbée par la bentonite, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos deux colorants, mesurée à 55 °C, est représentée sur la figure II-28.

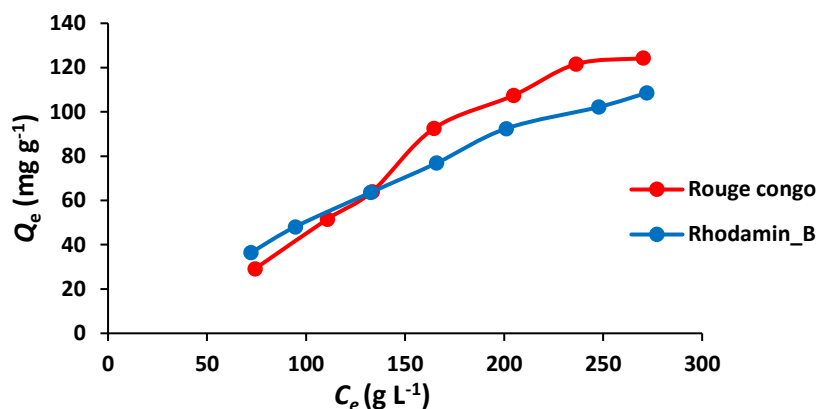


Figure II-30 : Affinité de Rouge Congo et Rhodamine B vis-à-vis de bentonite, à 55 °C.

On remarque que, pour les deux colorants, plus la concentration augmente, plus la bentonite en adsorbe. Cependant, à partir d'une certaine concentration (environ 140 g L^{-1}), le Rouge Congo est mieux adsorbé que la Rhodamine B. Cela veut dire que la bentonite a une meilleure affinité pour le Rouge Congo, surtout quand la concentration devient élevée. On voit aussi que la courbe du Rouge Congo commence à se stabiliser vers la fin, ce qui peut indiquer que la bentonite atteint sa capacité maximale d'adsorption. Cette affinité peut s'expliquer par la solubilité des 2 colorants dans l'eau. En effet, la solubilité de la Rhodamine B est deux fois plus grande que celle du Rouge Congo. Cette dernière a plus d'affinité avec l'eau que le matériau.

II.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons étudié et comparé l'adsorption de deux colorants synthétiques, le Rouge Congo et la Rhodamine B, sur la bentonite brute. L'étude cinétique a

montré que l'adsorption de ces polluants est rapide au cours des 10 premières minutes pour les deux colorants, les courbes tendant ensuite vers un palier. À partir des résultats cinétiques, le temps d'équilibre a été déterminé à 2 heures.

L'adsorption du Rouge Congo s'ajuste bien au modèle du pseudo-second ordre, avec une contribution notable du modèle d'Elovich. En revanche, l'adsorption de la Rhodamine B suit davantage le modèle du pseudo-premier ordre, avec une influence marquée du modèle de diffusion intra-particulaire.

Les isothermes expérimentales ont révélé une augmentation de la quantité adsorbée avec la température du bain, indiquant un processus favorisé par la chaleur. Selon la classification de Giles et al., ces isothermes sont de type L et sont bien décrites par le modèle de Freundlich. L'étude thermodynamique a enfin montré que l'adsorption des deux colorants est un processus endothermique et spontané avec un système adsorbant-adsorbé désordonné.

Concernant la désorption, les résultats ont montré que le NaOH est le solvant le plus efficace pour la désorption du Rouge Congo, tandis que l'éthanol l'est pour la Rhodamine B. la bentonite brute a montré une capacité de réutilisation plus limitée pour la Rhodamine B, avec seulement deux cycles de régénération efficaces.

Références

- [1] F. Boylu, Optimization of foundry sand characteristics of soda-activated calcium bentonite, *Appl. Clay Sc.* 52 (2011) 104–108
- [2] N.T. Tu, T.V. Thien, P.D. Du, V.T. Chau, T.X.Mau, D.Q. Khieu. Adsorptive removal of Congo red from aqueous solution using zeolite imidazolate framework-67. *J Environ Chem Eng.* 6(2) (2018) 2269-2280.
- [3] G. Yang, L. Wu, Q. Xian, F. Shen, J. Wu, Y. Zhang. Removal of Congo red and methylene Blue from aqueous solutions by vermicompost-derived biochars. *Plos One.* 11(5) (2016).
- [4] C. Tian, C. Feng, M. Wei, Y. Wu. Enhanced adsorption of anionic toxic contaminant Congo red by activated carbon electrostatic amine modification. *Chemosphere.* 208 (2018) 476-483.
- [5] E. Koller, aide-mémoire génie chimique, 3ème Ed. Dunod, Paris, 2009.
- [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.* 29 (2003) 147-156.
- [7] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24 (1898) 1–39.
- [8] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [9] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J. Sanitary Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–59.
- [10] M. Low, Kinetics of chemisorption of gases on solids, *Chem. Rev.* 60 (1960) 267–312.
- [11] S.H. Chien, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44 (1980) 265–268.
- [12] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D. Smith, Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *J. Colloid Interface Sci.* 3 (1960) 3973–3993.

- [13] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [14] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [15] W.J. Massechelein, *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*, Edition CER, Doc Sprliege, 1996.
- [16] J.H. Van 't Hoff, *Études de dynamique chimique (Studies in dynamic chemistry)*, 1884.
- [17] H. Mahmoodian, O. Moradi, I. Tyagi, A. Maity, M. Asif, V.K. Gupta, Enhanced removal of methyl orange from aqueous solutions by poly HEMA-chitosan-MWCNT nanocomposite, *J. Mol. Liq.* 202 (2015) 189–198.
- [18] C.Srilakshmi, T. Thirunavukkarasu, Enhanced adsorption of Congo red on micro wave synthesized layered Zn-Al double hydroxides and its adsorption behaviour using mixture of dyes from aqueous solution, *Inorg. Chem. Commun.* 100 (2019) 107–117.
- [19] A. Wang, B. Li, Y. Wang, X. Sun, S. Bian, H. Shang, Z. Zhao, K. Fan, Adsorption behavior of Congo Red on Carbon Materials Based of Humic Acid, *New Journal of Chemistry.* 46 (2022) 498-510.
- [20] R.Ghibate, O.Senhaji, R.Taouil, Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate peel, *CSCEE.* 3 (2021) 100078.
- [21] R. Ghibat, O. Senhaji, R. Taouil, R. Ghibat, O. Senhaji, R. Taouil, Kinetic and thermodynamic approaches on Rhodamine B adsorption onto pomegranate, *CSCEE*, 3 (2021) 100078.
- [22] D.L. Postai, C.A. Demarchi, F. Zanatta, Melo, D.C.C., and Rodrigues, C.A., 2016, Adsorption of Rhodamine B and methylene blue dyes using waste of seeds of *Aleurites Moluccana*, a low cost adsorbent, *Alexandria Eng. J.*, 55 (2), 1713–1723.
- [23] Y. Li, X. Yan, X. Hu, R. Feng, and M. Zhou, Trace pyrolyzed ZIF-67 loaded activated carbon pellets for enhanced adsorption and catalytic degradation of Rhodamine B in water, *Chem. Eng. J.*, 375 (2019), 122003.
- [24] W. Konicki, D. Siber, and U. Narkiewicz, Removal of Rhodamine B from aqueous solution by ZnFe₂O₄ nanocomposite with magnetic separation performance, *Pol. J. Chem. Technol.*, 19 (4) (2017), 65–74.
- [25] Belachew, N., Rama Devi, D., and Basavaiah, K. Green, synthesis and characterisation of

-Serine capped magnetite nanoparticles for removal of Rhodamine B from contaminated water, *J. Exp. Nanosci.*, 12 (1) (2017) 114–128.

- [26] S. Ramuthai, V. Nandhakumar, M. Thiruchelvi, S Arivoli, V. Vijayakumaran, Rhodamine B Adsorption Kinetic, Mechanistic and Thermodynamic Studies, *E-J CHEM.* 6 (2009) 363- 373.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était d'étudier et de comparer l'adsorption de deux colorants synthétiques le Rouge Congo (RC), un colorant anionique, et la Rhodamine B (RhB), un colorant cationique sur un matériau naturel, abondant et peu coûteux : la bentonite brute. Ce choix s'inscrit dans une démarche de valorisation de ressources locales pour le traitement des eaux usées industrielles, dans un contexte où la pollution par les colorants constitue un enjeu environnemental et sanitaire majeur.

L'étude cinétique a permis de suivre l'évolution de l'adsorption en fonction du temps, révélant que l'équilibre est atteint au bout de 120 minutes pour les deux colorants. Les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des modèles cinétiques du pseudo-premier ordre, du pseudo-deuxième ordre, du modèle d'Elovich et de la diffusion intra-particulaire. Ces ajustements ont mis en évidence des mécanismes d'adsorption distincts selon le type de colorant, confirmant l'influence de leur nature chimique : l'adsorption du Rouge Congo suit principalement le modèle du pseudo-second ordre avec une contribution du modèle d'Elovich, tandis que celle de la Rhodamine B est mieux décrite par le modèle du pseudo-premier ordre avec une contribution de la diffusion intra-particulaire.

L'analyse des isothermes d'adsorption selon les modèles de Freundlich et de Langmuir a apporté des informations complémentaires sur la capacité d'adsorption et la nature des interactions entre les colorants et la bentonite. Les isothermes sont de type L selon la classification de Giles, indiquant une bonne affinité entre l'adsorbant et les deux colorants.

En ce qui concerne la désorption, les résultats ont révélé que le NaOH est le solvant le plus efficace pour le Rouge Congo, tandis que l'éthanol s'est avéré plus adapté à la Rhodamine B. S'agissant de la régénération de l'adsorbant, la bentonite brute a montré une meilleure stabilité et réutilisabilité pour le Rouge Congo, alors que pour la Rhodamine B, l'efficacité de régénération n'a été maintenue que durant deux cycles.

Au final, cette étude démontre que la bentonite brute constitue un adsorbant efficace pour l'élimination de colorants organiques de natures variées. Les performances d'adsorption

Conclusion générale et recommandation

sont influencées par plusieurs facteurs, notamment la charge du colorant, le choix du solvant de désorption et le potentiel de régénération du matériau. Ces résultats mettent en lumière le potentiel de la bentonite dans le traitement des effluents industriels et ouvrent des perspectives pour des travaux futurs visant à optimiser les conditions d'adsorption ainsi qu'à renforcer la durabilité et réutilisation de l'adsorbant.