



République Algérienne Démocratique et Populaire
UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS - MOSTAGANEM
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de Génie des Procédés



N° D'ORDRE :...../2026

THESE

Présentée Par

M^{elle} BOUSEMAT Hadjer

Pour l'obtention du

DIPLOME DE DOCTORAT 3^{ème} Cycle

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie chimique

**Adsorption binaire de polluants par une argile
de type 2 :1 modifiée**

Date de soutenance : 04/06/ 2026

Devant le jury :

Président	TERKHI Sabria	Professeure	Université de Mostaganem
Examineurs	DRISSI Mokhtaria	Professeure	Université de Tiaret
	FEDDAL Imene	MCA	Université de Mostaganem
	DRIOUCH Aouatef	Professeure	Université de Mostaganem
Directeur de thèse	ZIANE Samira	Professeure	Université de Mostaganem
Membre invité	BESSAHA Fatiha	Professeure	Université de Mostaganem

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

L'aboutissement de cette thèse n'aurait pas été possible sans le soutien, l'accompagnement et les conseils de nombreuses personnes et institutions auxquelles j'aimerais exprimer ici toute ma reconnaissance.

Ce travail de recherche a été mené au sein du Laboratoire SEA2M (Structure, Élaboration et Applications des Matériaux Moléculaires), Université de Mostaganem. Une partie des analyses a été réalisée au Laboratoire de Physique de l'Université de Sakarya (Turquie), grâce au précieux appui scientifique du Professeur Ali Çuroh, que je remercie chaleureusement.

*Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à ma directrice de thèse, Madame la Professeure **ZIANE-HEZIL Samira**, pour la confiance qu'elle m'a accordée, la rigueur de son encadrement et la qualité de ses orientations scientifiques et pédagogiques, qui ont guidé et enrichi ce travail.*

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail, et de contribuer ainsi à son aboutissement académique :

- *Madame la Professeure **TERKHI Sabria**, Université de Mostaganem, qui a accepté de présider le jury de soutenance.*
- *Madame la Professeure **DRISSI Mokhtaria**, Université de Tiaret, en qualité d'examinatrice.*
- *Madame la Professeure **DRIOUACH Aouatef**, Université de Mostaganem, en qualité d'examinatrice.*
- *Madame **FEDDAL Imene**, Maître de Conférences A, Université de Mostaganem, également examinatrice de cette thèse*

*Je remercie également Madame la Professeure **BESSAHA Fatiha**, Université de Mostaganem, en tant que membre invité du jury, pour sa présence, l'intérêt accordé à ce travail et son soutien.*

Leur participation constitue un honneur et enrichit cette soutenance par la richesse de leurs regards experts.

Ma gratitude va également à Madame Nemchi Fadela, directrice du laboratoire SEA2M, pour son soutien et son engagement institutionnel.

J'exprime aussi mes sincères remerciements à la Professeure Abdelmalek Fatiha, du département de Génie des procédés de l'Université de Mostaganem et Présidente de la formation doctorale, pour son intérêt scientifique, ses conseils et son accompagnement.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance aux ingénieures et laborantines du SEA2M, notamment SADJI Rabiaa et TAHRA Hasnia, pour leur disponibilité et leur précieux soutien technique.

Je remercie aussi les techniciens du laboratoire pédagogique de chimie de la Faculté des Sciences Exactes, dont la compétence et l'assistance ont contribué au bon déroulement de mes travaux expérimentaux.

Mes pensées reconnaissantes vont également à mes collègues et amies Dellali Halima, Benahedda Abir, Kouroulou Zoubida, Ammar Amine et Bensaid Nesrine, pour leur solidarité, leur soutien constant et les moments inoubliables partagés tout au long de ce parcours doctoral.

Je souhaite également adresser ma gratitude la plus profonde à ma famille. À la mémoire de mon père, qui a toujours souhaité me voir accéder au grade de docteur et dont le souvenir m'a accompagnée tout au long de ce travail. À ma mère, pour ses sacrifices et son soutien indéfectible. À mes frères et sœurs, pour leurs encouragements permanents, leur patience et leur présence réconfortante.

Mes pensées reconnaissantes vont aussi à mes collègues et amis, dont le soutien, la bienveillance et les échanges enrichissants ont marqué ce cheminement académique et humain. À toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse, j'adresse l'expression de ma gratitude la plus sincère.

Table des matières

Remerciements

Résumé

Liste des abréviations

INTRODUCTION GENERALE	1
REFERENCES	3
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I.1. INTRODUCTION	5
I.2. LES MINERAUX ARGILEUX : PRINCIPES FONDAMENTAUX ET CLASSIFICATIONS	5
I.3. LES ARGILES TYPE 2 :1	6
I.4. MODIFICATION DE L'ARGILE TYPE 2 :1	7
I.4.1. Activation des argiles de type 2:1 par traitement acide	8
I.4.1.1. Tendances d'activation des argiles 2:1 dans la recherche	10
I.5. POLLUANTS ORGANIQUES	11
I.5.1. Rouge Congo	11
I.5.2. Bleu Bemacid.....	12
I.5.3. Rejets industriels mondiaux de bleu Bemacid et de rouge Congo : répartition géographique, concentrations et sites de rejet	14
I.6. ADSORPTION DES COLORANTS ORGANIQUES	15
I.6.1. Adsorption du rouge Congo	15
I.6.2. Adsorption du bleu Bemacid.....	17
I.7. ADSORPTION BINAIRE	18
I.8. CONCLUSION	19
REFERENCES	20
CHAPITRE II : CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES ADSORBANTS	27
II.1. INTRODUCTION	27
II.2. CARACTERISATION CHIMIQUE	28
II.3. PREPARATION DES NOUVEAUX ADSORBANTS	29
II.3.1. Propriétés de l'agent chimique de modification (acide chlorhydrique : HCl)	29
II.3.2. Technique de modification chimique par l'acide chlorhydrique	29
II.4. CARACTERISATION DES ADSORBANTS MODIFIES CHIMIQUEMENT	30

II.4.1. Analyse DRX	30
II.4.2. Caractérisation thermique	32
II.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	35
II.4.3.1. Impact du traitement sur la distribution des tailles de pores et les propriétés Texturales...	38
II.4.3.2. Analyse par spectroscopie EDX	39
II.4.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	40
II.4.5. Caractérisation électrocinétique et dimensionnelle des particules	42
II.4.6. Détermination de la surface spécifique	43
II.5. CONCLUSION	46
REFERENCES	47
CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUE SUR UNE ARGILE 2:1 :	
CAS DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGO (ADSORPTION MONO-SOLUTE)	51
III.1. INTRODUCTION	51
III.2. ADSORPTION DE COLORANTS ANIONIQUES	52
III.2.1. Méthodes et paramètres expérimentaux.....	52
III.2.2. Propriétés du bleu Bemacid et du rouge Congo	55
III.2.3. Balayage	56
III.2.4. Courbe d'étalonnage.....	57
III.3. ADSORPTION DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGO	59
III.3 .1. Effet du pH.....	59
III.3.1.1. Bleu Bemacid.....	59
III.3.1.2. Rouge Congo	61
III.3.2. Etude de la cinétique d'adsorption	62
III.3.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre	65
III.3.2.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	67
III.3.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire	68
III.3.2.4. Modèle d'Elovich.....	70
III.3.3. Isothermes et équilibre d'adsorption	72
III.3.4. Sélectivité et performance de l'adsorption.....	76
III.3.5. Analyse des isothermes d'adsorption	76
III.3.5.1. Isotherme de Langmuir	77
III.3.5.2. Isotherme de Freundlich	79
III.3.5.3. Modèles de Langmuir Freundlich et de Redlich-Peterson	80
III.3.6. Propriétés thermodynamiques	88

III.4. ÉVALUATION COMPARATIVE AVEC D'AUTRES ADSORBANTS	89
III.5. DESORPTION ET REGENERATION	91
III.5.1. Étude de la désorption	91
III.5.2. Évaluation du potentiel de régénération	91
III.6. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER	92
III.7. MEB-EDX	93
III.8. PROCESSUS D'INTERACTION	95
III.9. CONCLUSION	97
REFERENCES	98
CHAPITRE IV : ÉTUDE DE L'ADSORPTION BINAIRE DU ROUGE CONGO ET DU BLEU BEMACID	
PAR UNE ARGILE DE TYPE 2:1 BRUTE ET MODIFIEE	103
IV.1. INTRODUCTION	103
IV.2. Conditions expérimentales.....	104
IV.2.1. Détermination des longueurs d'ondes	104
IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage.....	104
IV.2.3. Paramètres expérimentaux étudiés	105
IV.3. ANALYSE CINETIQUE.....	108
IV.3.1. Étude cinétique de l'adsorption	108
IV.3.2. Étude de l'adsorption relative et de la sélectivité des matériaux.....	113
IV.3.2.1. Adsorption relative.....	113
IV.3.2.2. Sélectivité de l'Adsorption	113
IV.3.3. Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre	116
IV.3.4. Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	118
IV.3.5. Évaluation de la diffusion intra-particulaire.....	119
IV.3.6. Évaluation de l'adsorption selon le modèle d'Elovich	120
IV.4. ETUDE DES EQUILIBRES EQUIMOLAIRES	121
IV.4.1. Equilibre des isothermes équimolaires.....	121
IV.4.2. Affinité d'adsorption	124
IV.4.3. Analyse de l'adsorption a l'équilibre en conditions mono-soluté et binaire	125
IV.4.4. Étude des comportements isothermiques en système binaire	126
IV.4.4.1. Aperçu général	126
IV.4.4.2. Modèles appliqués pour les isothermes en mode binaire.....	126
IV.4.4.2.1. Modèle de Langmuir non modifié.....	127
IV.4.4.2.2. Modèle de Langmuir étendu (généralisé)	127

IV.4.4.2.3. Modèle de Sips étendu.....	127
IV.4.4.2.4. Isotherme d'adsorption et modélisation 3D	131
IV.5. Propriétés thermodynamiques	133
IV.6. MECANISME D'ADSORPTION BINAIRE DE RC ET BB	133
IV.7. CONDITIONS NON EQUIMOLAIRES.....	135
IV.7.1. Étude des mélanges binaires dans des conditions non-équimolaires.....	135
IV.7.2. Modélisation des isothermes en conditions non équimolaires	142
IV.7.2.1. Contexte général	142
IV.7.2.2. Modèle de Langmuir étendu	144
IV.7.2.3. Modèle de Freundlich étendu pour systèmes multi composants (Sheindorf-Rebhun-Sheintuch, SRS).....	146
IV.7.2.4. Isotherme de Freundlich étendue (approche de Fritz et Schlunder)	150
IV.8. CONCLUSION	152
REFERENCES	155
CONCLUSION GENERALE	159
PERSPECTIVES	162

ملخص

الهدف الرئيسي من هذا العمل هو تقييم التفعيل الحمضي لطين من نوع 2:1 عند تراكيز مختلفة من حمض الهيدروكلريك من أجل الحصول على مواد معدلة، ثم دراسة الادمصاص الثنائي للملوثين عضويين على المادة الأكثر كفاءة، مع مقارنة منهجية بالطين الخام (Be). تُظهر التحليلات التركيبية والشكلية (DRX، ATD/ATG، MEB/EDS، FTIR و BET) إعادة تنظيم جزئية للشبكة البلورية، وزيادة ملحوظة في المساحة السطحية النوعية من 15.83 م²/غ للطين الخام Be إلى 86.75 م²/غ ل B-8N، وتحسن في المسامية، وظهور أسطح ثلاثية الأبعاد تُسهل الامتزاز.

يعتمد امتزاز الصبغات الأنيونية كونغو الأحمر (RC) وبلو بيماسيد (BB) بشكل كبير على الرقم الهيدروجيني، مع قيم مثلى تبلغ 5.3 ل RC و 6.4 ل BB. تتبع الحركية نموذج الرتبة الزائفة الثانية، مما يشير إلى آلية يهيمن عليها التفاعلات الكيميائية وتبادل الشحنات. وتشير المعاملات الترموديناميكية إلى عملية تلقائية، ماصة للحرارة، ومفضلة من حيث الإنتروبيا، تتضمن تفاعلات كهروستاتيكية، روابط هيدروجينية، وتفاعلات كارهة للماء.

في الظروف الثنائية، يظهر التنافس بين RC و BB بوضوح. تم نمذجة الإيزوثرميات المتكافئة عند 25 °م و 55 °م باستخدام نموذج Sips، وعُرضت النتائج على شكل أسطح ثلاثية الأبعاد، مما يتيح تصورًا واضحًا للتفاعلات التنافسية. كما تم تطبيق نماذج لانغموير المعمم، لانغموير الموسع، Fritz–Schlunder ونموذج SRS، حيث قدم نموذج SRS التفسير الأدق للتفاعلات.

ترتيب كفاءة المواد واضح $B-8N > B-5N > B-3N > B-1N > Be$ ، مما يبرز تفوق المواد المُفعَّلة من حيث قدرة الامتزاز، الاستقرار الحراري وقابلية التجديد، ويكشف عن إمكانياتها في معالجة المخلفات العضوية المعقدة واستثمارها في تطبيقات بيئية مستدامة. الكلمات المفتاحية: الادمصاص المشترك، الطين، النمذجة، الآلية، الملوثات العضوية، الحركية.

Résumé

L'objectif principal de ce travail consiste à évaluer l'activation acide d'une argile de type 2:1 à différentes normalités d'HCl afin d'obtenir des matériaux modifiés, puis à étudier l'adsorption binaire de deux polluants organiques sur le matériau le plus performant, avec une comparaison systématique à l'argile brute (Be).

Les analyses structurales et morphologiques (DRX, ATD/ATG, MEB/EDS, FTIR et BET) mettent en évidence une réorganisation partielle du réseau cristallin, une augmentation notable de la surface spécifique (de 15,83 m²/g pour Be à 86,75 m²/g pour B-8N), une amélioration de la porosité ainsi que l'émergence de surfaces tridimensionnelles favorables à l'adsorption.

L'adsorption des colorants anioniques Rouge Congo (RC) et Bleu Bemacid (BB) dépend fortement du pH, avec des valeurs optimales de 5,3 pour RC et 6,4 pour BB. La cinétique suit le modèle pseudo-second ordre, suggérant un mécanisme dominé par les interactions chimiques et l'échange de charges. Les paramètres thermodynamiques indiquent un processus spontané, endothermique et entropiquement favorisé, impliquant des interactions électrostatiques, des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes.

En conditions binaires, la compétition entre RC et BB est manifestée. Les isothermes équimolaires à 25 °C et 55 °C ont été modélisés avec le modèle de Sips, et les résultats sont présentés sous forme de surfaces 3D, permettant une visualisation claire des interactions compétitives. Les modèles de Langmuir généralisé, Langmuir étendu, Fritz–Schlunder et SRS ont également été appliqués, le modèle SRS offrant l'interprétation la plus fine des interactions. L'ordre de performance des matériaux est clair : $B-8N > B-5N > B-3N > B-1N > Be$, soulignant la supériorité des matériaux activés en termes de capacité d'adsorption, de stabilité thermique et de régénéralité, et révélant leur potentiel pour le traitement des effluents organiques complexes ainsi que pour leur valorisation dans des applications environnementales durables.

Mots clés : co-adsorption, argile, modélisation, mécanisme, polluants organiques, caractérisation.

Abstract

The main objective of this work is to evaluate the acid activation of a 2:1 type clay at different HCl normalities to obtain modified materials, and then to study the binary adsorption of two organic pollutants on the most efficient material, with a systematic comparison to the raw clay (Be).

Structural and morphological analyses (XRD, TGA/DTG, SEM/EDS, FTIR, and BET) revealed a partial reorganization of the crystal lattice, a significant increase in specific surface area (from 15.83 m²/g for Be to 86.75 m²/g for B-8N), improved porosity, and the emergence of three-dimensional surfaces favorable for adsorption.

The adsorption of the anionic dyes Congo Red (RC) and Bemacid Blue (BB) strongly depends on pH, with optimal values of 5.3 for RC and 6.4 for BB. The kinetics follow the pseudo-second-order model, suggesting a mechanism dominated by chemical interactions and charge exchange. Thermodynamic parameters indicate a spontaneous, endothermic, and entropy-favored process, involving electrostatic interactions, hydrogen bonding, and hydrophobic interactions.

Under binary conditions, competition between RC and BB is evident. Equimolar isotherms at 25 °C and 55 °C were modeled using the Sips model, and the results are presented as 3D surfaces, allowing clear visualization of competitive interactions. The generalized Langmuir, extended Langmuir, Fritz–Schlunder, and SRS models were also applied, with the SRS model providing the most detailed interpretation of the interactions.

The performance ranking of the materials is clear: B-8N > B-5N > B-3N > B-1N > Be, highlighting the superiority of the activated materials in terms of adsorption capacity, thermal stability, and regenerability, and revealing their potential for the treatment of complex organic effluents and their valorization in sustainable environmental applications.

Keywords: co-adsorption, clay, modeling, mechanism, organic pollutants, characterization.

Liste des abréviations

T-O-T : Structure tétraédrique–octaédrique–tétraédrique

HCl : Acide chlorhydrique

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BET : Méthode de Brunauer–Emmett–Teller

pH_{zc} : pH au point de charge nulle

CEC : Capacité d'échange cationique

DRX : Diffraction des rayons X

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

MEB : Microscopie électronique à balayage

ImageJ : Logiciel de traitement et d'analyse d'images scientifiques

IUPAC: International Union of Pure and Applied Chemistry

Be : Argile brute

PIE : Point isoélectrique

RC: rouge Congo

BB: Bleu Bemacid

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

UV : Ultra-violet

XRF : Fluorescence des rayons X

B-1N : Échantillon B traité avec une solution de normalité 1 N

B-3N : Échantillon B traité avec une solution de normalité 3 N

B-5N : Échantillon B traité avec une solution de normalité 5 N

B-8N : Échantillon B traité avec une solution de normalité 8 N

λ_{max} : Longueur d'onde maximale d'absorption

SRS : Modèle de Sheindorf, Rebhun et Sheintuch

FZ : Modèle Fritz–Schlunder

INTRODUCTION GENERALE

À l'échelle mondiale, la demande en eau de qualité augmente pour divers usages, notamment la consommation, l'irrigation, l'assainissement et les applications industrielles. L'industrialisation continue ainsi que l'expansion des secteurs textile, pharmaceutique et agroalimentaire ont favorisé l'utilisation des colorants synthétiques [1] en raison de leurs propriétés tinctoriales vives, de leur stabilité chimique et de leur résistance dans divers milieux [2]. Cependant, cette dynamique entraîne une accumulation progressive dans l'environnement, en particulier dans les rejets industriels, générant des problèmes environnementaux. Parmi ces polluants, le Rouge Congo (RC) [3] et le Bleu Bemacid (BB) suscitent des inquiétudes particulières en raison de la complexité de leur structure chimique, qui rend leur dégradation biologique d'autant plus difficile. Ces substances persistantes peuvent ainsi se retrouver à long terme dans les milieux aquatiques, contribuant à la dégradation de la qualité de l'eau et à la perte de biodiversité [4]. La production mondiale annuelle de colorants synthétiques atteint près de 700 000 tonnes, réparties en plus de 10 000 variétés. Les colorants azoïques, parmi lesquels le Rouge Congo, sont largement utilisés par l'industrie textile en raison de leurs propriétés tinctoriales et de la stabilité de leur structure dans différents milieux. Néanmoins, près de 10 % de ces colorants sont rejetés dans l'environnement lors des opérations de teinture, contribuant ainsi à la pollution des milieux aquatiques.[5]. Au niveau du continent africain, le secteur textile serait responsable d'environ 80 % de la pollution par les colorants dans les milieux aquatiques, en raison d'un traitement insuffisant des effluents et de l'absence fréquente d'une réglementation environnementale. En Algérie, les effluents du secteur textile contiennent notamment des concentrations élevées de colorants azoïques, tels que le Rouge Congo, pouvant atteindre 1000 mg/L dans certaines zones de production [6].

Pour traiter ce problème, plusieurs méthodes ont été testées, mais l'adsorption demeure l'une des plus performantes [7]. En effet, elle présente plusieurs avantages : sa mise en œuvre est simple et peu coûteuse ; elle permet également de traiter des solutions diluées sans générer de sous-produits toxiques [8]. Les argiles naturelles, notamment celles de type 2 :1 comme la montmorillonite, sont largement utilisées pour adsorber les colorants grâce à leur structure feuilletée et à leur forte capacité d'échange cationique.[9]. L'argile 2 :1 modifiée favorise une interaction plus efficace avec les molécules organiques que les argiles de type 1 :1 ou les argiles non modifiées [10]. De plus, comparée à des matériaux de référence tels que le charbon actif,

l'argile est peu coûteuse, largement disponible et facilement régénérable, ce qui en fait un matériau particulièrement adapté aux applications à grande échelle [11].

Cette étude se concentre sur l'adsorption binaire du Rouge Congo et du Bleu Bemacid sur une argile de type 2 :1, brute et modifiée. Avant l'étude binaire, une étape préliminaire de mono-adsorption est réalisée afin de caractériser la capacité d'adsorption de chaque colorant séparément sur le matériau brut et les matériaux modifiés. Cette étape permet d'examiner les paramètres influençant l'adsorption, notamment le pH, le temps de contact, la concentration des polluants et la température. Des tests de désorption et de régénération sont également effectués pour évaluer la durabilité des adsorbants après plusieurs cycles adsorption-désorption.

Sur la base des résultats obtenus, l'étude principale porte sur l'adsorption binaire, en utilisant le matériau modifié le plus performant ainsi que l'argile brute afin d'analyser la compétition entre les deux colorants. Les isothermes binaires en conditions équimolaires sont modélisés à l'aide des modèles de Langmuir classique, Langmuir étendu et Sips étendu, ce dernier permettant une visualisation des interactions compétitives sous forme de surfaces 3D pour le meilleur adsorbant. Pour les conditions non équimolaires, les modèles de Fritz-Schlunder et SRS sont appliqués afin de décrire et d'interpréter finement les mécanismes d'adsorption impliqués. Cette approche intégrée permet d'évaluer la capacité d'adsorption, la compétition entre colorants et d'identifier les conditions optimales pour une adsorption efficace. Une analyse thermodynamique complète l'étude afin de déterminer les variations d'énergie associées aux phénomènes d'adsorption et de préciser les conditions favorables à une adsorption optimale.

La caractérisation des matériaux sera effectuée à l'aide de techniques avancées telles que la DRX, la MEB, la détermination du potentiel zêta, l'analyse BET ainsi que l'analyse EDX pour l'étude des interactions avec polluants. Le travail s'organise de la façon suivante :

Le premier chapitre présente une revue de la littérature sur les colorants synthétiques, leurs impacts environnementaux, ainsi que sur les procédés d'adsorption.

Le deuxième chapitre présente la préparation des matériaux, notamment la modification acide des argiles de type 2 :1, ainsi que les différentes techniques de caractérisation utilisées pour évaluer leurs propriétés structurales, morphologiques et texturales. Ce chapitre fournit un aperçu complet des matériaux étudiés et des méthodes expérimentales employées pour leur analyse.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption individuelle des colorants Rouge Congo et Bleu Bemacid sur les matériaux bruts et modifiés. Il présente l'analyse des résultats expérimentaux, l'ajustement des modèles cinétiques et isothermiques appliqués à la mono-adsorption, ainsi que l'étude de la désorption et de la régénération des adsorbants pour évaluer leur durabilité.

Le quatrième chapitre porte sur l'adsorption binaire des colorants, réalisée en conditions équimolaires et non équimolaires. Il inclut l'analyse et la modélisation des résultats afin d'apprécier la performance globale des matériaux et de comprendre la compétition entre les deux colorants. Une conclusion générale est proposée afin de synthétiser les principaux résultats et d'évaluer les apports de cette étude.

REFERENCES

- [1] R.Upadhyay, W. Przysaś, B. Dave, Myco-remediation of synthetic dyes: a comprehensive review on contaminant alleviation mechanism, kinetic study and toxicity analysis, International Journal of Environmental Science and Technology 22.1 (2025): 521-538. <https://doi.org/10.1007/s13762-024-05793-4>.
- [2] CV. Nachiyar, AD. Rakshi, S. Sandhya, NBD. Jebasta, J. Nellore, Developments in treatment technologies of dye-containing effluent: a review, Case Studies in Chemical and Environmental Engineering 7 (2023): 100339. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100339>.
- [3] H. Tlili, A. Elaoud, N. Asses, JA. Fuentes-García, K. Horchani-Naifer, M. Ferhi, Magnetic Composite Nanofibers as Advanced Adsorbents for Toluidine Blue and Rouge Congo Dyes, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials (2025): 1-19. <https://doi.org/10.1007/s10904-025-03591-0>.
- [4] H. Kolya, C.W Kang, Recent advances in polymer nanocomposites for the adsorptive removal of toxic azo dyes from water, Discover Water 5.1 (2025): 28. <https://doi.org/10.1007/s43832-025-00217-x>.
- [5] R. Al-Tohamy, SS. Ali, F. Li, KM. Okasha, YAG. Mahmoud, T. Elsamahy, H. Jiao, Y. Fu, J. Sun, A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety, Ecotoxicology and environmental safety 231 (2022): 113160. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2021.113160>.

- [6] PM. Kapanga, GWA. Nyakairu, CI. Nkanga, SN. Lusamba, RM. Tshimanga, Z. Shehu, A review of dye effluents polluting African surface water: sources, impacts, physicochemical properties, and treatment methods, *Discover Water* 4.1 (2024): 85.<https://doi.org/10.1007/s43832-024-00129-2>.
- [7] LH. Abid, ZH. Mussa, IF. Deyab, LR. Al-Ameer, HFS. Al-Saedi, FF. Al-Qaim, H. Kamyab, S. Rajendran, AF.Imran , ZM. Yaseen, Walnut Shell as a bio-activated carbon for elimination of malachite green from its aqueous solution: Adsorption isotherms, kinetics and thermodynamic studies, *Results in Chemistry* 14 (2025): 102124.<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2025.102124>.
- [8] PV. Nidheesh, M. Kumar, G. Venkateshwaran, S. Ambika, S. Bhaskar, P. Ghosh, Conversion of locally available materials to biochar and activated carbon for drinking water treatment., *Chemosphere* (2024): 141566.<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.141566>.
- [9] MAUR. Al-Kazragi, DTA; Al-Heetimi, LD; Wilson , Adsorption of methyl orange on low-cost adsorbent natural materials and modified natural materials: a review, *International Journal of Phytoremediation* 26.5 (2024): 639-668.<https://doi.org/10.1080/15226514.2023.2259989>.
- [10] JA. Alexander, MA. Ahmad Zaini, A. Surajudeen, ENU. Aliyu, AU. Omeiza, Surface modification of low-cost bentonite adsorbents—A review, *Particulate Science and Technology* 37.5 (2019): 538-549.<https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>.
- [11] T. Bao, MM. Dantie, C. yan Wang, Z. Chen, Q. Tao, W. Wei, K. Cho, P. Yuan, RL. Frost, BJ. Ni, Comprehensive review of modified clay minerals for phosphate management and future prospects, *Journal of Cleaner Production* (2024): 141425.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141425>.

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. INTRODUCTION

Les matériaux argileux, du fait de leur abondance naturelle, de leur faible coût et de leurs propriétés physico-chimiques intéressantes, font l'objet d'un nombre croissant de travaux scientifiques [1]. Les argiles (phyllosilicates) possèdent une structure feuilletée, leur conférant une capacité d'échange cationique élevée ainsi que la possibilité d'interagir avec différents types de composés [2]. Ces qualités leur permettent de nombreuses applications, notamment en catalyse, en adsorption et dans le traitement des effluents.

Parallèlement, l'apparition des micro- et nanomatériaux dans le domaine de l'adsorption a considérablement renforcé les performances des dispositifs de dépollution [3], grâce à leur réactivité chimique et à leur aptitude à piéger divers polluants. Cela contribue au développement de procédés environnementaux plus efficaces et compatibles avec les principes du développement durable [4]. Dans cette perspective, cette étude bibliographique vise, d'une part, à examiner les caractéristiques des argiles, en particulier les structures 2 :1 riches en montmorillonite, et d'autre part, à analyser les perspectives offertes par les micro- et nanomatériaux, notamment en ce qui concerne leur potentiel pour l'adsorption dans les applications environnementales.

I.2. LES MINÉRAUX ARGILEUX : PRINCIPES FONDAMENTAUX ET CLASSIFICATIONS

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés d'aluminium présentant une structure cristalline feuilletée [5]. Ils sont classés en fonction des types de feuillets constituant leur structure et possèdent des propriétés spécifiques [6]. Les argiles de type 1 :1, notamment la kaolinite, sont formées d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'alumine ; elles sont généralement stables et peu expansibles [7]. Les argiles de type 2 :1, comme la montmorillonite (membre du groupe des smectites), sont constituées de deux couches tétraédriques de silice encadrant une couche octaédrique d'alumine [8]. Ces minéraux sont souvent plus expansibles et présentent une capacité d'adsorption d'eau et d'ions plus élevée que celle des argiles de type 1 :1 [9].

Les argiles mixtes 2 : 1 : 1, telles que les vermiculites, possèdent une structure plus complexe conférant des propriétés intermédiaires entre celles des argiles 2 : 1 et des argiles 1 : 1 [10]. Les argiles jouent un rôle important dans plusieurs domaines, notamment en géotechnique, où elles influencent le comportement mécanique des sols, la stabilité des fondations et les ouvrages de génie civil [11], ainsi qu'en agronomie et en gestion de l'eau, où elles assurent la rétention et la disponibilité de l'eau pour les cultures [12] grâce à leurs propriétés de rétention hydrique, d'échange cationique et de sorption des polluants [13].

I.3. LES ARGILES TYPE 2 : 1

Les argiles de type 2 : 1 se caractérisent par une structure feuilletée, constituée de deux couches tétraédriques de silice encadrant une couche octaédrique d'alumine, ce qui leur confère une grande flexibilité et une capacité d'expansion notable [14], en particulier au contact de l'eau [15]. Les groupes fonctionnels présents à leur surface, notamment -OH , -Al-OH et -Si-OH , servent de sites d'interaction avec l'eau et d'autres molécules [16].

Les groupes fonctionnels hydroxyles (-OH), associés aux groupes oxydes présents à la surface des feuillets, jouent un rôle primordial dans la réactivité chimique des argiles [17]. Les composés organiques peuvent interagir en présence d'eau grâce aux liaisons hydrogène qu'ils établissent avec celle-ci ou avec d'autres molécules constitutives [18]. Ces groupes -OH sont à l'origine de la capacité d'adsorption des argiles de type 2 : 1 dans les interactions acido-basiques et expliquent leur aptitude à échanger des cations en fonction du pH du milieu [19]. Les groupes -Al-OH , situés aux bords des feuillets, constituent des sites essentiels d'échange cationique et permettent à l'argile de retenir et d'échanger des cations métalliques tels que Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} . Certains cations peuvent être repoussés par des sites basiques, tandis que d'autres sont attirés par des sites acides, conférant à l'argile une forte réactivité chimique et contribuant à ses propriétés d'adsorption de l'eau et des polluants [20].

Les groupes silanol (≡Si-OH), localisés principalement à la surface externe des feuillets tétraédriques, jouent un rôle déterminant dans les propriétés de surface. Ils peuvent établir des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et participer à des réactions acido-basiques de surface, influençant collectivement l'adsorption, l'hydratation et la rétention des polluants organiques et métalliques [21]. La combinaison de ces groupes fonctionnels avec la structure lamellaire des argiles de type 2 : 1 explique leur forte capacité d'adsorption, indispensable pour des applications telles que la purification de l'eau, la gestion des sols ou la capture de polluants environnementaux [22]. Ainsi, les caractéristiques des groupes fonctionnels confèrent aux argiles de type 2 : 1 un rôle central dans les processus d'échange ionique et d'adsorption, ainsi

qu'une grande réactivité dans de nombreuses applications industrielles et environnementales [23]. La figure (I.1) illustre la structure typique de ces argiles, mettant en évidence la disposition des feuillets interstratifiés et les interactions possibles de l'eau et des ions avec cette structure complexe.

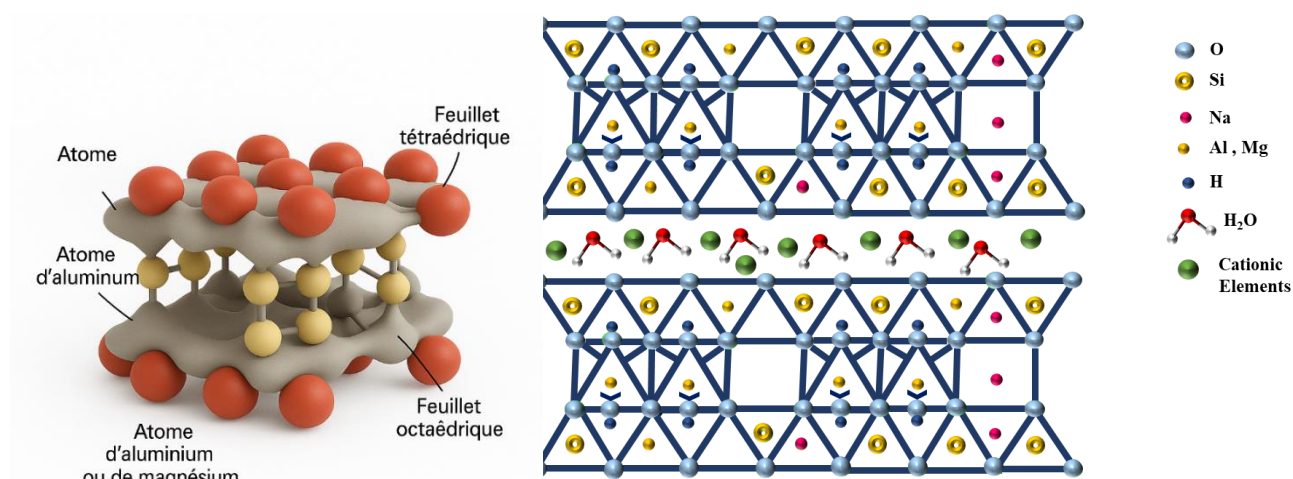


Figure I.1 : Structure des phyllosilicates de type 2 :1 avec feuillets T-O-T et espace inter-foliaire hydraté.

I.4. MODIFICATION DE L'ARGILE TYPE 2 :1

Les argiles de type 2 :1, en raison de leurs spécificités, peuvent être modifiées par diverses méthodes afin d'optimiser leurs caractéristiques d'adsorption et leur efficacité dans différents usages [24]. Ces modifications peuvent concerner la structure, la surface spécifique et la capacité d'échange ionique des argiles [25]. Le tableau (I.1) présente les principales techniques de modification des argiles 2 :1, classées selon leur nature : acides, organiques, ioniques, thermiques, par polymérisation, par imprégnation ou mécaniques.

Tableau I.1. Techniques de modification des argiles de type 2 :1 par traitements chimiques, thermiques, et physiques.

Type de modification	Méthodes courantes
Modification acide	- Traitement par HCl concentré ou dilué - Reflux acide - Attaque par H₂SO₄
Modification organique	- Échange avec des sels d'ammonium quaternaire - Greffage de surfactants cationiques ou anioniques
Modification ionique	- Échange avec NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ - Saturation mono- ou bi-ionique
Modification thermique	- Chauffage à 100–600°C - Activation thermique rapide
Modification par polymérisation	- Intercalation de polymères (ex : polyélectrolytes) - Sol-gel in situ
Modification par imprégnation	- Dépôt de sels métalliques (Fe³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺) - Séchage et activation
Modification mécanique	- Broyage intensif (broyeur planétaire) - Sonification haute énergie

Parmi les différentes techniques de modification des argiles de type 2 :1, l'activation acide est souvent considérée comme l'une des approches les plus adaptées aux applications d'adsorption. Contrairement aux modifications organiques ou par polymérisation, qui nécessitent l'ajout de réactifs spécifiques et peuvent augmenter le coût de préparation, le traitement acide est relativement simple à mettre en œuvre tout en induisant des modifications significatives des propriétés texturales. Il favorise la dissolution partielle des impuretés et de certains cations structuraux, entraînant une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux et du nombre de sites actifs accessibles. Ces améliorations contribuent directement à l'augmentation de la capacité d'adsorption des matériaux argileux, ce qui explique l'intérêt particulier accordé à cette méthode dans de nombreuses études.

I.4.1. Activation des argiles de type 2 :1 par traitement acide

L'activation acide des argiles de type 2 :1, notamment de la montmorillonite, constitue une méthode de modification largement employée pour améliorer leurs propriétés d'adsorption [26]. De nombreuses recherches utilisant des acides forts tels que HCl [27], H₂SO₄ [28] et HNO₃ [29] ont mis en évidence des améliorations significatives des propriétés de surface des

argiles, notamment de la surface spécifique, de la capacité d'échange cationique et du degré de cristallinité de la structure (Figure I.2).

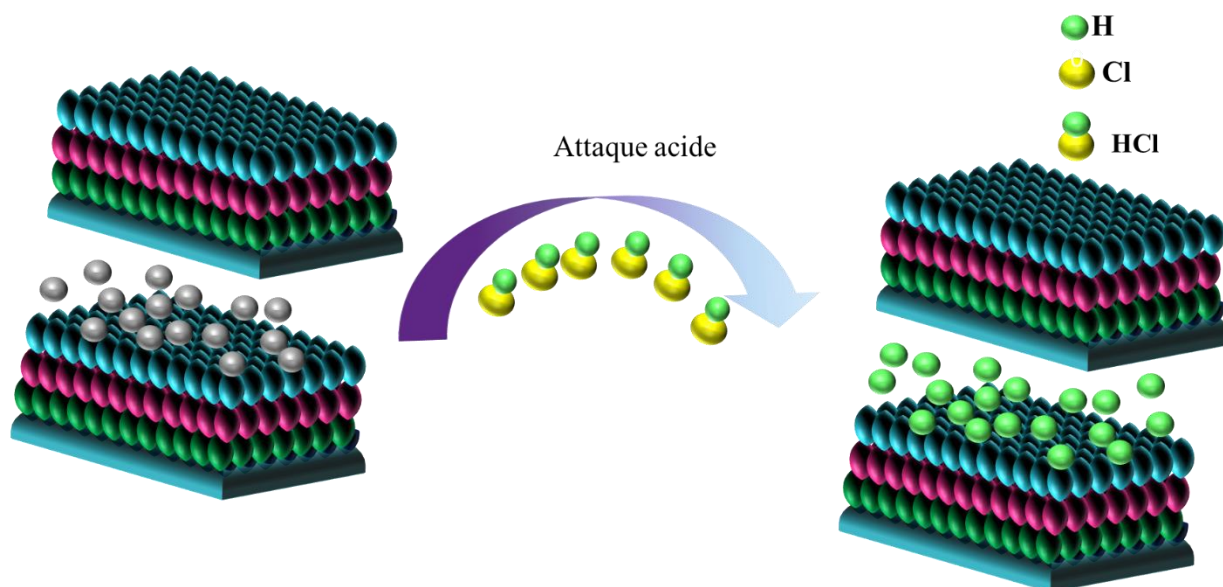


Figure I.2: Schéma illustrant l'effet d'une attaque acide (HCl) sur la structure en couches de l'argile 2:1.

Dans une étude menée par Marouf et al [30], l'activation de la montmorillonite avec de l'HCl 2 M a permis d'augmenter la surface spécifique de 59,02 m²/g pour l'argile brute à 80,55 m²/g après traitement. Parallèlement, les cations échangeables (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺) ont été remplacés par des ions H⁺, libérant ainsi ces cations dans la solution et favorisant leur dissolution à partir du réseau cristallin. Cette modification a conduit à une augmentation de la porosité et, par conséquent, du nombre de sites d'adsorption disponibles pour les molécules organiques et les polluants issus de la dégradation de la montmorillonite ou de produits associés.

Une étude complémentaire réalisée [31] a porté sur l'activation de la montmorillonite par de l'acide sulfurique (H₂SO₄) à des concentrations de 0,1 M et 0,5 M. La montmorillonite traitée avec H₂SO₄ 0,1 M a vu sa surface spécifique augmenter de 45,23 m²/g à 87,88 m²/g, puis atteindre 52,8 m²/g après activation à 0,5 M. Au cours du traitement, les cations présents sur les sites d'échange (Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺) ont été remplacés par des ions H⁺, ce qui a entraîné leur remise en solution. Parallèlement, la dissolution partielle des oxydes de fer et d'aluminium par l'acide sulfurique a généré de nouveaux sites actifs sur l'argile, améliorant ainsi sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants organiques, notamment des colorants.

Enfin, Hadoudi et al [32] ont montré qu'une activation de la montmorillonite avec de l'acide phosphorique (H₃PO₄) à 34 % permet d'augmenter significativement la surface spécifique et

de remplacer les cations échangeables (Na^+ , K^+) par des ions H^+ . Cette activation provoque également une dissolution partielle des oxydes métalliques, renforçant la réactivité chimique de l'argile, sa capacité d'adsorption et favorisant le remplissage des sites par les molécules organiques et les colorants, ainsi que l'adsorption de molécules de plus petite taille au sein des feuillets.

I.4.1.1. Tendances d'activation des argiles 2 :1 dans la recherche

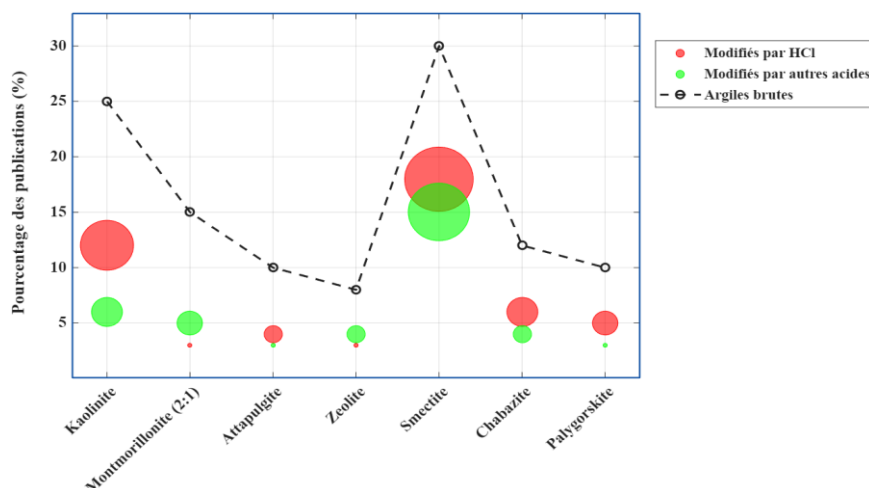


Figure I.3 : Part des argiles brutes et modifiées (HCl ou autres acides) dans la littérature scientifique.

La figure (I.3) illustre la répartition des publications scientifiques entre 2016 et 2025, basée sur les bases de données Scopus, Web of Science, ScienceDirect, Google Scholar et Springer, concernant les argiles à l'état brut ou modifiées par HCl ou d'autres acides. Le pourcentage des publications a été calculé en rapportant le nombre de publications de chaque catégorie au nombre total de publications. La smectite apparaît comme l'argile la plus étudiée, tant à l'état brut qu'à l'état modifié. En particulier, la montmorillonite (2 :1) est l'une des argiles les plus reconnues pour ses propriétés d'échange cationique [33]. Toutefois, elle semble peu étudiée lorsqu'il s'agit de sa modification par HCl, qui constitue l'une des catégories les moins explorées. Cette sous-représentation indique que la montmorillonite (2 :1) modifiée reste encore insuffisamment étudiée dans les travaux récents, malgré son fort potentiel pour l'adsorption.

I.5. POLLUANTS ORGANIQUES

Les polluants organiques, définis comme des composés chimiques d'origine carbonée, notamment ceux utilisés dans le secteur agricole, l'industrie et d'autres domaines, sont susceptibles de persister dans l'environnement, de se bioaccumuler dans les chaînes trophiques et de provoquer des effets écotoxicologiques dans les écosystèmes [34]. Les colorants azoïques et anthraquinoniques constituent particulièrement des polluants préoccupants, largement employés dans les industries textile, agroalimentaire et cosmétique [35,36]. Toutefois, leur dégradation lente, ainsi que la toxicité de certains de leurs sous-produits ou composés dérivés, soulèvent des inquiétudes environnementales [37,38].

Les colorants azoïques, contenant un groupement azo ($-N=N-$), peuvent libérer des amines aromatiques, substances reconnues pour leurs effets fortement cancérigènes et mutagènes [39]. De manière similaire, les colorants de type anthraquinonique, bien qu'efficaces et résistants à la lumière, provoquent des effets néfastes avérés sur les organismes aquatiques, notamment des effets neurotoxiques et des perturbations du système hormonal [40].

En dépit de leur persistance, et compte tenu de leur performance et de leur faible coût, ces colorants demeurent largement utilisés. Leur présence prolongée dans l'environnement souligne la nécessité de développer et de mettre en œuvre des stratégies efficaces de traitement et de réduction des émissions de ces contaminants.

I.5.1. Rouge Congo

Le Rouge Congo est un colorant azoïque dont la toxicité et les effets écotoxicologiques en font un polluant organique émergent [41]. Sa structure chimique, représentée à la Figure (I.4), comporte un groupe azoïque ($-N=N-$) lié à des noyaux aromatiques, conférant à la molécule sa couleur brillante tout en constituant une source potentielle de formation d'amines aromatiques, substances mutagènes et cancérigènes. En particulier, le groupe sulfonate ($-SO_3Na$), responsable de la solubilité de cette molécule dans l'eau, contribue à sa persistance dans l'environnement et favorise sa bioaccumulation dans les organismes aquatiques [42]. Ces caractéristiques font du Rouge Congo un colorant particulièrement dangereux pour la faune aquatique et, indirectement, pour la santé humaine.

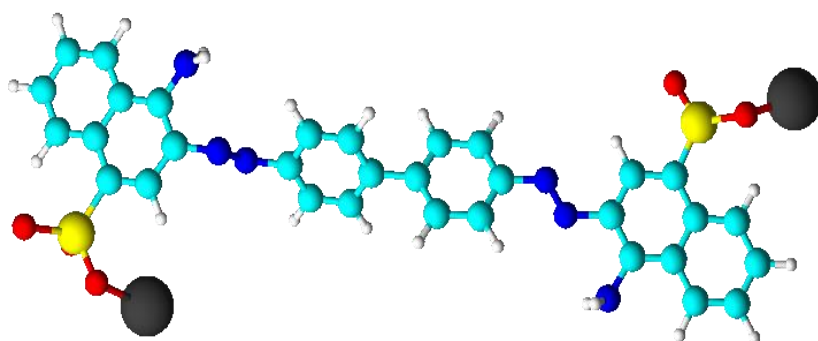


Figure I.4 : Structure chimique du colorant azoïque Rouge Congo.

I.5.2. Bleu Bemacid

Le Bleu Bemacid est un colorant de référence dans la coloration textile, de type E-TL. de type anthraquinonique [43], dont la résistance à la biodégradation et la configuration moléculaire influencent les processus d'adsorption et de photocatalyse [44]. Il s'agit d'une anthraquinone à squelette polycyclique rigide, tel qu'illustré à la Figure (I.5), présentant plusieurs groupements fonctionnels qui confèrent au colorant une affinité particulière pour différentes fibres. D'un point de vue toxicologique, il peut se transformer en substances aromatiques potentiellement dangereuses. Sa faible réactivité vis-à-vis des procédés biologiques classiques explique sa forte persistance dans les milieux aquatiques, résultant à la fois de son accumulation progressive dans les zones de rejet et des limites des méthodes de traitement conventionnelles (Sharma et al., 2017) [45].

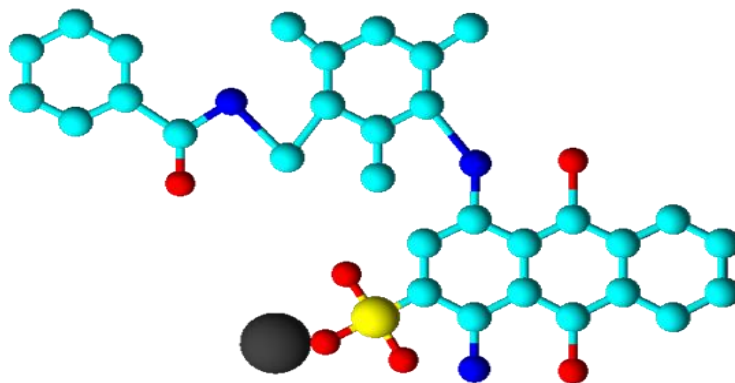


Figure I.5: Structure chimique du colorant Bleu Bemacid anthraquinonique.

Le tableau ci-dessous présente un récapitulatif des principales propriétés physico-chimiques des colorants Rouge Congo et Bleu Bemacid [46,47]

Tableau I.2. Propriétés physico-chimiques du Rouge Congo et du Bleu Bemacid.

Critère	Rouge Congo	Bleu Bemacid (E-TL)
Classe chimique	Azoïque (colorant diazo)	Anthraquinonique
Nature	Organique synthétique	Organique synthétique
Structure aromatique	Aromatique substituée (2 cycles + azo)	Noyau anthraquinone (3 cycles aromatiques)
Formule chimique	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	$C_{31}H_{34}N_3NaO_6S_2$
Masse molaire (g/mol)	696.66	599.67
Groupe fonctionnels	-N=N-, -SO ₃ ⁻ , -NH ₂	-C=O, -OH, -SO ₃ ⁻
Ionisation	Anionique en solution aqueuse	Anionique à pH neutre
Polarité	Très polaire	Moyennement à fortement polaire
Solubilité dans l'eau	Très soluble (>30 g/L)	Modérément soluble (≈10–30 g/L selon pH)
Lipophilie (log P)	Négatif (hydrophile)	Faible à modérée selon les substituants
Stabilité chimique	Bonne (résiste aux traitements biologiques)	Très bonne (très résistante)
Dégradabilité	Faible biodégradabilité	Très faible biodégradabilité
Type de polluant	Polluant organique persistant (POP)	Polluant organique persistant (POP-)
Tendance à l'adsorption	Haute affinité pour les surfaces chargées	Haute affinité pour les surfaces hydrophobes ou aromatiques
Dangerosité	Mutagène/cancérogène suspecté	Écotoxique, potentiellement cancérogène

I.5.3. Rejets industriels mondiaux de bleu Bemacid et de rouge Congo : répartition géographique, concentrations et sites de rejet

Les données les plus récentes sur les rejets industriels de Bleu Bemacid et de Rouge Congo dans les effluents aqueux à travers différents pays et continents sont présentées dans le tableau ci-dessous, indiquant les concentrations mesurées, les lieux de rejet ainsi que les références bibliographiques correspondantes.

Tableau I.3. Rejets mondiaux de Bleu Bemacid et de Rouge Congo : concentrations, pays concernés et sites de déversement.

Continent	Pays	Colorant détecté	Concentration (mg/L)	Lieu ou Station de rejet	Référence
Afrique du Nord	Tunisie	Rouge Congo	5 – 120	Zone textile de Monastir	[48]
Afrique de l'Ouest	Nigeria	Rouge Congo	30 – 80	Lagos - zones industrielles	[48]
Afrique du Nord	Maroc	Bleu Bemacid	200 – 500	Zone industrielle de Fès	[48]
Afrique de l'Est	Éthiopie	Bleu Bemacid	9.12 – 1682.9	Région textile d'Addis-Abeba	[48]
Afrique Australe	Afrique du Sud	Bleu Bemacid	150 – 300	Zone textile du Cap-Occidental	[48]
Afrique de l'Est	Kenya	Rouge Congo	30 – 70	Nairobi – zone textile	[48]
Asie	Arabie Saoudite	Rouge Congo	10 – 50	Usines textiles, Jeddah	[49]
Asie	Inde	Bleu Bemacid	~100	Effluents de Tirupur (Tamil Nadu)	[49]
Europe	Roumanie	Rouge Congo	20 – 40 (en essai)	Étude expérimentale sur ZnS	[50]

La répartition géographique des rejets de Bleu Bemacid et de Rouge Congo dans les effluents industriels à l'échelle mondiale met en évidence les différences de pratiques industrielles et de régulations environnementales selon les régions. Cette diversité souligne l'importance d'une gestion efficace des eaux usées industrielles et de la mise en œuvre de solutions de traitement adaptées, afin de réduire l'impact environnemental des colorants synthétiques, en particulier dans les zones les plus exposées à leur utilisation.

I.6. ADSORPTION DES COLORANTS ORGANIQUES

I.6.1. Adsorption du rouge Congo

Dans le Tableau (I.4), les matériaux étudiés dans différentes recherches expérimentales sont comparés pour leur capacité à éliminer le Rouge Congo, un colorant anionique problématique dans les eaux industrielles.

Tableau I.4. Caractéristiques d'adsorption de divers matériaux pour le colorant rouge Congo.

Matériau	pH	T (°C)	Temps de contact (min)	Q_{max} (mg/g)	Modèle cinétique	Modèle isotherme	Nature thermique	Nature thermodynamique	Référence
CuSnO ₂ TiO ₂	7	25-95	120	277	Pseudo second ordre	Freundlich	Endothermique	Spontanée	[51]
Nanoparticule ferrite de cobalt Fe _x CO ₃ -XO ₄	5	25	240	128,6	Pseudo premier ordre	Langmuir et Freundlich	Non spécifiée	Spontanée	[52]
Cendres volantes (fly ash)	5	50	60	22,12	Pseudo second ordre	Langmuir	Exothermique	Spontanée	[53]
Nano- composite hybride modifié au chitosan	6	30	240	104,6	Pseudo second ordre	Langmuir	Endothermique	Spontanée	[54]

(chit/AILP- KaO)									
Coque du café	6	30-50	1440	8,65	Pseudo second ordre	Langmuir	Exothermique	Spontanée	[55]

L'ensemble des adsorbants conduit à une adsorption spontanée, généralement exothermique, avec quelques exceptions pour certains nanomatériaux dont l'adsorption est endothermique. Parmi ces derniers, le $\text{CuSnO}_2/\text{TiO}_2$ et la ferrite de cobalt présentent les plus hautes capacités d'adsorption, atteignant jusqu'à 277 mg/g, ce qui en fait des matériaux particulièrement performants pour l'élimination du Rouge Congo. Le nano-composite de chitosane affiche également une capacité d'adsorption élevée (104,6 mg/g) à pH neutre.

À l'inverse, la coque de café et les cendres volantes présentent des capacités d'adsorption plus modestes. Toutefois, leur abondance, leur faible coût et leur valorisation comme déchets constituent des avantages importants dans une perspective de développement durable. Les modèles cinétiques appliqués indiquent majoritairement un mécanisme de pseudo-second ordre, suggérant une chimisorption, tandis que les isothermes de Langmuir et, dans certains cas, de Freundlich, traduisent respectivement une adsorption sur surface homogène ou hétérogène.

D'après les capacités d'adsorption rapportées dans les tableaux (I.4), les nanomatériaux composites modifiés affichent généralement les meilleures performances. Cette efficacité est principalement attribuée à leur surface spécifique élevée, à leur porosité développée et à la présence d'un plus grand nombre de sites actifs. Néanmoins, les matériaux biosourcés et les sous-produits industriels demeurent des alternatives attractives grâce à leur faible coût, leur disponibilité et leurs avantages environnementaux.

I.6.2. Adsorption du bleu Bemacid

Afin de situer les performances des différents adsorbants étudiés dans la littérature pour l'élimination du Bleu Bemacid, le tableau (I.5) rassemble les principales conditions expérimentales ainsi que les paramètres cinétiques, isothermes et thermodynamiques associées.

Tableau I.5. Caractéristiques d'adsorption de divers matériaux pour le colorant Bleu Bemacid.

Matériau	pH	T (°C)	Temps de contact (min)	$Q_{\max}$ (mg/g)	Modèle cinétique	Modèle isotherme	Nature thermique	Nature thermodynamique	Référence
FeO ₄ -Bentonite (M-Bt)	3,6	25	21,49	93,89 %	Non spécifié	Non spécifié	Exothermique	Spontanée	[56]
Carbone activé granulaire (CAG) à base de noyaux d'olive	2	25	60	55,6	Pseudo second ordre	Langmuir	Exothermique	Spontanée	[57]
Feuilles d'Atriplexe Halinus	6,4 5	40	240	29,7	Pseudo second ordre	Langmuir	Exothermique	Spontanée	[58]
Pelure d'orange	2,2	25	1440	31,30	Pseudo second ordre	Langmuir	Exothermique	Spontanée	[59]

Parmi les adsorbants testés, la Fe₃O₄-bentonite modifiée (M-Bt) se distingue par sa grande efficacité, avec un taux d'élimination de 93,89 % atteint en 21,49 minutes, bien que le modèle cinétique ou isotherme n'ait pas été précisé. Le carbone activé à base de noyaux d'olive présente une capacité d'adsorption de 55,6 mg/g, conforme au modèle de Langmuir et à une cinétique de pseudo-second ordre, ce qui indique une adsorption chimique sur un solide homogène.

Les feuilles d'Atriplex halimus et les pelures d'orange montrent des capacités modérées, respectivement de 29,7 mg/g et 31,3 mg/g, nécessitant des temps de contact plus longs. Elles

suivent également le modèle de Langmuir et une cinétique de pseudo-second ordre, démontrant leur potentiel malgré leur origine biosourcée.

I.7. ADSORPTION BINAIRE

L'adsorption binaire implique l'adsorption simultanée de deux solutés sur un même adsorbant [60]. Les interactions compétitives qui en résultent peuvent affecter les performances d'adsorption [61], généralement décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich [62].

Tableau I.6. Caractéristiques d'adsorption de différents matériaux pour un système binaire de colorants.

Matériau	Melange binaire	pH	T(°C)	Temps de contact (min)	Q _{max} (mg/g)	Modèle cinétique	Modèle isotherme	Référence
Dolomite modifiée à 900°C	Rouge congo Reactive black (RB5)	pH de solution	40	Non spécifié mais l'équilibre est observé rapidement	RB5= 129,3 RC= 283,6	Pseudo second ordre	Langmuir étendu	[63]
Argile naturelle d'Agadir	Bleu methylene (MB) Rouge congo	pH de solution	40	60	MB =248 RC=289	Pseudo second ordre	Langmuir	[64]
Matériau polyacolein (PA-V)	Rouge Congo Acide bleu (AB93)	4	50	480	CR=140,8A B93=52	Pseudo second ordre	Langmuir	[65]
Xerogel à base de déchets de Sargassum , latifolium et papier recyclé	Bleu methylene (MB) Rouge Congo (RC)	3-5	25	60 min	MB= 7,89 RC= 15,84	Pseudo second ordre	Langmuir - Freundlich	[66]
Matériau lamellaires inorganique (NiRAI-LDH)	Rouge Congo (RC) Rouge Alizarine (AR)	pH de solution	25	Non précisé	RC= 126,2 AR= 307,7	Pseudo second ordre	Redlich – Peterson	[67]
Oxydes mixte dérivés de LDH (NiAI-LDO)	Rouge Congo (RC) Rouge Alizarine (AR)	pH de solution	25	Non précisé	RC= 365,7 AR= 892,5	Pseudo second ordre	Redlich – Peterson	

Les caractéristiques d'adsorption de plusieurs matériaux, déterminant leurs performances sur des mélanges binaires de colorants anioniques, sont récapitulées dans le Tableau (I.6). Les cinétiques d'adsorption sont systématiquement ajustées selon le modèle pseudo-second ordre, suggérant un mécanisme dominé par la chimisorption. Les isothermes de Langmuir, ainsi que les modèles de Freundlich et de Redlich–Peterson, mettent en évidence les comportements distincts de chaque système, en fonction de la nature et de la structure des adsorbants.

Des minéraux tels que la dolomite calcinée ou l'argile naturelle constituent des solutions potentielles d'adsorption, notamment pour le Rouge Congo (RC) et d'autres colorants anioniques. Les matériaux à structure lamellaire, tels que les hydrotalcites synthétiques (LDH) ou les oxydes dérivés (LDO), montrent une capacité exceptionnelle à éliminer le RC et le Rouge Alizarine (AR), avec des valeurs dépassant largement 800 mg/g , ouvrant un potentiel intéressant pour le traitement des effluents complexes.

Cependant, l'état de l'art révèle un manque notable concernant le Bleu Bemacid (BB) au sein des colorants anioniques. Bien qu'il fasse partie des rejets textiles, peu d'études lui sont consacrées, même en mono-composant, et aucune n'aborde l'adsorption binaire. Cette lacune limite la compréhension des interactions compétitives ou synergiques possibles avec d'autres colorants ;

I.8. CONCLUSION

Ce chapitre a présenté un état de l'art sur l'adsorption des polluants organiques par les argiles, avec un focus sur les argiles 2 :1, reconnues pour leur structure favorable à l'adsorption. Les colorants anioniques, notamment azoïques et anthraquinoniques, largement présents dans les effluents industriels, ont été examinés en configurations mono- et binaire. Si le Rouge Congo fait l'objet de nombreuses études, peu de travaux concernent le Bleu Bemacid, et aucune étude ne rapporte son adsorption binaire avec d'autres colorants, mettant en évidence une lacune scientifique majeure et un axe de recherche original pour cette thèse.

REFERENCES

- [1] A. Awasthi, P. Jadhao, K. Kumari, Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment, *SN Applied Sciences* 1.9 (2019): 1076. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0858-9>.
- [2] SC. Aboudi Mana, MM. Hanafiah, AJK. Chowdhury, Environmental characteristics of clay and clay-based minerals, *Geology, ecology, and landscapes* 1.3 (2017): 155-161. <https://doi.org/10.1080/24749508.2017.1361128>.
- [3] A. Thirunavukkarasu, R. Nithya, R. Sivashankar, A review on the role of nanomaterials in the removal of organic pollutants from wastewater, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 19.4 (2020): 751-778. <https://doi.org/10.1007/s11157-020-09548-8>.
- [4] SH. Khan, Green, nanotechnology for the environment and sustainable development, *Green materials for wastewater treatment*. Cham: Springer International Publishing, 2019. 13-46. https://doi.org/10.1007/978-3-030-17724-9_2.
- [5] CM. Warshaw, R. Roy, Classification and a scheme for the identification of layer silicates, *Geological Society of America Bulletin* 72.10 (1961): 1455-1492. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1961\)72\[1455:CAASFT\]2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1961)72[1455:CAASFT]2.0.CO;2).
- [6] S. Mukherjee, *Clays: Industrial applications and their determinants*, The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment. Dordrecht: Springer Netherlands, 2013. 113-122. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9_7.
- [7] MF. Brigatti, E. Galan, BKG, Theng, Structures and mineralogy of clay minerals., *Developments in clay science* 1 (2006): 19-86. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01002-0](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01002-0).
- [8] F. Uddin, **Clays, nanoclays**, and montmorillonite minerals, *Metallurgical and Materials Transactions A* 39.12 (2008): 2804-2814. <https://doi.org/10.1007/s11661-008-9603-5>.
- [9] JF. Wagner, Mechanical properties of clays and clay minerals, *Developments in clay science*. Vol. 5. Elsevier, (2013): 347-381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00011-0>.
- [10] B. Velde, Composition and mineralogy of clay minerals, *Origin and mineralogy of clays: clays and the environment*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1995. 8-42. https://doi.org/10.1007/978-3-662-12648-6_2.
- [11] A. Bukhary, S. Azam, A review of physicochemical stabilization for improved engineering properties of clays, *Geotechnics* 3.3 (2023): 744-759. <https://doi.org/10.3390/geotechnics3030041>.
- [12] AG. Alghamdi, MA. Majrashi, HM. Ibrahim, Improving the physical properties and water retention of sandy soils by the synergistic utilization of natural clay deposits and wheat straw, *Sustainability* 16.1 (2023): 46. <https://doi.org/10.3390/su16010046>.

- [13] SFA. Shattar, NA. Zakaria, KY. Foo, Feasibility of montmorillonite-assisted adsorption process for the effective treatment of organo-pesticides, *Desalination and Water Treatment* 57.29 (2016): 13645-13677.<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1065439>.
- [14] VC. Shunmugasamy, C. Xiang, N. Gupta, Clay/polymer nanocomposites: processing, properties, and applications, *Hybrid and hierarchical composite materials* (2015): 161-200. https://doi.org/10.1007/978-3-319-12868-9_5.
- [15] EP. Ng, S. Mintova, Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity, *Microporous and Mesoporous Materials* 114.1-3 (2008): 1-26. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.12.022>.
- [16] X. Liu, X. Lu, M. Sprik, J. Cheng, EJ. Meije, R. Wang, Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 117 (2013): 180-190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.008>.
- [17] M. Borisover, JA. Davis, Adsorption of inorganic and organic solutes by clay minerals, *Developments in Clay Science*. Vol. 6. Elsevier, 2015. 33-70. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100027-4.00002-4>.
- [18] D. Ewis, MM. Ba-Abbad, A. Benamor, MH .El-Naas, Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review, *Applied Clay Science* 229 (2022): 106686. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>.
- [19] MJ. Avena, CP. De Pauli, Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite, *Journal of Colloid and Interface science* 202.1 (1998): 195-204. <https://doi.org/10.1006/jcis.1998.5402>.
- [20] OL. Gaskova, MB. Bukaty, Sorption of different cations onto clay minerals: Modelling approach with ion exchange and surface complexation, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 33.14-16 (2008): 1050-1055. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2008.05.014>.
- [21] P. Komadel, Acid activated clays: Materials in continuous demand, *Applied Clay Science* 131 (2016): 84-99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>.
- [22] T. Zhang, W. Wang, Y. Zhao, H. Bai, T. Wen, S. Kang, G. Song, S. Song, S. Komarneni, Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites, *Chemical Engineering Journal* 420 (2021): 127574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574>.
- [23] H. Han, MK. Rafiq, T. Zhou, R. Xu, O. Mašek, X. Li, A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants, *Journal of hazardous materials* 369 (2019): 780-796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>.

- [24] S. Barakan, V. Aghazadeh, The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 28.3 (2021): 2572-2599. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>.
- [25] T. Bao, MM. Damtie, C. yan Wang, Z. Chen, Q. Tao, W. Wei, K. Cho, P. Yuan, RL. Frost, BJ. Ni, Comprehensive review of modified clay minerals for phosphate management and future prospects, *Journal of Cleaner Production* (2024): 141425. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141425>.
- [26] B. Messaid, I. Djemai, I. Boudouh, M. Dolores Robustillo, Assessment of the performance of an acid-activated composite made of Na-montmorillonite Algerian clay to remove phenol and 4-chlorophenol from water, *Desalination and Water Treatment* 322 (2025): 101088. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2025.101088>.
- [27] B. Ayati, D. Newport, H. Wong, C. Cheeseman, Acid activated smectite clay as pozzolanic supplementary cementitious material, *Cement and Concrete Research* 162 (2022): 106969. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.106969>.
- [28] K. Khairuddin, MA. Ridhawansa, R. Ruslan, B. Sardi, Efficient activation of bentonite clay for cyanide adsorption using sulfuric acid and sodium ion intercalation, *Cleaner Waste Systems* (2025): 100225. <https://doi.org/10.1016/j.clwas.2025.100225>.
- [29] YH. Zhao, F. Ma, K. Tang, Preparation of acid-activated montmorillonite and its application, *Marine Georesources & Geotechnology* 34.8 (2016): 741-746. <https://doi.org/10.1080/1064119X.2015.1080335>.
- [30] R. Marouf, N. Dali, N. Boudouara, F. Ouadjenia, F. Zahaf, Study of adsorption properties of bentonite clay, *Montmorillonite Clay*. IntechOpen, 2021. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96524>.
- [31] KF. Kahsay, BT. Meshesha, AG. Mekonen, TN. Gebresilasie, SK. Abrha, Investigating the Kinetics and Potentials of Acid-Activated Bentonite Clay from Gewane, Afar, Ethiopia, for Adsorption of Rouge Congo Dye, *Water Conservation Science and Engineering* 10.1 (2025): 30. <https://doi.org/10.1007/s41101-025-00352-5>.
- [32] N. Hadoudi, A. Charki, H. El Ouarghi, A. Salhi, H. Amhamdi, M. Ahari, Sorption of Bisphenol A from aqueous solutions by acid activated bentonite clay, *Desalination and Water Treatment* 285 (2023): 121-128. <https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29295>.
- [33] W. Musie, G. Gonfa, Adsorption of sodium from saline water with natural and acid activated Ethiopian bentonite. *Results in Engineering* 14 (2022): 100440. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100440>.
- [34] MS. El-Shahawi, A. Hamza, AS. Bashammakh, WT. Al-Saggaf, An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the

monitoring of persistent organic pollutants, *Talanta* 80.5 (2010): 1587-1597.

<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2009.09.055>.

[35] Y. Shi, Z. Yang, L. Xing, X. Zhang, X. Li, D. Zhang, Recent advances in the biodegradation of azo dyes, *World Journal of Microbiology and Biotechnology* 37 (2021): 1-18. <https://doi.org/10.1007/s11274-021-03110-6>.

[36] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, A. Posyniak, Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review, *Science of the total environment* 717 (2020): 137222. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

[37] D. Rawat, V. Mishra, R.S. Sharma, Detoxification of azo dyes in the context of environmental processes, *Chemosphere* 155 (2016): 591-605. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.068>.

[38] T.A. Khat tab, M.S. Abdelrahman, M. Rehan, Textile dyeing industry: environmental impacts and remediation, *Environmental Science and Pollution Research* 27.4 (2020): 3803-3818. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07137-z>.

[39] K.T. Chung, Azo dyes and human health: A review, *Journal of Environmental Science and Health, Part C* 34.4 (2016): 233-261. <https://doi.org/10.1080/10590501.2016.1236602>.

[40] D. Khandelwal, I. Rana, V. Mishra, K.R. Ranjan, P. Singh, Unveiling the impact of dyes on aquatic ecosystems through zebrafish—a comprehensive review." *Environmental Research* (2024): 119684. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2024.119684>.

[41] A. Radwan, S.O. Mohamed, M.M.H. Khalil, I.M. El-Sewify, Effective adsorption of fluorescent Congo azo dye from aqueous solution by green synthesized nanosphere ZnO/CuO composite using propolis as bee byproduct extract, *Scientific Reports* 14.1 (2024): 9061. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58306-1>.

[42] R.R.M. Khan, H. Qamar, A. Hameed, A. Rehman, M. Pervaiz, Z. Saeed, A. Adnan, A. Rashid Ch, Biological and photocatalytic degradation of Congo red, a diazo sulfonated substituted dye: a review, *Water, Air, & Soil Pollution* 233.11 (2022): 468. <https://doi.org/10.1007/s11270-022-05935-9>.

[43] I.L. Necer, K. Oukebdane, M.A. Didi, Enhanced Removal of Bemacid Blue Anthraquinone Dye by Magnetic Nanocomposite Bentonite-Fe₃O₄: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies, *Malays. J. Chem* 25.1 (2023): 143-157. <https://www.researchgate.net/publication/369196340>.

[44] A. Duta, M. Visa, Simultaneous removal of two industrial dyes by adsorption and photocatalysis on a fly-ash–TiO₂ composite, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 306 (2015): 21-30. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.03.007>.

[45] K. Sharma, A.K. Dalai, R.K. Vyas, Removal of synthetic dyes from multicomponent industrial wastewaters, *Reviews in Chemical Engineering* 34.1 (2017): 107-134. <http://dx.doi.org/10.1515/revce-2016-0042>.

- [46] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Summary for CID 11313, Congo red, PubChem, <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Congo-Red>. consulté le 10 Mai 2025.
- [47] CHT. Switzerland AG, Bemacid Blue N-TF, disponible sur : https://solutions.cht.com/cht/web.nsf/id/pa_en_productdetail.html?Open=&pID=PDE-RSCR-9LGJVP-EN. consulté le 10 mai 2025.
- [48] PM. Kapanga, GWA. Nyakairu, CI. Nkanga, SN. Lusamba, RM .Tshimanga, Z. Shehu ,A review of dye effluents polluting African surface water: sources, impacts, physicochemical properties, and treatment methods, Discover Water 4.1 (2024): 85. <https://doi.org/10.1007/s43832-024-00129-2>.
- [49] F. Ameen, TM. Dawoud, F. Alshehrei, K. Alsamhary , A. Almansob , Decolorization of acid blue 29, disperse red 1 and rouge Congoby different indigenous fungal strains, Chemosphere 271 (2021): 129532. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.129532>.
- [50] L. Zeng, H. Shen, Y. Cui, X. Chu, J. Shao, Incorporating the Filling–Spilling Feature of Depressions into Hydrologic Modeling, Water 14.4 (2022): 652. <https://doi.org/10.3390/w14040652>.
- [51] M. Alsawat, Rouge Congodye adsorption using CuSnO₂TiO₂ nanocomposites: adsorption data interpretation by statistical modelling, International Journal of Electrochemical Science (2024): 100611. <https://doi.org/10.1016/j.ijoes.2024.100611>.
- [52] J. Liu, N. Wang, H. Zhang, J. Baeyens , Adsorption of Rouge Congodye on Fe₃Co₃-xO₄ nanoparticles, Journal of environmental management 238 (2019): 473-483. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.009>.
- [53] R. Ahmad, K. Ansari, Comparative study for adsorption of Rouge Congoand methylene blue dye on chitosan modified hybrid nanocomposite, Process Biochemistry 108 (2021): 90-102. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.05.013>.
- [54] P. Vairavel, N. Rampal, G. Jeppu, Adsorption of toxic Rouge Congodye from aqueous solution using untreated coffee husks: kinetics, equilibrium, thermodynamics and desorption study, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 103.12 (2023): 2789-2808. <https://doi.org/10.1080/03067319.2021.1897982>.
- [55] M. Harja, G. Buema, D. Bucur, Recent advances in removal of Rouge Congodye by adsorption using an industrial waste, Scientific Reports 12.1 (2022): 6087. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-10093-3>.
- [56] I. Lacene Necer, K. Oukebdane, MA. Didi, Central composite design optimization study of the sorption of Bemacid blue Anthraquinone dye by Fe₃O₄-bentonite from a cupric

medium, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 104.9 (2024): 1994-2013. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2054709>.

[57] MB. Benallou, Z. Mekibes, N. Douara, MA. Chemrak, M. Termoul, S. Attouti, N. Benderdouche, Removal of the bemacid blue E-TL using granular activated carbon from abundant biomass: adsorption isotherm, thermodynamic and kinetic studies, Studies in Engineering and Exact Sciences 5.1 (2024): 2014-2039. <https://doi.org/10.54021/seesv5n1-100>.

[58] N. Douara, M. Benzekri Benallou, M. Termoul, Z. Mekibes B. Bestani N. Benderdouche. <https://doi.org/10.30492/ijece.2022.535090.4864>.

[59] H. Benaissa, A. Benaissa, Z. Senouci-Berekci, Feasibility study of acid dye removal from synthetic aqueous solutions by sorption using two varieties of orange peel in batch mode 2012, <http://www.uest.gr/win4life/images/papers/benaissa1.pdf>.

[60] JO. Gonçalves, MM. Strieder, LFO. Silva, GS. Dos Reis, GL. Dotto, Advanced technologies in water treatment: chitosan and its modifications as effective agents in the adsorption of contaminants, International Journal of Biological Macromolecules (2024): 132307. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.132307>.

[61] KZ. Benis, A. Sokhansanj, J. Norberto, KN. McPhedran, J. Soltan, A binary oxide-biochar composite for adsorption of arsenic from aqueous solutions: Combined microwave pyrolysis and electrochemical modification, Chemical Engineering Journal 446 (2022): 137024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137024>.

[62] Amrutha, G. Jeppu, CR. Girish, B. Prabhu, K. Mayer, Multi-component adsorption isotherms: Review and modeling studies, Environmental processes 10.2 (2023): 38. <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00631-0>.

[63] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Kelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Rouge Congoon modified dolomite: Performance and mechanism, Journal of Molecular Liquids 249 (2018): 1245-1253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.130>.

[64] S. Bentahar, A. Dbik, M. El Khomri, N. El Messaoudi, A. Lacherai, Adsorption of methylene blue, crystal violet and rouge Congo from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic, Journal of Environmental Chemical Engineering 5.6 (2017): 5921-5932. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.003>.

[65] Y. Li, J. Tang, Y. Liu, Z. Xiao, YF. Zhang, Concentration-driven selective adsorption of Rouge Congoin binary dyes solution using polyacrolein: Experiments, characterization and mechanism studies., Journal of Molecular Liquids 335 (2021): 116230. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116230>.

- [66] MA. Fawzy, M. Gomaa, Low-cost biosorption of Methylene Blue and Rouge Congo from single and binary systems using *Sargassum latifolium* biorefinery waste/wastepaper xerogel: An optimization and modeling study, *Journal of Applied Phycology* 33 (2021): 675-691. <https://doi.org/10.1007/s10811-020-02290-2>.
- [67] G. Radji, I. Houhou, A. Hiri, R. Djellabi, N. Bettahar, Textural properties and adsorption behaviour of recyclable Ni–Al layered double hydroxides for Rouge Congo and Alizarin red S dyes removal in single and binary systems, *Process Safety and Environmental Protection* 184 (2024): 1251-1270. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2024.02.023>.

CHAPITRE II

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE DES ADSORBANTS

II.1. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'activation chimique d'une argile de type 2 :1, extraite du nord-ouest de l'Algérie, dont la minéralogie est dominée par la montmorillonite. L'activation a été réalisée à l'aide d'acide chlorhydrique (HCl), un acide minéral fort appartenant à la catégorie des acides halogénés, largement utilisé dans diverses réactions chimiques. Ces acides se caractérisent par leur forte dissociation en milieu aqueux, ce qui les rend particulièrement réactifs pour le traitement des matériaux argileux [1–3].

L'acide chlorhydrique agit d'abord en dissolvant les ions octaédriques et tétraédriques présents dans la structure cristalline de l'argile, contribuant ainsi à la création de nouveaux sites actifs, responsables de sa réactivité [4], et entraînant par conséquent une amélioration de ses propriétés d'adsorption. Toutefois, selon la littérature, l'effet d'une activation chimique avancée ou spécifique sur cette argile particulière reste encore peu exploré. Ce constat a motivé la réalisation d'une série d'argiles modifiées, désignées B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.

Dans le but d'appréhender les propriétés physico-chimiques de l'argile étudiée, un ensemble de techniques de caractérisation a été mis en œuvre. L'analyse thermique, comprenant l'ATG (Analyse Thermogravimétrique) et l'ATD (Analyse Thermique Différentielle), a été réalisée en premier lieu afin d'évaluer la stabilité thermique de l'argile, d'identifier les pertes de masse liées à la décomposition des composants et d'observer les transformations possibles des phases minérales.

La diffraction des rayons X (DRX) a ensuite permis d'identifier les phases minéralogiques constitutives du matériau et d'estimer la taille des cristallites à l'aide de l'équation de Scherrer. Les particules ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB) pour analyser leur morphologie et leur granulométrie ; la distribution des tailles a été obtenue à partir d'images MEB traitées avec le logiciel ImageJ, suivie d'une analyse statistique sur un échantillon représentatif.

La composition chimique des échantillons a été déterminée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX), fournissant une analyse élémentaire complète. En complément, les propriétés électrocinétiques ont été évaluées par mesure du potentiel zêta, permettant d'informer sur la stabilité colloïdale et la nature des charges de surface. Lorsque l'appareil le permettait, la

diffusion dynamique de la lumière (DLS) a également été utilisée pour estimer le diamètre hydrodynamique moyen des particules en suspension, apportant une information complémentaire sur leur taille dans le milieu dispersé.

Enfin, la surface spécifique a été déterminée selon la méthode BET, caractérisant la porosité du solide et son potentiel d'adsorption. L'ensemble de ces analyses fournit une description complète et cohérente des propriétés texturales, dimensionnelles, chimiques et thermiques des matériaux argileux.

II.2. CARACTERISATION CHIMIQUE

L'argile brute a été analysée par spectrométrie de fluorescence X (XRF) à l'aide d'un spectromètre Thermo FRX 9900, afin de déterminer sa composition élémentaire. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau (II.1).

Tableau II.1. Composition chimique de l'argile de type 2 :1 déterminée par spectrométrie de fluorescence X (XRF)

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Perte au feu
Proportions (%)	60,49	12,7	2,70	3,60	2,29	2,28	1,55	0,30	13,8

Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ est un paramètre géochimique couramment utilisé pour décrire la composition globale des argiles aluminosilicatées. Dans les échantillons riches en phyllosilicates, notamment ceux contenant de la montmorillonite, ce rapport peut varier généralement entre 2 et 5,5 en fonction de la provenance et des conditions de formation. À titre indicatif, certaines argiles d'Ankara (Turquie) présentent un rapport de 4,8 [5], tandis que des échantillons provenant de Mongolie montrent des valeurs proches de 4,9 [7]. Ce paramètre constitue une indication globale de la composition et doit être interprété dans le cadre d'une caractérisation globale du matériau.

Pour l'échantillon étudié, le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ est de 4,7, indiquant une teneur élevée en SiO₂ libre, probablement associée à la présence de quartz [8]. La proportion de CaO, MgO, Na₂O et K₂O témoigne d'une bonne capacité d'échange cationique. La perte au feu significative (13,8 %) est attribuée à la libération de l'eau structurale et inter-foliaire, ainsi qu'à la décomposition des carbonates ou de la matière organique. Ces caractéristiques confèrent à ce matériau un potentiel prometteur pour des applications environnementales telles que l'adsorption.

II.3. PREPARATION DES NOUVEAUX ADSORBANTS

II.3.1. Propriétés de l'agent chimique de modification (acide chlorhydrique : HCl)

Afin de préparer de nouveaux adsorbants, des modifications chimiques ont été appliquées à l'argile de type 2 :1. Pour ce faire, l'acide chlorhydrique (HCl) a été utilisé comme réactif modifiant. Les principales caractéristiques physico-chimiques de cet acide sont présentées dans le Tableau (II.2).

Tableau II.2. Propriétés physico-chimiques de l'acide chlorhydrique.

Propriété	Valeur
Nom chimique	Acide chlorhydrique
Formule chimique	HCl
Solubilité dans l'eau	Très soluble
Densité (à 20°C)	1,19 g/cm ³
Conductivité électrique	1,68 S/m (pour une solution à 1M)
Apparence	Liquide incolore, inodore
Viscosité (à 20°C)	0,89 cP = 0,89 mPa.S
Capacité thermique	3,75 J/g·K (solution à 1M)
Point de fusion	-114,2 °C
Point d'ébullition	110 °C (pour une solution concentrée)

II.3.2. Technique de modification chimique par l'acide chlorhydrique

Le procédé illustré à la Figure II.1 correspond à une technique de modification chimique de l'argile de type 2 :1, visant à améliorer ses propriétés d'adsorption. La procédure consiste à peser l'argile brute, puis à la traiter par activation chimique à l'aide de solutions d'acide chlorhydrique (HCl) de concentrations 1N, 3N, 5N et 8N.

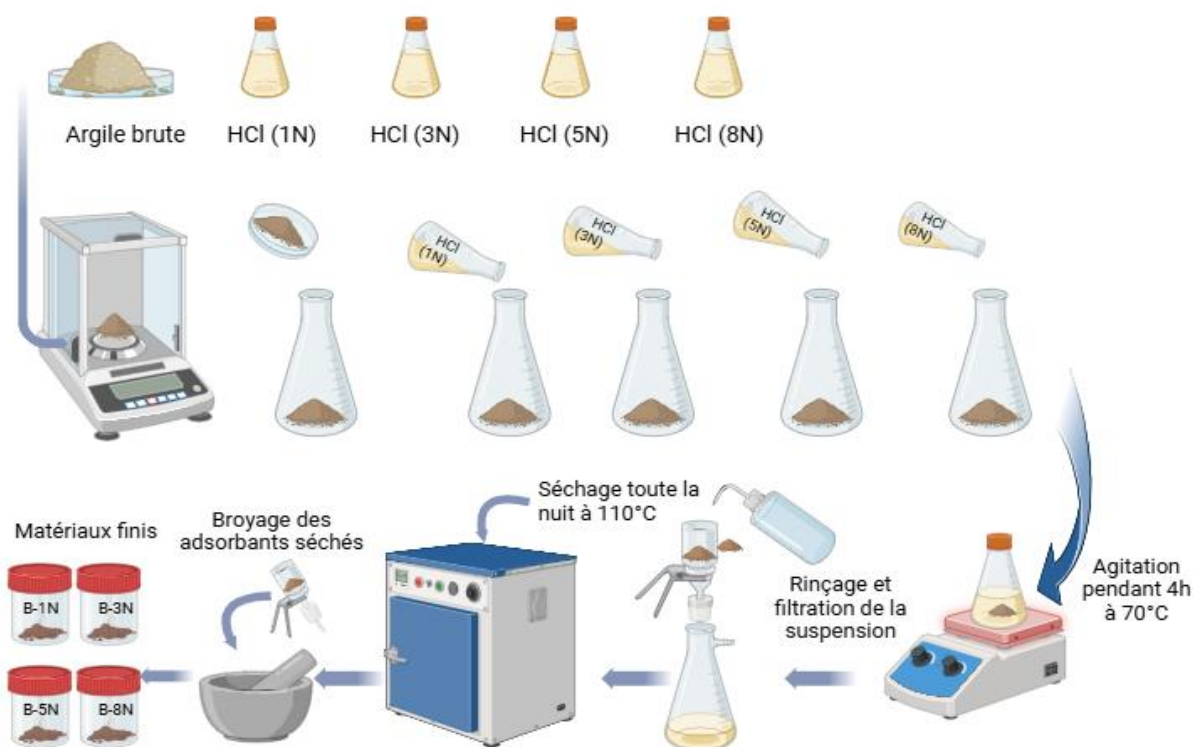


Figure II.1 : Procédé de modification chimique d'une argile brute par activation à l'acide chlorhydrique (HCl).

Chaque échantillon d'argile est mélangé avec une solution de HCl à la concentration désirée, puis agité pendant quatre heures à 70 °C afin de favoriser les interactions argile-acide. À l'issue de l'agitation, la suspension est filtrée et abondamment lavée pour éliminer les résidus acides non réagis. Les solides sont ensuite séchés toute une nuit à 110 °C afin de supprimer toute humidité, puis broyés pour homogénéiser la texture. Les échantillons sont conditionnés dans des récipients distincts selon la concentration de HCl utilisée : B-1N, B-3N, B-5N et B-8N. Cette procédure permet d'obtenir des adsorbants modifiés aux performances variées, qui pourront être optimisées en fonction des paramètres d'application visés, notamment l'élimination de polluants en phase aqueuse.

II.4. CARACTERISATION DES ADSORBANTS MODIFIES CHIMIQUEMENT

II.4.1. Analyse DRX

Les analyses par diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre RIGAKU modèle équipe 4. La source de rayonnement utilisée était le cuivre (Cu-K α), avec une longueur d'onde de 1,5406 Å. L'instrument a été configuré avec une vitesse de balayage de 2°/min sur une plage angulaire de 2 θ comprise entre 5° et 70°.

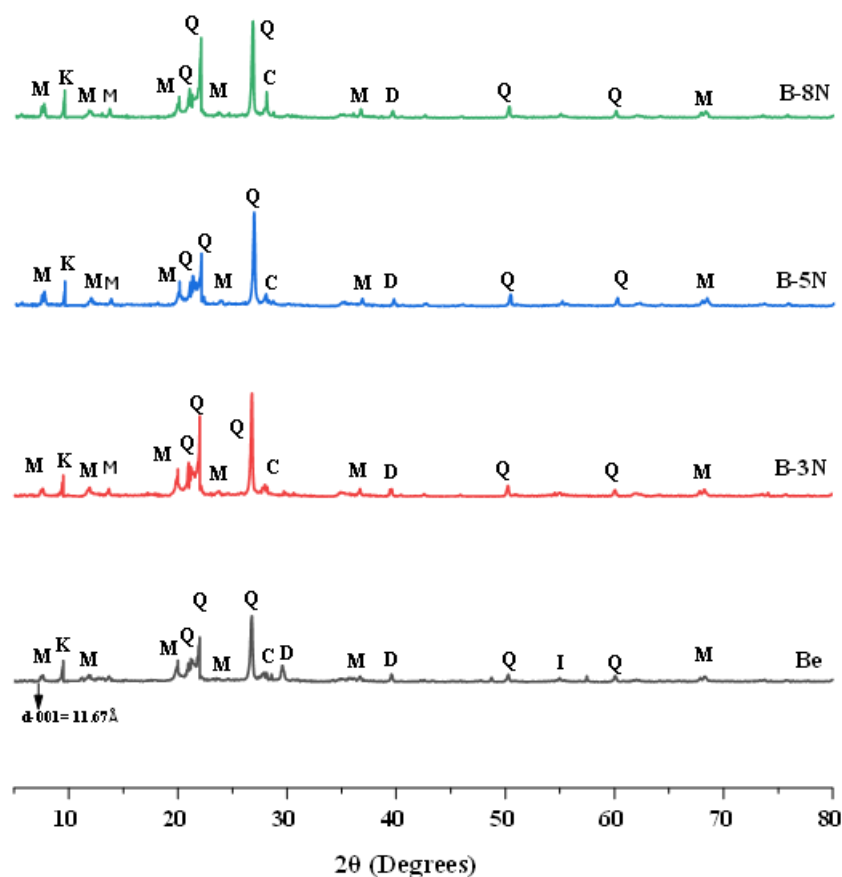


Figure II.2: Diagrammes DRX de Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N (Be : argile brute ; B-XN : argiles modifiées par HCl à X mol/L), avec identification des phases minéralogiques : M = montmorillonite, Q = quartz, C = calcite, D = dolomite, K = kaolinite et I = illite.

Les diffractogrammes de rayons X (DRX) des échantillons analysés (Figure II.2) mettent en évidence l'effet du traitement acide à l'HCl sur l'argile 2 :1. Le diffractogramme de l'échantillon brut (Be) montre les phases cristallines dominantes : montmorillonite (M), quartz (Q), calcite (C), dolomite (D) et illite (I). Après traitement avec différentes concentrations de HCl (B-1N à B-8N), des changements minéralogiques notables sont observés. La disparition progressive des pics de calcite et de dolomite traduit la dissolution complète des carbonates sous l'action de l'acide, phénomène bien documenté dans la littérature [9]. Parallèlement, une diminution de l'intensité des pics attribués aux phases argileuses (notamment l'illite et, dans certains échantillons, la montmorillonite) est observée, indiquant une modification partielle de la structure cristalline. Celle-ci peut être associée à la lixiviation des cations octaédriques (Mg^{2+} , Fe^{2+} et Al^{3+}) [10], entraînant une réorganisation du réseau cristallin tout en conservant partiellement la structure feuilletée 2 :1 [11].

En outre, l'analyse du pic basal (001) révèle une variation de la distance inter-foliaire d_{001} , calculée à partir de la loi de Bragg [12], avec des valeurs typiquement comprises autour de 11 à 12 Å ($\approx 11,67$ Å pour certains échantillons). Cette valeur correspond à une réflexion située vers $2\theta \approx 7,5^\circ$, indiquant une structure 2:1 relativement compacte. Cette évolution suggère une diminution du degré d'hydratation et/ou une réorganisation des feuillets sous l'effet du traitement acide, confirmant ainsi une modification partielle de l'espacement inter-foliaire sans effondrement total de la structure.

Ces observations confirment l'efficacité du traitement acide dans l'élimination des phases carbonatées et la modification de la structure minéralogique de l'argile, sans altération complète de l'ossature aluminosilicatée.

II.4.2. Caractérisation thermique

Les analyses ATG et ATD des échantillons Be et des argiles modifiées sont présentées dans les Figures (II.3 et II.4) afin d'évaluer leur comportement thermique en fonction de la température.

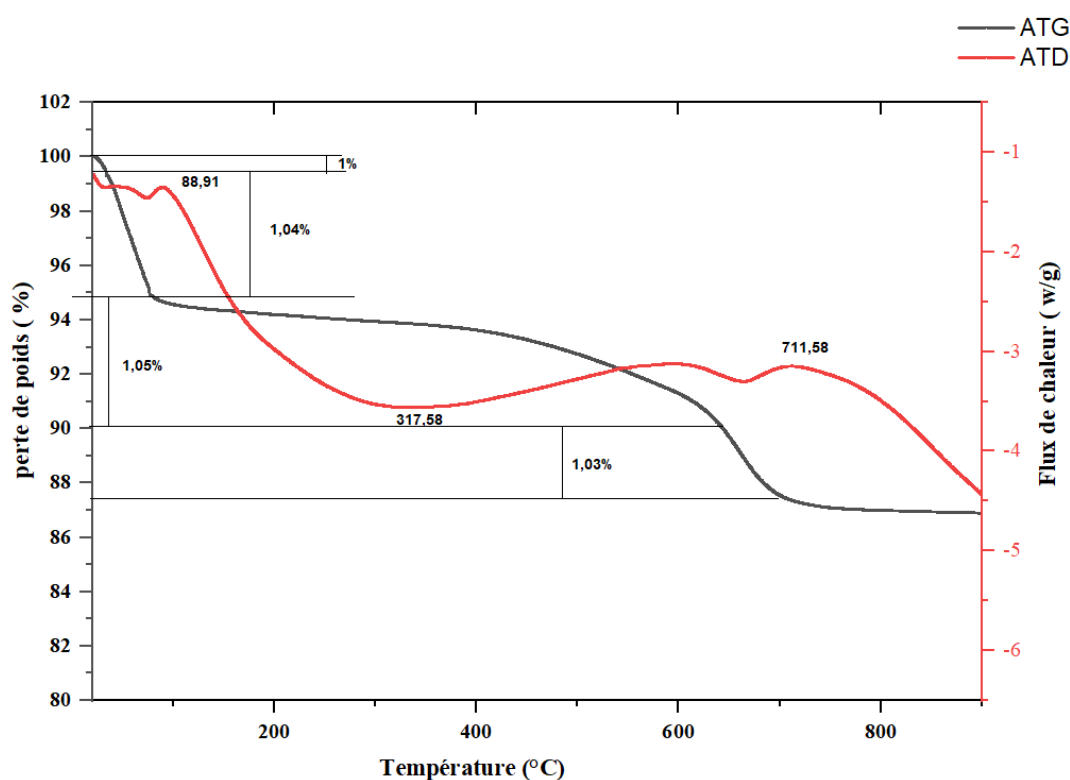


Figure II.3: Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD) de l'échantillon Be.

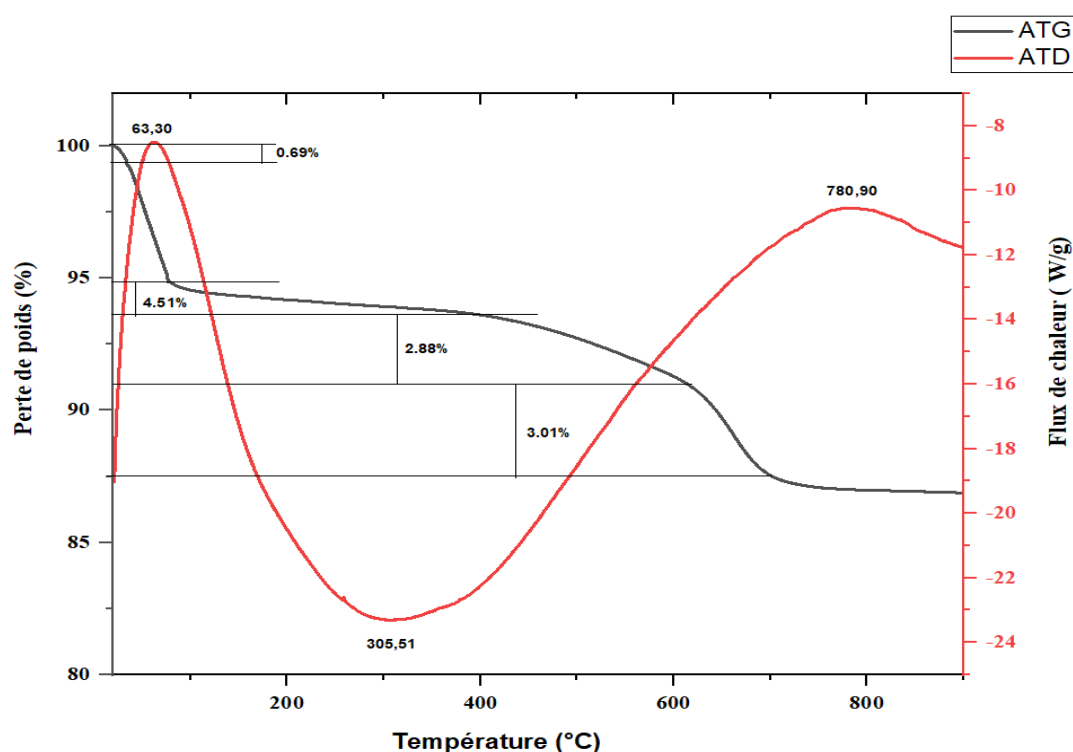


Figure II.4: Analyse thermogravimétrique (ATG) et différentielle (ATD) de l'échantillon B-8N.

Initialement, le matériau brut (Figure II.3) subit une faible perte de masse (~1 %), attribuée à l'eau adsorbée. Cette perte se poursuit de manière progressive dans la zone 200–600 °C, correspondant à la déshydroxylation des groupements OH, et est suivie d'un pic endothermique net à 711 °C, indiquant la stabilité thermique de la structure cristalline de l'argile non modifiée.

Les résultats de la courbe ATG-ATD du matériau B-8N, une argile de type 2:1 traitée à l'HCl, mettent en lumière les transformations thermiques importantes induites par le traitement acide (Figure II.4). La première perte de masse, modeste mais significative (0,69 %), observée à 63,3 °C, est attribuée à la désorption de l'eau physiquement adsorbée. Cette évaporation est confirmée par un léger pic endothermique sur la courbe ATD, traduisant l'évacuation de l'eau de surface et interstitielle consécutive à l'ouverture accrue de la structure argileuse. Un phénomène similaire a été observé par Shiferraw et al. (2024) [13], où l'activation acide induit une porosité accrue favorisant la désorption de l'eau physisorbée et améliorant ainsi la disponibilité des sites actifs dans l'argile.

La deuxième perte de masse, plus importante, de 4,51 %, se produit à 305,51 °C. Cette déshydroxylation des feuillets argileux, signalée par un pic endothermique, est liée à la lixiviation des cations octaédriques (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}). Elle intervient à une température

légèrement inférieure à la normale, reflétant une sensibilité thermique accrue du matériau B-8N due à l'attaque acide [14].

La dernière transition thermique, marquée par un pic exothermique intense à 780,90°C, correspond à la formation de phases amorphes résultant de la déstructuration de la montmorillonite. Ce stade s'accompagne d'une perte de masse cumulée de 5,89 %.

Selon Tome et al [15], après traitement acide, le matériau B-8N conserve sa structure amorphe sans formation de nouvelles phases cristallines [16]. Par ailleurs, les modifications thermiques observées indiquent une purification, une amorphisation contrôlée et une activation des sites de surface, favorisant l'adsorption des polluants organiques [17]. À basse température, une perte de masse plus marquée et un pic de déshydroxylation atténué reflètent l'amélioration de la réactivité et de la surface active par rapport à l'argile brute.

II.4.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (MEB)

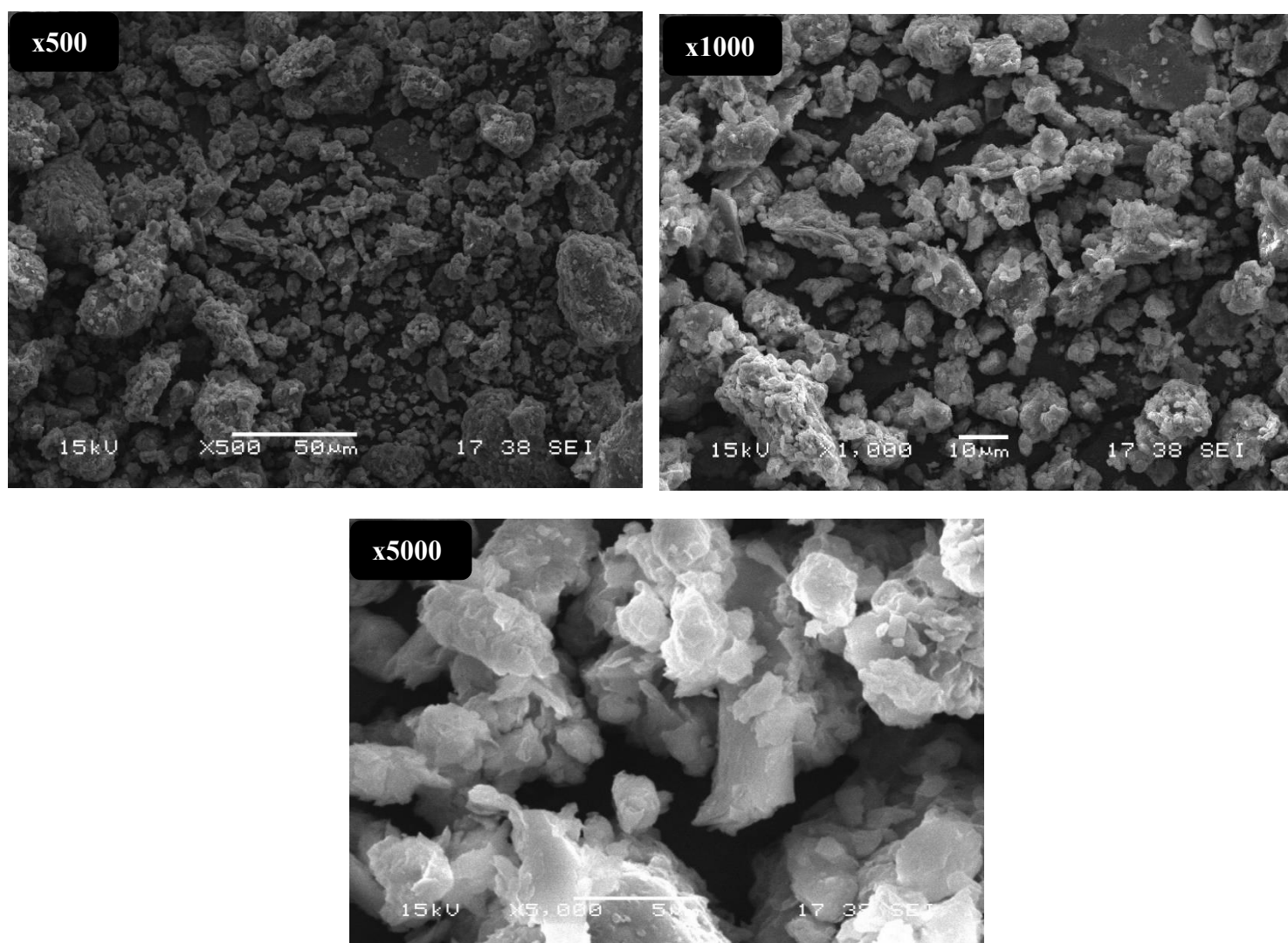


Figure II.5: Micrographies MEB de l'échantillon Be obtenues à des grossissements de 500×, 1000× et 5000×.

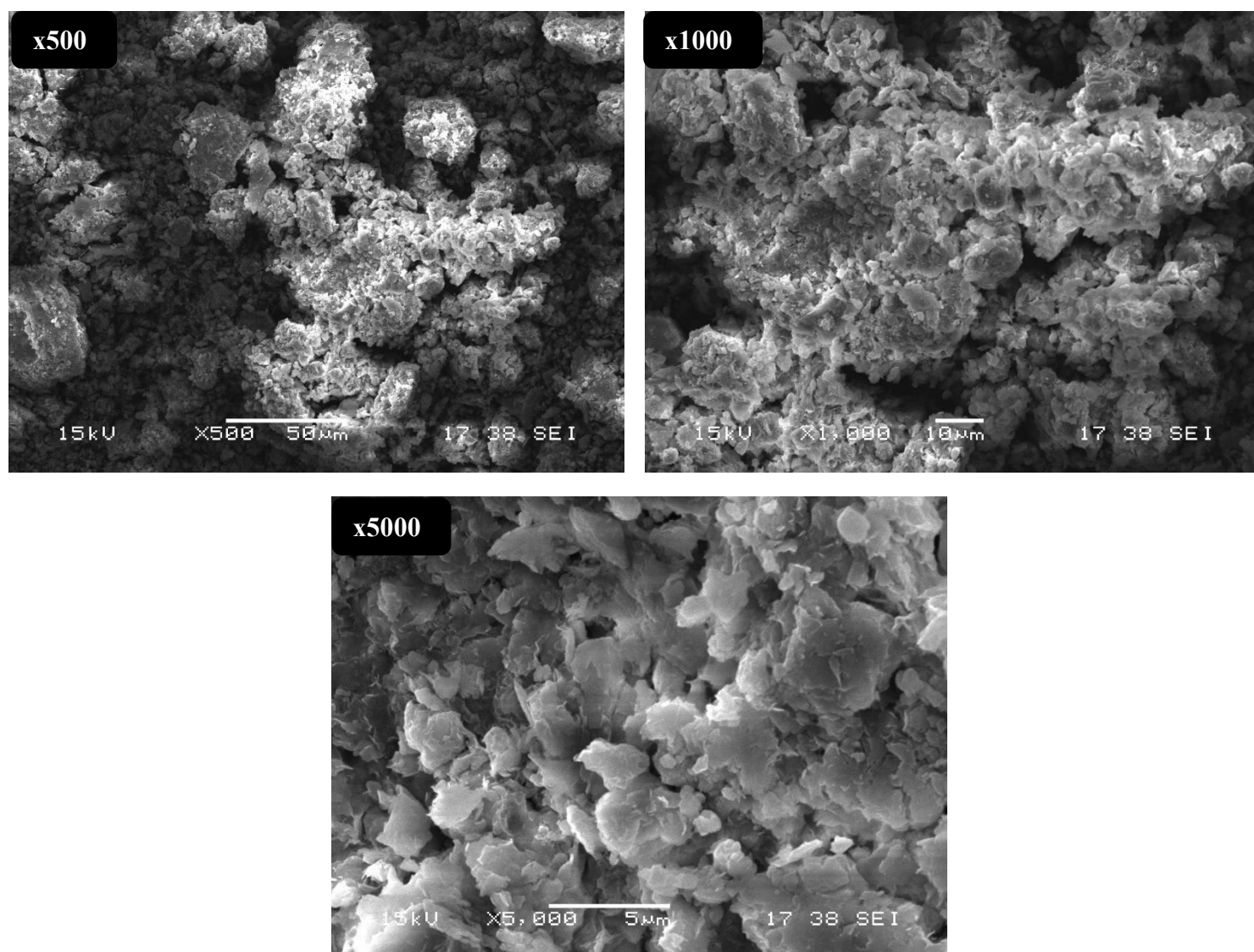


Figure II.6: Micrographies MEB de l'échantillon B-3N obtenues à des grossissements de 500×, 1000× et 5000×.

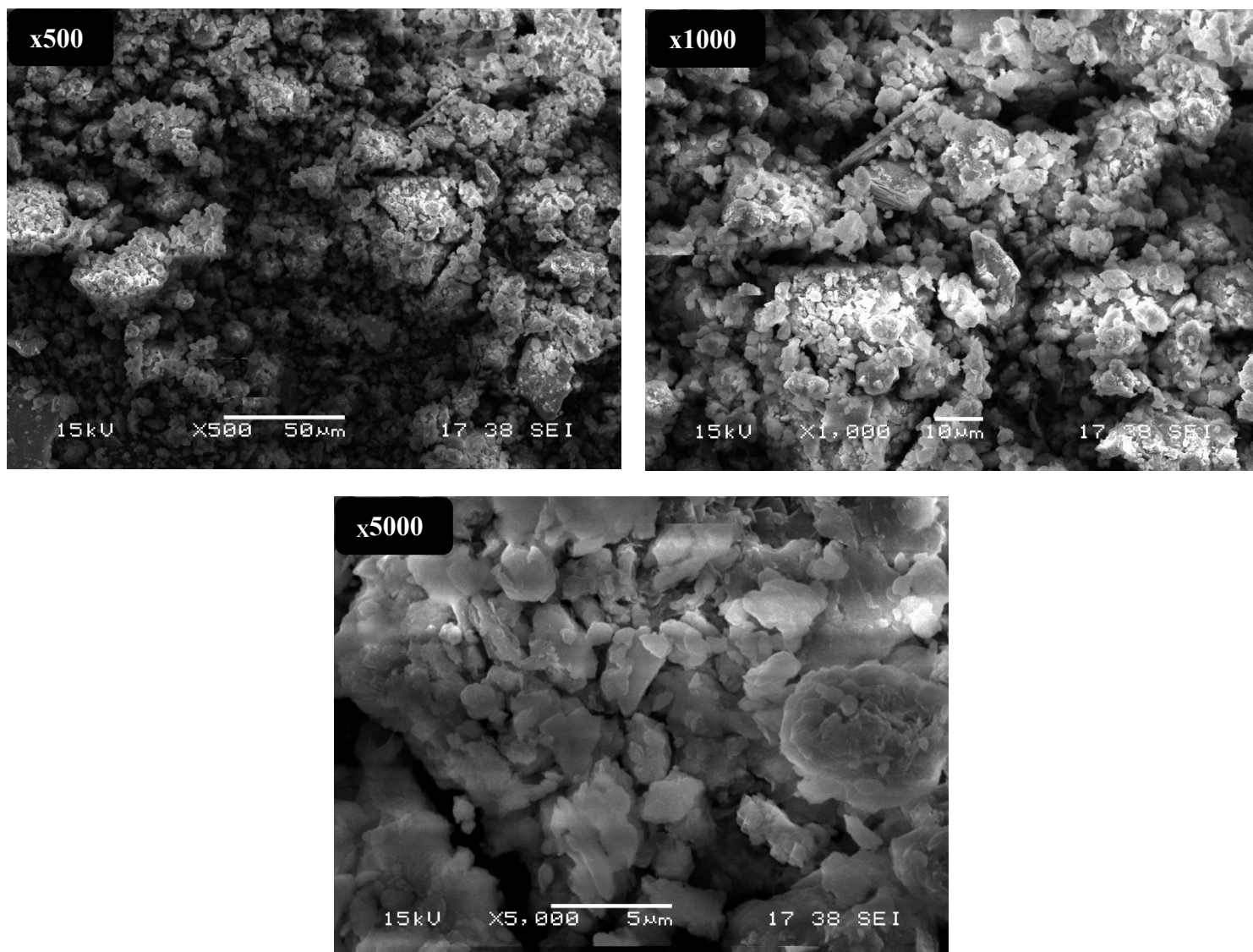


Figure II.7: Micrographies MEB de l'échantillon B-8N obtenues à des grossissements de 500×, 1000× et 5000×.

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) mettent en évidence les différences morphologiques entre l'argile brute (Be) et les échantillons traités à l'HCl (B-3N et B-8N) (figures II.5, II.6 et II.7). À faible grossissement (500×, figure II.5), Be présente des agrégats irréguliers de tailles variées, formant une matrice dense et peu poreuse. À grossissement intermédiaire (1000×, figure II.5), les surfaces apparaissent rugueuses et les feuillets lamellaires sont peu visibles, probablement masqués par des impuretés. À fort grossissement (5000×, figure II.5), les feuillets lamellaires caractéristiques des argiles naturelles deviennent progressivement visibles, bien que partiellement recouverts par de la matière amorphe.

L'échantillon B-3N (figure II.6), traité à l'HCl, présente une désagrégation des agrégats à faible grossissement (500×), liée à la dissolution des impuretés amorphes et des cations inter-foliaires. À grossissement intermédiaire (1000×), les surfaces apparaissent plus lisses et les feuillets mieux exposés, accompagnés d'une porosité accrue.

À fort grossissement (5000×), les feuillets sont individualisés et les pores inter-foliaires bien visibles, favorisant ainsi l'adsorption des molécules organiques.

L'échantillon B-8N (figure II.7), soumis à un traitement plus intense, présente une désintégration plus prononcée des agrégats, des surfaces fragmentées, une porosité inter-foliaire élevée et une rugosité importante, indiquant l'élimination quasi complète des phases amorphes et une augmentation de la surface spécifique. Ces caractéristiques structurales renforcent son potentiel pour l'adsorption des molécules organiques. La diffraction des rayons X (DRX) confirme la taille nanométrique des cristallites (~40 nm), non discernable par MEB, en accord avec les résultats de Mekuye et al [18].

II.4.3.1. Impact du traitement sur la distribution des tailles de pores et les propriétés texturales

La Figure II.8 illustre la distribution des tailles de pores des argiles brute (*Be*) et modifiée (*B-8N*). Les deux matériaux présentent des tailles moyennes proches ($D_0 = 3,6 \mu\text{m}$ pour *Be* et $D_0 = 3,5 \mu\text{m}$ pour *B-8N*). Cependant, le traitement chimique appliqué à *B-8N* induit une légère augmentation de l'écart-type ($\sigma_s d = 1,696 \mu\text{m}$ contre $1,684 \mu\text{m}$ pour *Be*), reflétant un élargissement de la distribution des tailles de pores. Cette diversification est liée à la réorganisation structurale et à l'expansion des feuillets argileux induites par l'activation chimique. Elle confère à *B-8N* un avantage fonctionnel, permettant une meilleure adsorption de molécules de tailles variées par rapport à l'argile brute, dont la distribution des pores reste plus homogène.

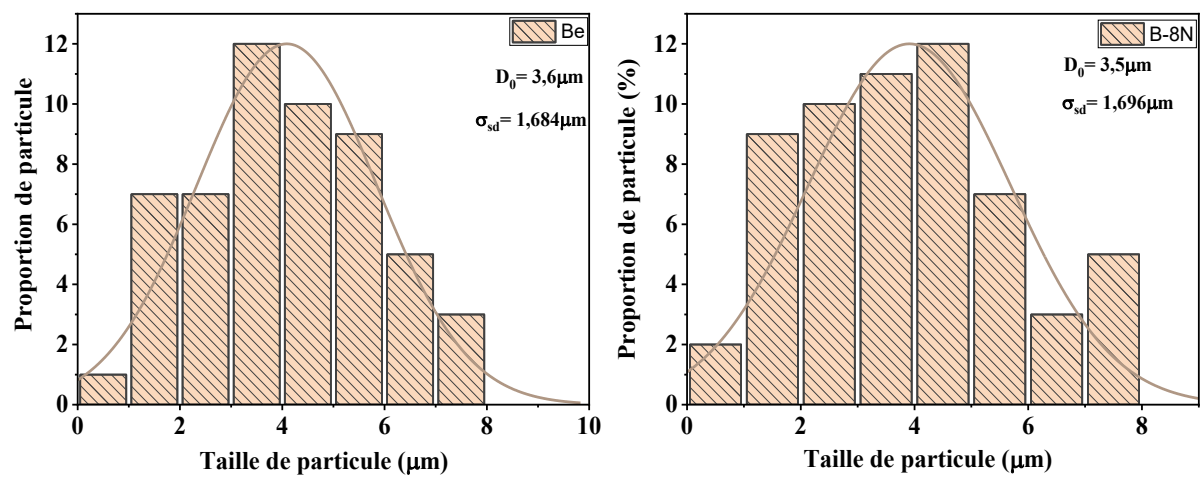


Figure II.8: Distribution des tailles de pores de l’argile brute (Be) et de l’argile modifiée (B-8N).

II.4.3.2. Analyse elementaire par spectroscopie EDX

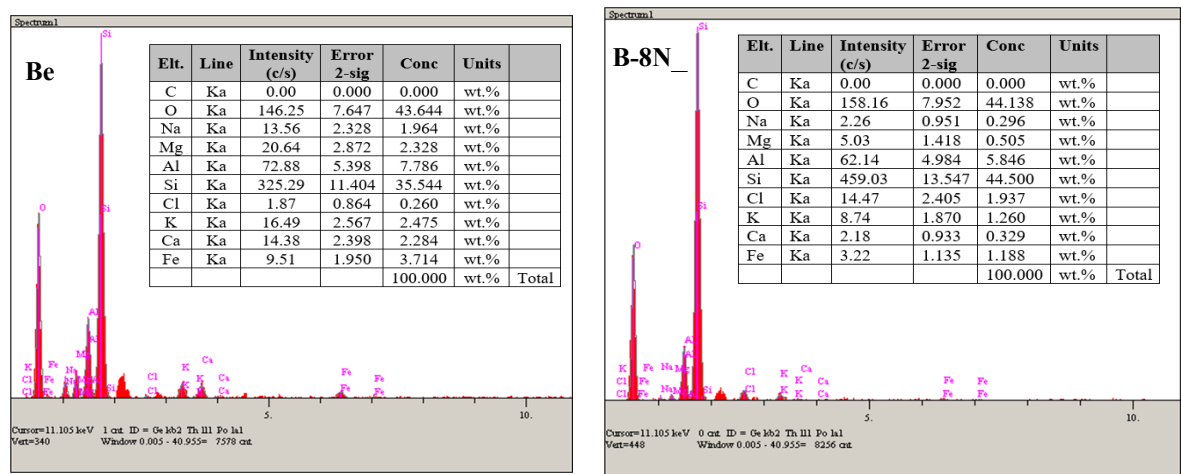


Figure II.9: Analyse EDX de l’argile de type 2 : 1 : comparaison des échantillons Be (brut) et B-8N (traité à l’HCl).

La modification de l’argile de type 2:1 par un traitement à l’HCl a provoqué des changements significatifs dans sa composition chimique, comme le montre la caractérisation par spectroscopie EDX (Figure II.9). On observe notamment que la concentration en oxygène dans l’échantillon brut (43,644 wt.%) passe à 44,138 wt.% dans l’échantillon traité. Cette légère augmentation résulte de la dissolution sélective de certains éléments lors du traitement acide. L’HCl favorise la dissolution des cations métalliques, tels que l’aluminium, le calcium, le fer et d’autres [19], présents sous forme d’oxydes ou de silicates dans l’argile. La perte de

ces éléments métalliques, en particulier de l'aluminium, libère de l'oxygène, augmentant ainsi la proportion d'oxygène dans l'échantillon traité.

De plus, la teneur en silicium (Si) augmente de 35,544 wt.% à 44,500 wt.%, indiquant que le traitement acide a partiellement dissous certaines phases alumineuses. Cette dissolution laisse une proportion accrue de silice (SiO_2), riche en oxygène, ce qui contribue à l'augmentation de la teneur en oxygène de l'échantillon. Ces résultats suggèrent que l'attaque acide déstructure principalement l'alumine tout en préservant la structure silicatée, entraînant un enrichissement en silice et, par conséquent, en oxygène.

Cette modification de la composition chimique, et notamment de l'augmentation de la proportion d'oxygène, peut améliorer la réactivité de l'adsorbant ainsi que son interaction avec différents polluants.

II.4.4. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Pour caractériser les liaisons chimiques des échantillons d'argile, une analyse par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée à l'aide du spectromètre Shimadzu Prestige 21, sur une plage de longueurs d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} . Les échantillons ont été préparés selon les protocoles standards, notamment par incorporation dans du KBr, afin d'assurer la fiabilité et la reproductibilité des résultats.

Le spectre FTIR des matériaux analysés (Figure II.10) montre clairement les caractéristiques typiques d'une argile de type 2 : 1. Une large bande s'étend de 3626 à 3618 cm^{-1} , correspondant aux vibrations d'élongation des groupes -OH structuraux des feuillets octaédriques Al-OH et Mg-OH [20]. Une bande de moindre intensité apparaît également autour de 3373 cm^{-1} , attribuée aux vibrations d'étirement des groupes -OH des molécules d'eau adsorbées ou interfoliaires [21]. Après traitement acide, des changements significatifs sont observés, indiquant une réorganisation de la structure de l'argile. La diminution progressive des bandes entre 3626 et 3618 cm^{-1} reflète la désorganisation des groupes octaédriques sous l'effet de l'attaque acide.

Entre 1630 et 1612 cm^{-1} , le développement de bandes plus marquées indique la déformation des molécules d'eau adsorbées, traduisant une interface plus hydrophile et la création de nouveaux sites d'adsorption dans les argiles traitées. Un phénomène similaire a été observé par Ammar et al, qui ont montré que l'intercalation de l'acide phényl phosphorique dans la halloysite modifie la structure et améliore la capacité d'adsorption du matériau [22]. Les zones situées entre 802 et 688 cm^{-1} correspondent aux vibrations de déformation Si-O-Si et Si-O-Al , caractéristiques des structures tétraédriques et octaédriques des phyllosilicates

[23]. Ces bandes s'intensifient après traitement acide, traduisant une réorganisation locale des feuillets tétraédriques.

Les bandes faibles autour de $1879\text{--}1882\text{ cm}^{-1}$ peuvent être attribuées à des vibrations secondaires ou à des résonances harmoniques résultant de modifications chimiques des feuillets. La disparition des bandes autour de 1450 cm^{-1} indique l'élimination des carbonates et autres phases secondaires.

La bande située à 459 cm^{-1} , mise en évidence dans la Figure (II.10) et attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si–O–Si et/ou Si–O–Al du réseau aluminosilicaté, présente une intensité plus élevée pour l'échantillon B-8N. Cette évolution suggère une modification de la structure des feuillets sous l'effet de l'activation acide, associée à la dissolution partielle des couches octaédriques et des cations inter-foliaires, tout en préservant l'ossature silicatée sans formation de silice amorphe [24] ont également montré que l'attaque acide amorce une désalumination de la halloysite sans modifier certaines bandes caractéristiques (3695 , 3620 , 1094 , 754 , 696 et 1033 cm^{-1}), confirmant un comportement similaire des deux matériaux face au traitement acide.

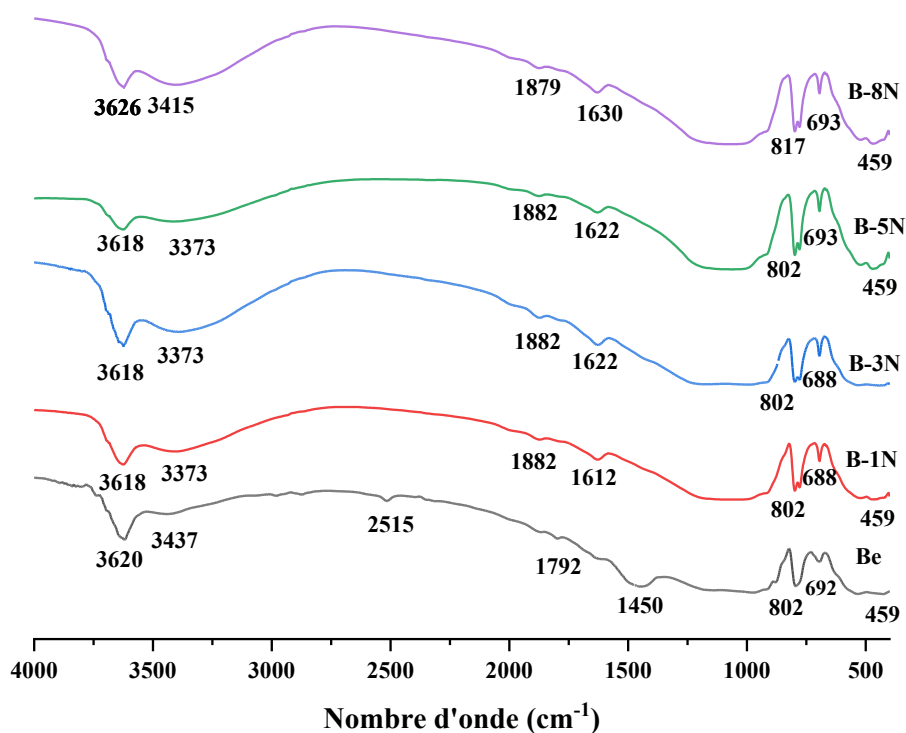


Figure II.10: Spectres FTIR des argiles de type 2 :1 avant et après traitement acide : Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.

II.4.5. Caractérisation électrocinétique et dimensionnelle des particules

À travers la Figure II.11, la variation du potentiel zêta en fonction du pH pour l'argile de type 2 : 1 non modifiée (Be) et modifiée par HCl (B-8N) met en évidence une transformation marquée des propriétés électrocinétiques après activation acide. Cette modification se traduit par un abaissement significatif du point isoélectrique (pHpzc), passant de 7,8 pour Be à environ 6,2 pour B-8N, reflétant une augmentation de la charge négative de surface. Ce comportement est attribué à la dissolution des cations basiques (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et Na^+), qui neutralisaient initialement les charges négatives des feuillets argileux. Leur élimination expose davantage de groupes silanols (Si-OH) et aluminols (Al-OH), dont l'état de protonation dépend du pH et conditionne les interactions électrostatiques avec les espèces en solution. À pH acide, ces groupes sont majoritairement protonés, tandis qu'à pH plus élevé, leur déprotonation accroît la charge négative de surface. Le potentiel zêta constitue ainsi un indicateur important du comportement adsorbant du matériau, puisqu'il permet de prédire les interactions électrostatiques entre la surface de l'adsorbant et les polluants dissous. La charge plus négative observée pour B-8N favorise notamment l'adsorption des espèces cationiques par attraction électrostatique, tandis que l'adsorption des espèces anioniques peut être influencée par d'autres mécanismes tels que les liaisons hydrogène, les interactions spécifiques de surface ou les échanges ioniques. Sarran et al. (2024) [25] soulignent toutefois que la variation du pHpzc dépend étroitement de la concentration d'acide, de la durée du traitement et de la nature de l'argile. Par ailleurs, l'analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS) révèle une taille moyenne de particules de 121,5 nm, cohérente avec la taille de cristallite de 40 nm estimée par DRX, cette différence étant attribuée à l'agrégation de plusieurs cristallites. Ces résultats confirment le caractère nanométrique du matériau B-8N (Awasthi et al., 2019) [26].

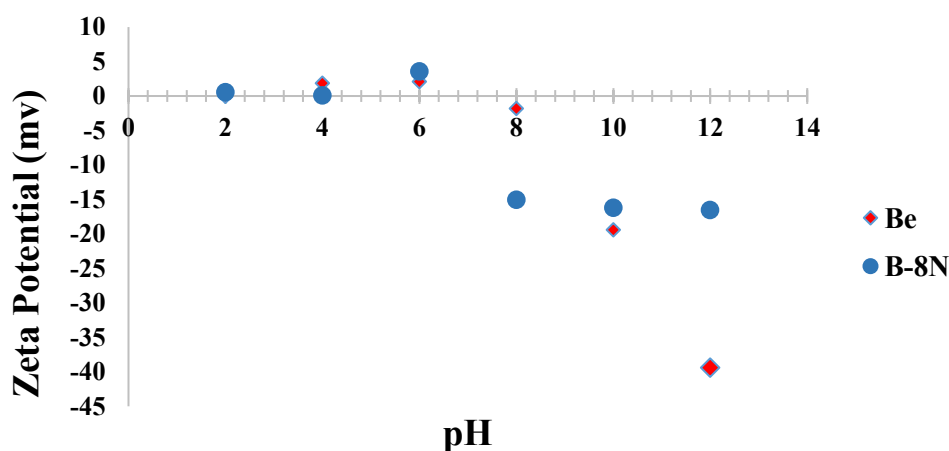
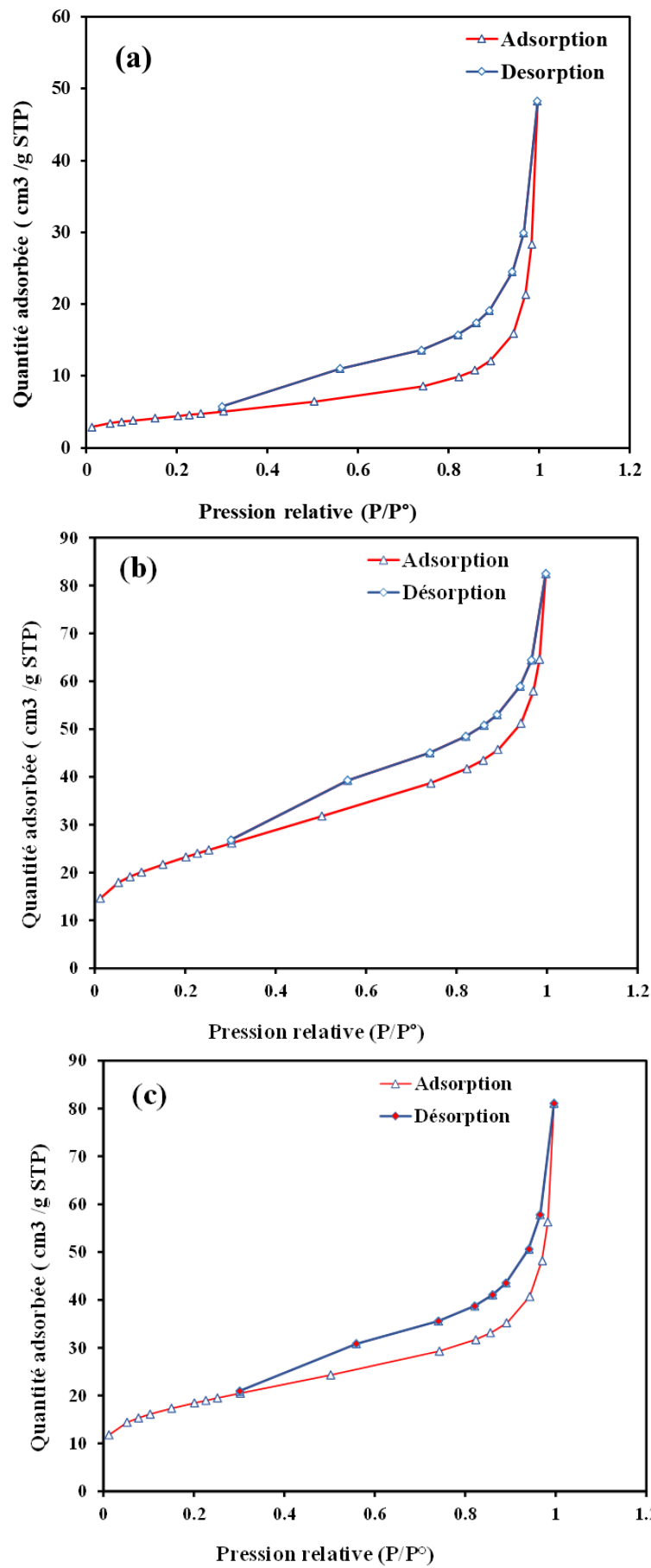


Figure II.11: Variation du potentiel zêta en fonction du pH de l'argile de type 2:1 avant (Be) et après modification acide par HCl (B-8N).

II.4.6. DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE



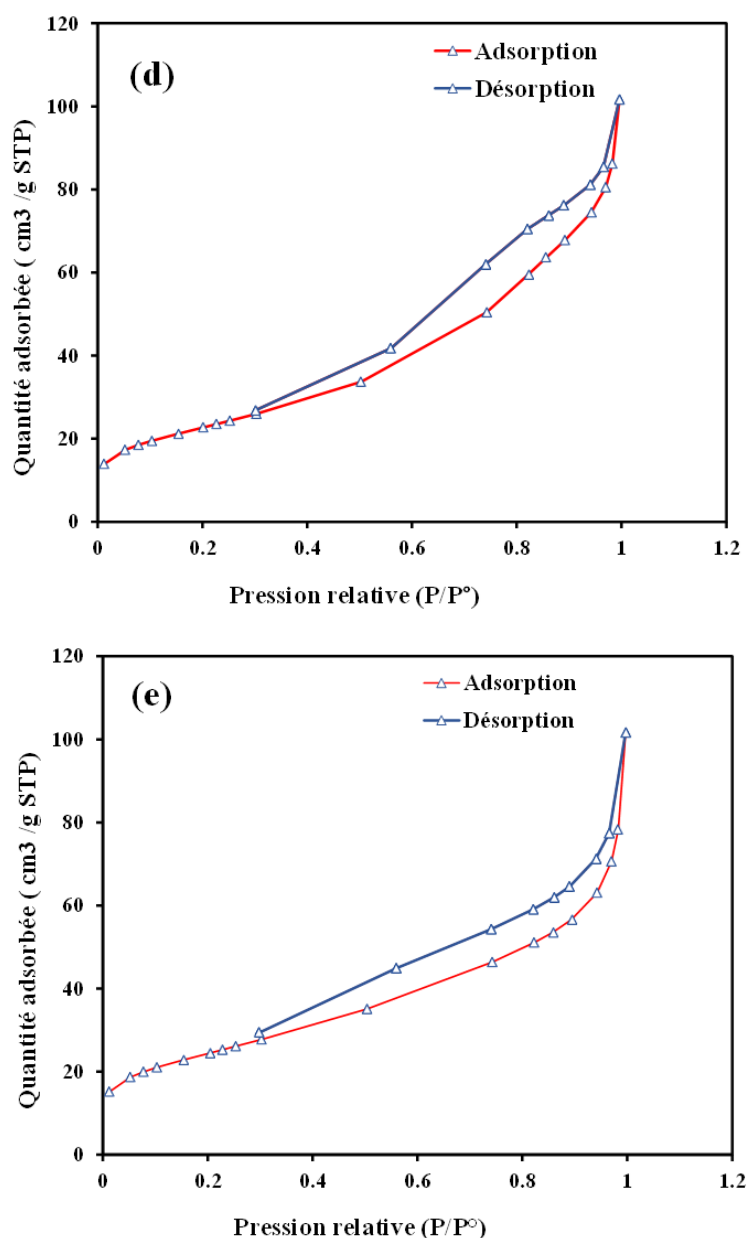


Figure II.12: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des échantillons : (a) Be, (b) B-1N, (c) B-3N, (d) B-5N et (e) B-8N.

L'adsorption de l'azote (N_2) a été réalisée à l'aide d'un analyseur Gemini V11503 (Micromeritics Instrument Corporation). La caractérisation texturale de l'argile 2:1 brute (Be) et de ses dérivés traités à l'HCl (B-1N, B-3N, B-5N et B-8N) met en évidence une amélioration significative des propriétés texturales après activation acide.

Tableau II.3. Paramètres texturaux des argiles avant et après modification, déterminés par la méthode BET.

Échantillons	Surface spécifique(m ² /g)	Surface des micropores (m ² /g)	Surface externe(m ² /g)	Diamètre moyen des pores (adsorption Å)	Volume des micropores (cm ³ /g)	Volume total des pores (cm ³ /g)
Be	15,8482	1,2478	14,6	188,438	0,000488	0,07466
B-1N	82,1432	10,8778	71,2654	62,139	0,004705	0,127607
B-3N	64,6544	12,2687	52,3857	77,584	0,005569	0,125404
B-5N	81,1323	6,4594	74,6729	77,539	0,0024664	0,157273
B-8N	86,7758	8,4622	78,3135	72,481	0,003443	0,15724

L'échantillon Be présente une surface spécifique de 15,85 m²/g, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature ($\approx 17,19$ m²/g) [27]. Le traitement acide induit une augmentation progressive de la surface spécifique, atteignant 64,56 m²/g pour B-3N, 81,13 m²/g pour B-5N et 86,78 m²/g pour B-8N. Les résultats du Tableau II.3 montrent une évolution texturale favorable associée à une augmentation de la porosité. L'échantillon B-8N présente un volume poreux élevé de 0,157 cm³/g, tandis que l'échantillon Be conserve une porosité nettement plus faible, illustrant l'impact du traitement acide.

Cette amélioration est attribuée à la dissolution partielle des cations octaédriques de la montmorillonite, entraînant la désagrégation des feuillets et la formation de nouvelles structures poreuses, principalement de nature mésoporeuse. L'analyse des isothermes d'adsorption-désorption (Figure II.12) confirme ces observations : l'échantillon Be présente une isotherme de type II avec une hystérésis faible, caractéristique des matériaux peu poreux, tandis que B-1N et B-3N exhibent des isothermes de type IV typiques des matériaux mésoporeux.

Les échantillons B-5N et B-8N présentent une hystérésis plus large, traduisant le développement d'une méso porosité plus prononcée. Par ailleurs, la montée abrupte de l'adsorption à des pressions relatives proches de $P/P^0 = 1$ suggère la présence de macropores inter particulaires [28]. Ces résultats démontrent que le traitement acide optimise efficacement la porosité, conférant à l'échantillon B-8N un fort potentiel pour les applications d'adsorption.

II.5. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de mettre en évidence, de manière approfondie, les effets de l'activation chimique par l'acide chlorhydrique (HCl) sur une argile de type 2:1, grâce au recoupement de plusieurs techniques de caractérisation complémentaires (ATD/ATG, DRX, analyses électrocinétiques, MEB-EDX, FTIR et BET). Cette approche multi-technique a

permis d'identifier les mécanismes responsables des transformations thermiques, structurales, électrochimiques, morphologiques, chimiques et texturales de l'argile modifiée.

Les analyses thermiques (ATD/ATG) ont montré une bonne stabilité thermique des échantillons jusqu'à environ 300 °C, suivie d'événements endothermiques et exothermiques associés à la déshydratation, à la déshydroxylation et à la décarbonatation. Ces résultats traduisent les modifications induites par l'attaque acide et confirment l'altération progressive de la structure minérale.

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé l'altération des phases cristallines, marquée notamment par la dissolution des carbonates (calcite et dolomie) et par une réduction contrôlée des pics caractéristiques de la montmorillonite, sans destruction totale de la structure feuilletée 2:1. Cette évolution structurale favorise l'accessibilité des sites actifs, essentielle pour les applications d'adsorption.

L'étude électrocinétique, à travers la variation du potentiel zêta en fonction du pH, a mis en évidence une modification significative des propriétés de surface après activation acide. Le déplacement du point de charge nulle vers des valeurs de pH plus faibles traduit une augmentation de la charge négative de surface, ce qui favorise les interactions électrostatiques avec les espèces adsorbées.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB), couplées à l'analyse EDX, ont révélé une transformation notable de la morphologie et de la composition chimique des argiles traitées. Une porosité interfoliaire accrue, une désaggrégation partielle des feuillets ainsi qu'une diminution des cations octaédriques accompagnée d'un enrichissement relatif en silicium ont été observées, confirmant l'efficacité du traitement acide.

La spectroscopie infrarouge (FTIR) a mis en évidence des réaménagements fonctionnels au niveau de la surface de l'argile, notamment la diminution ou la disparition de certaines bandes associées aux carbonates et l'intensification des bandes liées aux groupes hydroxyles et silanol. Ces modifications indiquent l'apparition de nouveaux sites actifs, favorables aux phénomènes d'adsorption.

Enfin, l'analyse texturale par adsorption de gaz (méthode BET) a montré une augmentation significative de la surface spécifique et du volume poreux après activation acide. Le développement d'une mésoporosité plus marquée, particulièrement pour l'échantillon B-8N, explique ses performances supérieures en adsorption par rapport aux autres argiles étudiées.

REFERENCES

- [1] K. Lund, H.S. Fogler, C.C. McCune, J.W. Ault, Acidization—II. The dissolution of calcite in hydrochloric acid. *Chemical Engineering Science* 30.8 (1975): 825-835 .
[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(75\)80047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2509(75)80047-9) .
- [2] P. A. LEVENE, The Configurational Relationships of the Sugars, Hydroxy Acids, Amino Acids and Halogen Acids, *Chemical Reviews* 2.2 (1925): 179-216 .
<https://doi.org/10.1021/cr60006a001> .
- [3] V.V. Turov, V.M. Gun'ko, A.A. Turova, L.P. Morozova, E.F. Voronin, Interfacial behavior of concentrated HCl solution and water clustered at a surface of nanosilica in weakly polar solvents media, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 390.1-3 (2011): 48-55 .
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.08.053> .
- [4] P. Komadel, Acid activated clays: Materials in continuous demand, *Applied Clay Science* 131 (2016): 84-99 .
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001> .
- [5] S. El-Deen, A. N. Abd El-Megeed, Chemical Interaction of Radio-Isotopes with Silicate Intermediates, Ph.D. dissertation, Univ. of Manchester, U.K., 1982. [Online]. Available: <https://www.proquest.com/docview/29332381> .
- [6] J. Temuujin, T. Jadambaa, G. Burmaa, Sh. E. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie, Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia), *Ceramics International* 30.2 (2004): 251-255.
[https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00096-8) .
- [7] Y. Chen, C. Zhu, Y. Sun, H. Duan, W. Ye, D. Wu, Adsorption of La (III) onto GMZ bentonite: effect of contact time, bentonite content, pH value and ionic strength." *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 292.3 (2012): 1339-1347.
<https://doi.org/10.1007/s10967-012-1612-6> .
- [8] P. Komadel, Acid activated clays: Materials in continuous demand, *Applied Clay Science* 131 (2016): 84-99. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001> .
- [9] S. Laib, H. Rezzaz-Yazid, Z. Sadaoui, Comparative Study on Removal of Textile Dyes in Aqueous Medium by Adsorption Using Modified Drinking Water Treatment Sludge, *Arabian Journal for Science and Engineering* 47.5 (2022): 6085-6098. <https://doi.org/10.1007/s13369-021-05950-8> .
- [10] A. N. Nzeukou, D. Tsozué, I. Y. Bomeni, J. R. Mache, M. R. Kwopnang, N. Fagel, Clay mineralogy in mylonite weathering products from Njimom (west Cameroon): origin and terracotta suitability." *Discover Geoscience* 2.1 (2024): 69. <https://doi.org/10.1007/s44288-024-00078-2> .

- [11] H. Ullah, Étude sur l'adsorption des métaux lourds par des matériaux nanostructurés, Thèse de doctorat, Université Nationale des Sciences et Technologies, (2024).
- [12] S Nasiri, M Rabiei, A Palevicius, G Janusas A.Vilkauskas , V. Nutalapati , A. Modified Scherrer equation to calculate crystal size by XRD with high accuracy, examples Fe₂O₃, TiO₂ and V₂O₅, Nano Trends 3, 100015 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.nwnano.2023.100015>.
- [13] BT Shiferraw, DN Mengesha, H Kim, Enhanced adsorption capacity of phosphoric acid-modified montmorillonite clay and ground coffee waste-derived carbon-based functional composite beads for the effective removal of methylene blue, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 695 (2024): 134243. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2024.134243> .
- [14] Z. Moujoud, S. Sair, H.Ait Ousaleh , I. Ayouch, A. El Bouari , O. Tanane, Geopolymer composites reinforced with natural Fibers: A review of recent advances in processing and properties , Construction and Building Materials 388 (2023) 131666 .<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131666> .
- [15] S.Tome , A. Nana , HK. Tchakouté , J. Temuujin , C H. Rüschler, Mineralogical evolution of raw materials transformed to geopolymer materials: A review, *Ceramics International* 50.19 (2024): 35855-35868. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.07.024> .
- [16] P Li, X Wang, X Kang, Application of halloysite nanotubes for batteries and supercapacitors, *Desalination and Water Treatment* 319 (2024): 100496. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100496> .
- [17] I. Salahshoori, Q. Wang , M AL. Nobre , AH. Mohammadi , EA. Dawi , H AKhonakdar, Molecular simulation-based insights into dye pollutant adsorption: A perspective review, *Advances in Colloid and Interface Science* (2024): 103281. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103281>.
- [18] B. Mekuye, B. Abera, An overview of synthesis, classification, characterization, and applications. Nano select. (2023) :4(8):486-501. <https://doi.org/10.1002/nano.202300038>.
- [19] K. Stone, A. Bandara, G. Senanayake, S. Jayasekera , Processing of rare earth phosphate concentrates: A comparative study of pre-leaching with perchloric, hydrochloric, nitric and

phosphoric acids and deportment of minor/major elements, *Hydrometallurgy* 163 (2016): 137-147. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.03.014> .

[20] Y. Huang, W. Zheng, G. Zhang, Y. Chen, J. Qin, Laboratory investigation on inhibition of polyvinyl alcohol used for wireline coring drilling, *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology* (2024) 14:2239–2255. <https://doi.org/10.1007/s13202-024-01819-2> .

[21] SM Sulaiman, MH Al-Jabari, Enhanced adsorptive removal of diclofenac sodium from aqueous solution by bentonite-supported nanoscale zero-valent iron, *Arab Journal of Basic and Applied Sciences* 28.1 (2021): 51-63. <https://doi.org/10.1080/25765299.2021.1878655> .

[22] A. Amar, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, GL. Lecomte-Nana, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Improved ciprofloxacin removal by a novel organohalloysite obtained by phenylphosphonic acid intercalation, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 12.1 (2024): 111791. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111791>.

[23] JD. Russell, AR. Fraser , Infrared methods Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, *Dordrecht: Springer Netherlands* (1994) : 11-67. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0727-3_2.

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

[25] MA. Sarran, AA .AbdulRazak, MF. Abid , AD. Jawad , Oily wastewater treatment using low-cost and highly efficient natural and activated Iraqi bentonite, *Desalination and Water Treatment* 319 (2024): 100412. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100412>.

[26] A. Awasthi, P. Jadhao, K. Kumari , Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment. *SN Applied Sciences* (2019) :1(9):1076. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0858-9>.

[27] S. Achour , S.Amokrane , S. Chegrouche , D. Nibou , O. Baaloudj , Artificial neural network modeling of the hexavalent uranium sorption onto chemically activated bentonite,

Research on Chemical Intermediates (2021) 47:4837–4854, doi:

<https://doi.org/10.1007/s11164-021-04541-4>.

[28] X. He, Y. Cheng, B. Hu, Z. Wang, C. Wang, M. Yi, L. Wang, Effects of coal pore structure on methane-coal sorption hysteresis: An experimental investigation based on fractal analysis and hysteresis evaluation, *Fuel* 269 (2020) 117438, doi:

<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.117438>.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUES SUR UNE ARGILE DE TYPE 2:1 : CAS DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGO (ADSORPTION MONO-SOLUTE)

III.1. INTRODUCTION

Les argiles de type 2 :1, en particulier lorsqu'elles subissent des modifications chimiques, se révèlent être des matériaux prometteurs pour l'adsorption des colorants organiques présents dans les eaux usées. Ce chapitre a pour objectif d'étudier l'utilisation d'une argile modifiée par l'acide chlorhydrique pour l'élimination du bleu Bemacid (BB) de type EL-T et du rouge Congo (RC) à partir de solutions aqueuses synthétiques. L'étude examine l'influence de plusieurs paramètres expérimentaux, tels que le pH, le temps de contact, la température et la concentration des solutions, sur l'efficacité de l'adsorption. Par ailleurs, afin d'évaluer la régénération de l'adsorbant, des essais de désorption et des cycles adsorption-désorption ont été réalisés, permettant de tester la réutilisabilité de l'argile dans le cas du bleu Bemacid.

Les données expérimentales sont modélisées d'abord selon les lois de la cinétique, puis à l'aide des isothermes d'adsorption, ce qui permet de mieux comprendre le comportement des colorants à l'équilibre. L'analyse des grandeurs thermodynamiques éclaire ensuite la nature des interactions entre les colorants et l'argile. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge et la caractérisation MEB-EDX, réalisées avant et après l'adsorption, mettent en évidence les modifications structurales et fonctionnelles, contribuant à l'élucidation des mécanismes d'adsorption. Cette approche intégrée vise à optimiser l'utilisation de l'argile modifiée pour le traitement des eaux contaminées, tout en approfondissant la compréhension des processus impliqués.

III.2. ADSORPTION DE COLORANTS ANIONIQUES

III.2.1. Méthodes et paramètres expérimentaux

L'étude de l'adsorption repose sur un protocole expérimental standard permettant de suivre l'évolution de la concentration du colorant en solution en fonction du temps et des conditions opératoires. Les principales étapes de ce protocole sont illustrées sur la Figure (III.1).

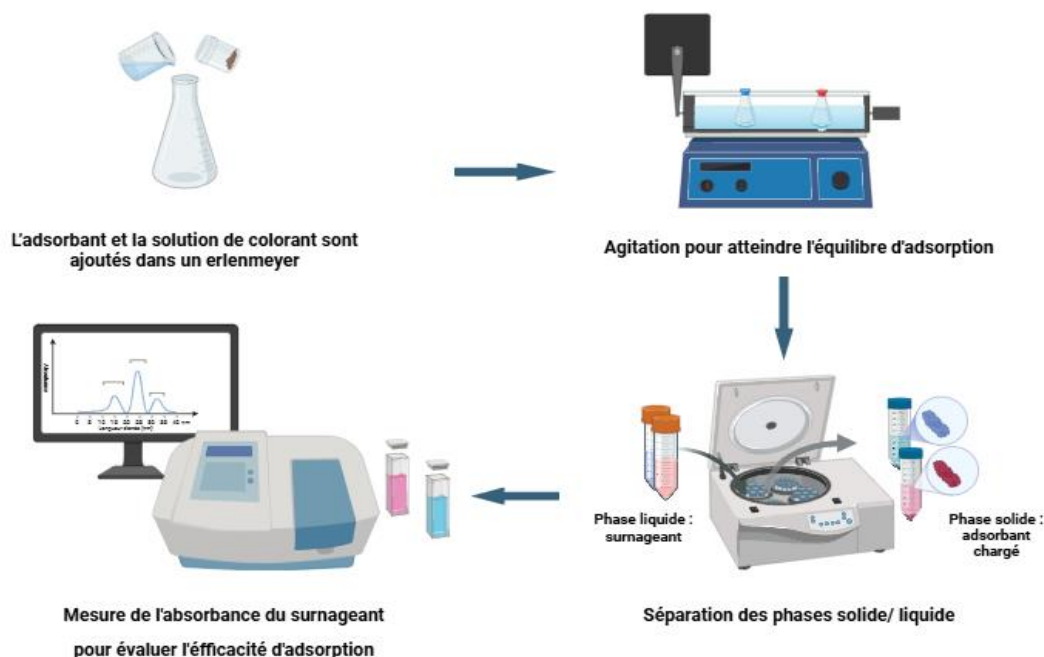


Figure III.1: schéma des étapes du traitement par adsorption.

Une solution de colorant est préparée. Ensuite, 20 mL de cette solution sont mis en contact avec 20 mg d'adsorbant dans des flacons de réaction, correspondant à un rapport solide/liquide de 1 g/L. Ce rapport a été choisi à partir de l'étude de l'effet de la masse, qui a montré qu'il permet d'obtenir une adsorption élevée grâce à la disponibilité suffisante de sites actifs, tout en limitant la consommation de matériau adsorbant.

Les flacons sont placés sur un agitateur associé à un bain thermostaté, assurant une température constante et une agitation homogène, favorisant ainsi les interactions entre le colorant et l'adsorbant. Après un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre, les échantillons sont centrifugés afin de séparer la phase solide (adsorbant chargé) du surnageant. Ce dernier est ensuite analysé à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis (Sigma) pour déterminer la concentration résiduelle du colorant, la quantité adsorbée étant calculée par différence. Les expériences sont répétées trois fois à différentes températures afin d'évaluer

l'influence de ce paramètre sur l'efficacité d'adsorption. La quantité de colorant adsorbée à l'équilibre est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III.1})$$

Où

C_i : Concentration initiale (mg/L) ;

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

V : Volume de la solution (L) ;

m: Quantité d'adsorbant (g).

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

$$Q_t = (C_i - C_t) \cdot \frac{V}{m} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

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

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

Tableau III.1. Paramètres expérimentaux étudiés pour l'adsorption des colorants.

Les paramètres expérimentaux étudiés sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

1 /pH									
Temps de contact (h)		Concentration de l'adsorbat (mg/L)		Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)		
BB	RC	BB	RC	1	BB	RC	25		
2	2	300	300		3,2	3,2			
					5,3	5,3			
					6,4	6,4			
					7,6	7,6			
					9,3	9,3			
					11,2	11,2			
2 / Cinétique									
Temps de Contact (min)		Concentration de l'adsorbat (mg/L)		Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution		Température (°C)		
1		BB	RC	1	BB	RC	25 40 55		
3		300	300		6,4	5,3			
5									
10									
20									
40									
60									
120									
240									
3 / Isothermes d'adsorption									
Temps de contact (h)		Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de L'adsorbant (g/L)	pH de la Solution			Température (°C)		
BB	RC	100	1	BB	RC	25 40 55			
2	4	150		6,4	5 ,3				
		200							
		300							
		400							
		500							
		600							
		800							
		Les adsorbants sont : Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N (Argile de type 2 :1 brute, traitée chimiquement à 1N, 3N, 5N et 8N, respectivement).							

III.2.2. Propriétés du bleu Bemacid et du rouge Congo

Le tableau ci-dessous présente les principales propriétés des colorants Bleu Bemacid (BB) et Rouge Congo (RC), en mettant en évidence leurs caractéristiques chimiques, spectrales et leurs implications environnementales.

Tableau II.2. Propriétés de bleu Bemacid (BB) [1, 2] et rouge Congo (RC) [3,4,5].

Propriété	Bleu Bemacid (BB) (E-TL)	Rouge Congo (RC)
Abréviation	BB	RC
Classe	Colorant anthraquinonique	Colorant azoïque
Forme moléculaire	$C_{31}H_{34}N_3NaO_6S_2$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse molaire	516,46 g/mol	696,66 g/mol
pKa	$pK_{a1} \approx 2$, $pK_{a2} \approx 7,5$	$pK_{a1} \approx 4,1$ $pK_{a2} \approx 11,5$
Solubilité	Très soluble dans l'eau	Très soluble dans l'eau
Log Kow (log du coefficient de partage octanol-eau)	$\approx -3,5$ à $-2,5$	$\approx -2,8$ à $-1,5$
Couleur apparent	bleu vif	Rouge vif
Propriétés spectrales	$\lambda_{max} \approx 600-620$ nm (absorption dans le visible)	$\lambda_{max} \approx 480-500$ nm (absorption dans le visible)
Propriétés acido-basiques	Couleur stable en milieu acide ; dégradation en milieu basique fort	Indicateur de pH (rouge en basique, bleu en acide)
Stabilité thermique	Stable jusqu'à 200 °C	Dégradation au-delà de 200 °C
Applications	Utilisé pour teindre les textiles, notamment en milieu légèrement acide	Utilisé comme colorant textile et indicateur analytique de pH
Impact environnemental	Persistant dans l'environnement aquatique, biodégradation lente	Persistant, mais peut être dégradé en conditions oxydantes
Caractéristiques toxicologiques	Faible toxicité pour les organismes aquatiques, mais peut inhiber la photosynthèse (ombrage)	Toxique pour certains micro- organismes à forte concentration

III.2.3. Balayage

L'analyse des spectres d'absorbance présentés dans les Figures III.2 et III.3 met en évidence des caractéristiques spécifiques à chacun des deux colorants, reflétant leur structure moléculaire et leurs interactions avec la lumière visible.

Sur le spectre d'absorbance du Rouge Congo (Figure III.2), le maximum (λ_{max}) est observé à 498 nm. Cette absorption s'explique par la conjugaison des doubles liaisons présentes dans la structure moléculaire, entraînant une absorption prédominante dans la région verte du spectre visible. L'intensité élevée dans cette zone traduit un fort couplage avec la lumière verte, responsable de la coloration rouge de la solution.

La Figure (III.3) présente le spectre d'absorbance du Bleu Bemacid, dont le λ_{max} est situé à 604 nm. À cette longueur d'onde, le colorant absorbe principalement dans la région orange du spectre visible, ce qui lui confère sa coloration bleue. Cette propriété est directement liée à la structure électronique du Bleu Bemacid, dans laquelle les groupements chromophores et les interactions π - π jouent un rôle déterminant dans son comportement optique.

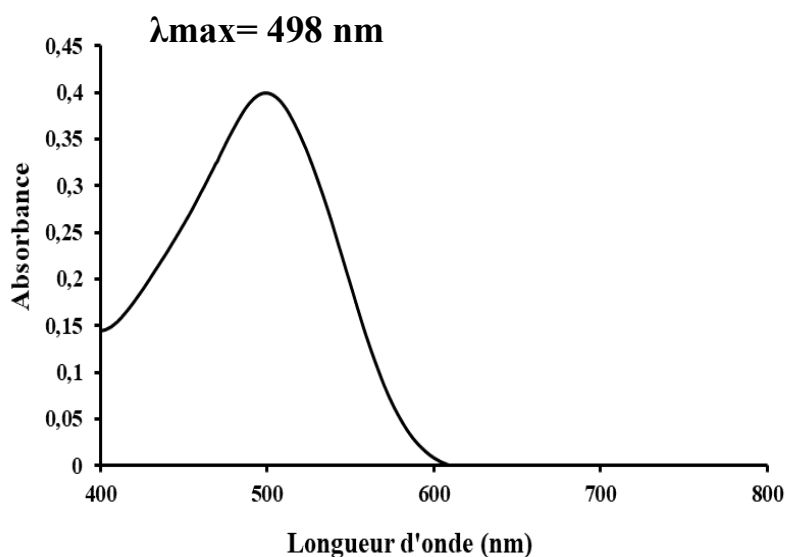


Figure III.2: Spectre d'absorbance du colorant Rouge Congo ($\lambda_{\text{max}} = 498 \text{ nm}$).

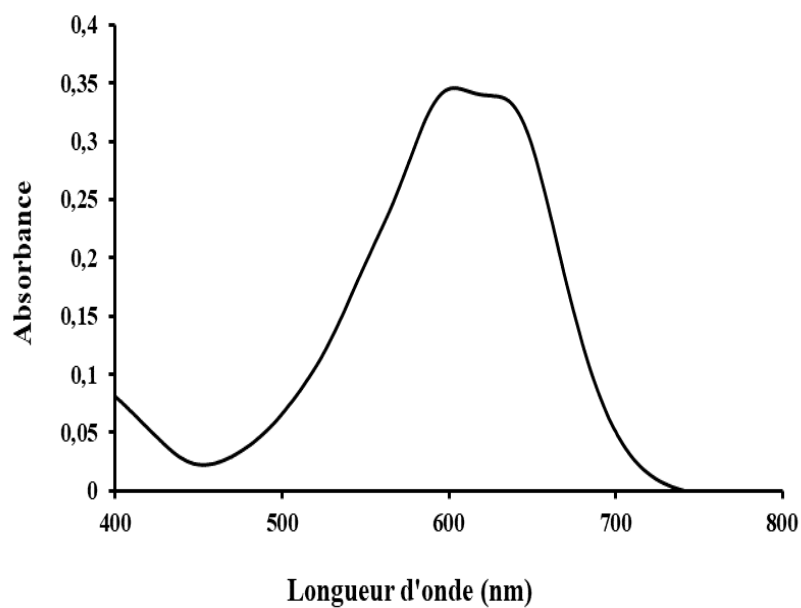


Figure III.3: Spectre d'absorbance du colorant Bleu Bemacid ($\lambda_{\text{max}} = 604$ nm).

III.2.4. Courbe d'étalonnage

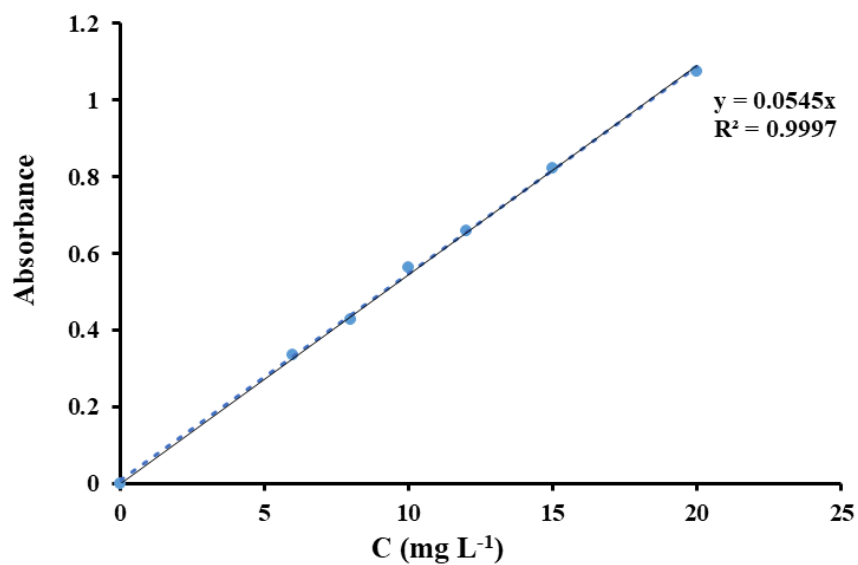


Figure III.4: Courbe d'étalonnage du Rouge Congo à $\lambda = 498$ nm.

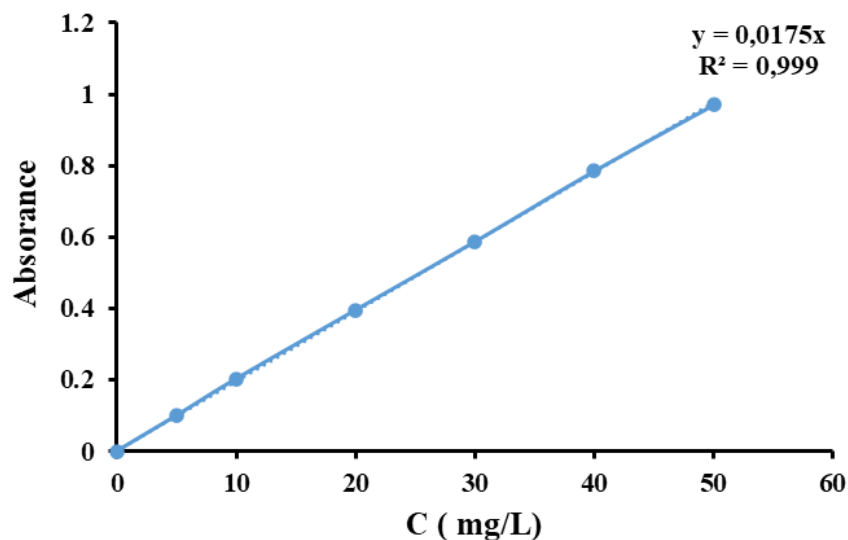


Figure III.5: Courbe d'étalonnage du Bleu Bemacid à $\lambda = 604$ nm.

Les courbes d'étalonnage, présentées à la Figure III.4 pour le Rouge Congo (498 nm) et à la Figure (III.5) pour le Bleu Bemacid (604 nm), ont permis de quantifier les concentrations en solution conformément à la loi de Beer-Lambert. La linéarité des deux courbes, avec des coefficients de corrélation $R^2 = 0,999$, confirme la fiabilité de la méthode spectrophotométrique dans les plages de concentration étudiées.

Pour le Rouge Congo (Figure III.4), l'équation de calibration obtenue est : $y = 0,0545x$, traduisant une sensibilité analytique élevée. Pour le Bleu Bemacid (Figure III.5), l'équation $y = 0,0175x$ indique une sensibilité légèrement plus faible. Néanmoins, la linéarité remarquable de la courbe permet une quantification fiable et reproductible dans la gamme de concentrations étudiée.

III.3. ADSORPTION DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGO

III.3 .1. Effet du pH

III.3.1.1. Bleu Bemacid

La structure moléculaire du Bleu Bemacid (BB), présentée à la Figure III.6, met en évidence la présence de plusieurs groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec la surface des argiles, notamment les groupements hydroxyle ($-OH$), carbonyle ($-C=O$) et sulfonate ($-SO_3^-$). Ces fonctions peuvent participer à différents mécanismes d'adsorption, tels que les liaisons hydrogène, les interactions électrostatiques et les interactions de surface spécifiques avec les sites actifs de l'argile.

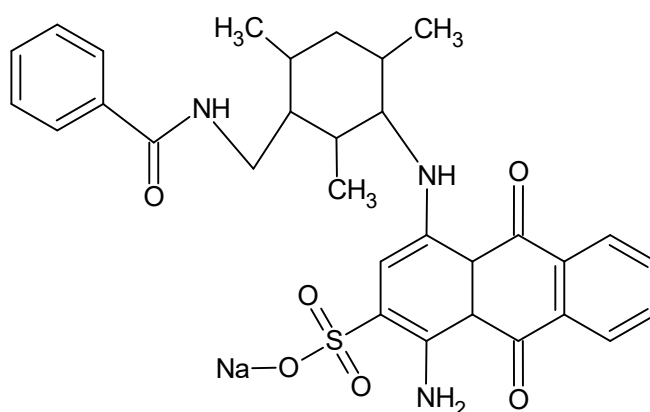


Figure III.6: Structure moléculaire du colorant Bleu Bemacid.

Afin d'évaluer l'influence du pH sur l'adsorption du Bleu Bemacid (BB), des essais ont été réalisés sur l'argile brute (Be) ainsi que sur les argiles activées (B-1N, B-3N, B-5N et B-8N) dans une gamme de pH allant de 3,2 à 11,2. Les capacités d'adsorption obtenues dans ces différentes conditions sont présentées à la Figure (III.7).

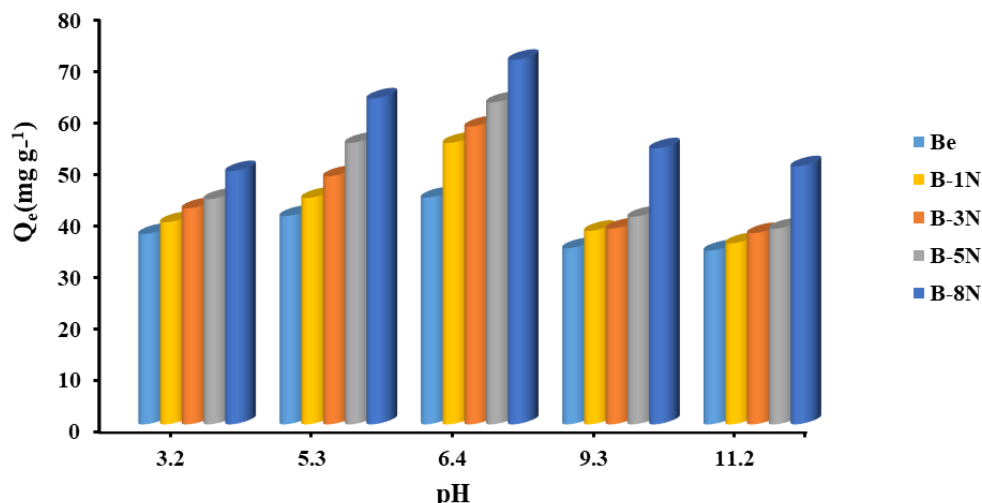


Figure III.7 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant Bleu Bemacid par Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.

Les résultats expérimentaux (Figure III.7) montrent que l'argile brute Be présente une adsorption modérée, atteignant $44 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à pH 6,4. Cette valeur maximale suggère que les interactions entre le colorant et la surface argileuse sont les plus favorables à ce pH, notamment grâce à la contribution des liaisons hydrogène et d'autres interactions de surface.

En milieu fortement acide (pH 3,2), l'adsorption demeure plus faible en raison de la protonation des sites de surface, susceptible de limiter les interactions avec les groupements fonctionnels du colorant. À l'inverse, en milieu basique (pH 9,3–11,2), la diminution de la capacité d'adsorption peut être attribuée à l'augmentation de la charge négative de la surface ainsi qu'à la compétition des ions OH^- avec les molécules du colorant pour les sites actifs. Ces résultats confirment l'influence déterminante du pH sur le comportement adsorptif du BB.

Les argiles activées par l'acide (B-1N, B-3N, B-5N et B-8N) présentent des performances supérieures à celles de Be, principalement en raison de l'augmentation de la surface spécifique et de l'exposition de nouveaux sites actifs [6]. À pH 6,4, les capacités maximales atteignent $54,6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (B-1N), $57,78 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (B-3N), $62,47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (B-5N) et $70,72 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (B-8N). Cette amélioration progressive reflète une meilleure accessibilité des sites d'adsorption après activation acide. Elle peut également être favorisée par la formation de liaisons hydrogène impliquant les groupements hydroxyle ($-\text{OH}$), carbonyle ($-\text{C}=\text{O}$) et sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) du colorant, ainsi que par des interactions spécifiques entre le BB et la surface des argiles modifiées [7,8].

III.3.1.2. Rouge Congo

La structure moléculaire du Rouge Congo (RC), présentée à la Figure (III.8), met en évidence la présence de plusieurs groupements fonctionnels susceptibles d'interagir avec la surface des argiles, notamment les groupements sulfonate ($-\text{SO}_3^-$), amine ($-\text{NH}_2$) et azo ($-\text{N}=\text{N}-$). Ces fonctions peuvent participer à différents mécanismes d'adsorption, tels que les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les interactions spécifiques avec les sites actifs présents à la surface de l'adsorbant.

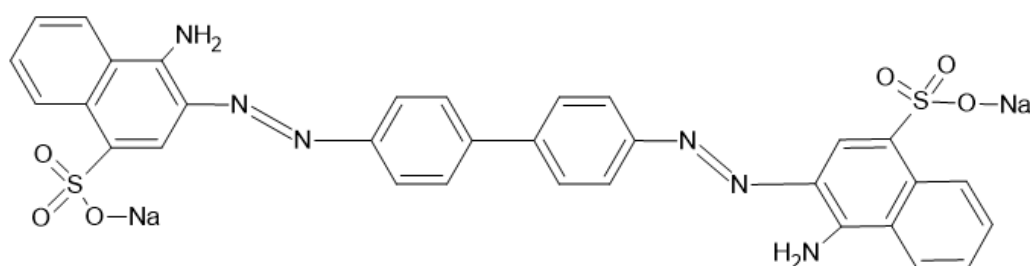


Figure III.8: Illustration de la structure moléculaire du rouge Congo.

Le pH du milieu est un paramètre susceptible d'influencer les interactions entre le Rouge Congo (RC) et la surface des argiles. Afin d'évaluer son effet sur les performances adsorbantes des matériaux étudiés, des essais ont été réalisés à différentes valeurs de pH (3,2 à 11,2) pour l'argile brute (Be) et les argiles activées (B-1N, B-3N, B-5N et B-8N). Les résultats obtenus sont présentés à la Figure (III.9).

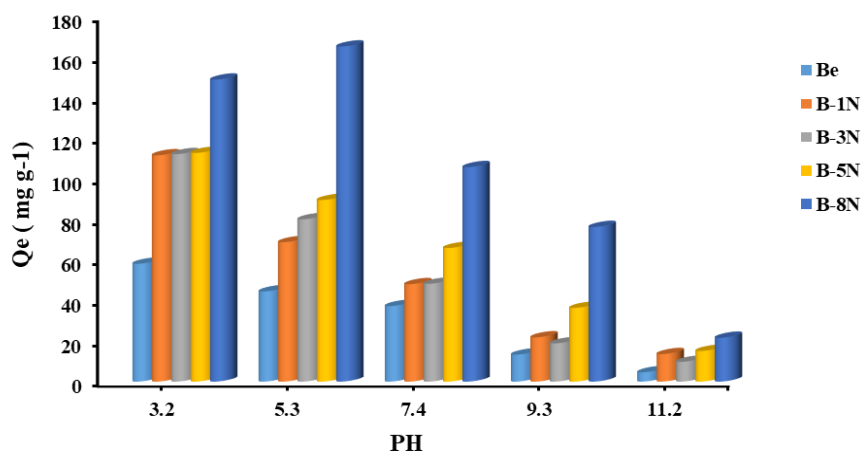
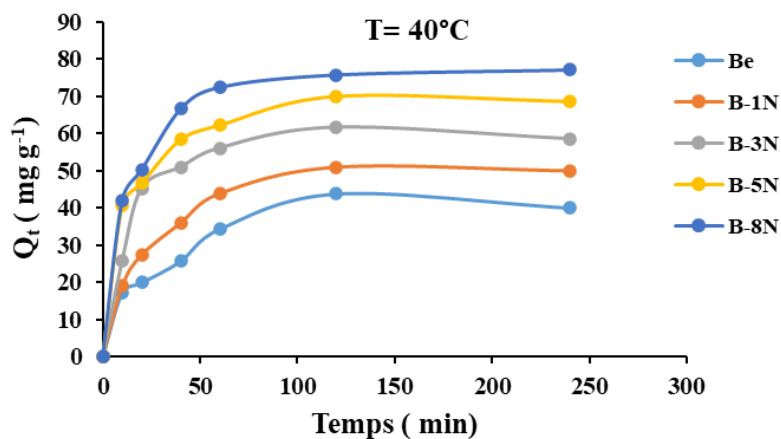
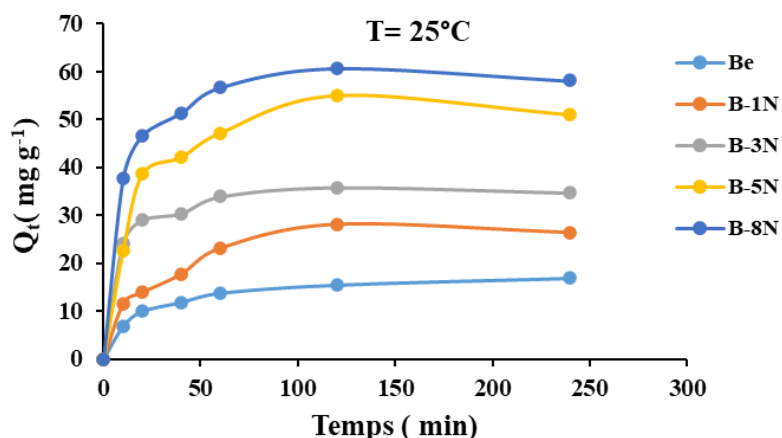


Figure III.9: Effet du pH sur la capacité d'adsorption du colorant rouge Congo par Be et B-8N.

Le pH influence fortement l'adsorption du rouge Congo sur les argiles Be (brute) et B-8N (modifiée à l'HCl). Les capacités maximales sont observées à $\text{pH} \approx 5,3$: 44,46 mg/g pour Be et 165,14 mg/g pour B-8N, reflétant l'amélioration de la surface spécifique et des sites acides après activation. À pH plus acide ou basique, l'adsorption diminue en raison des répulsions électrostatiques. Ces résultats confirment l'efficacité de la modification acide [9,10], tandis que d'autres travaux sur des bentonites activées par HCl montrent un pH optimal plus acide pour certains pesticides [11].

III.3.2. Etude de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption permet de comprendre les interactions entre polluant et adsorbant et d'évaluer la performance du processus [12]. Elle comporte généralement deux étapes : une phase rapide correspondant à l'occupation des sites accessibles, suivie d'une phase plus lente, contrôlée par la diffusion intra-particulaire [13]. La température influence ces mécanismes en modulant l'énergie d'activation et la diffusion.



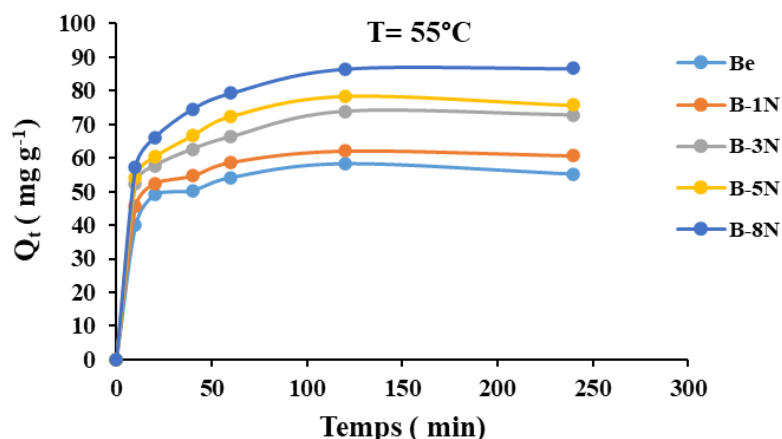


Figure III.10: Cinétique d'adsorption du rouge Congo par Be et les argiles modifiées B-1N, B-3N, B-5N et B-8N à différentes températures (25, 40 et 55 °C).

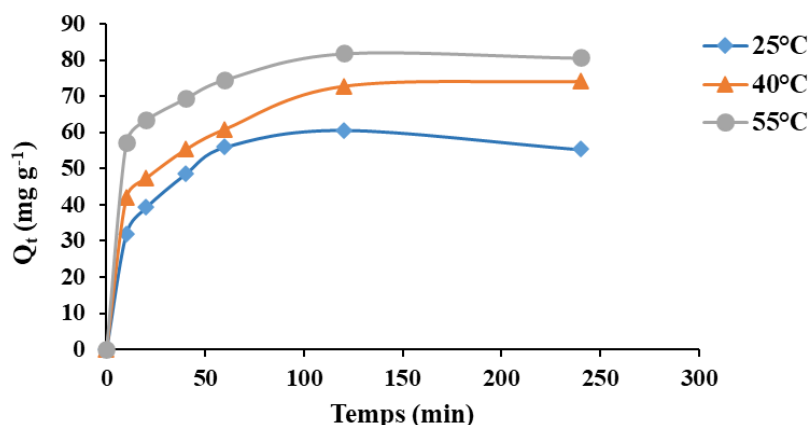


Figure III.11 : Étude cinétique de l'adsorption du bleu Bemacid par B-8N à différentes températures.

Comme l'illustre la Figure III.10, la cinétique d'adsorption du bleu Bemacid montre que tous les matériaux modifiés dépassent l'argile brute (Be), B-8N présentant la capacité maximale ($Q_t \approx 80,65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$), à 55 °C, suivi de B-5N et B-3N, confirmant l'amélioration de la surface spécifique et des sites acides après modification.

La Figure (III.11) met en évidence l'influence de la température sur l'adsorption par B-8N. L'augmentation de la température favorise le processus, Q_t passant d'environ $58,05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à 25 °C à $77,05 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à 40 °C, puis à $80,65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à 55 °C. Cette tendance

s'explique par une diffusion accrue des molécules dans les pores, liée à une énergie cinétique plus élevée et à une viscosité plus faible, facilitant l'accès aux sites actifs.

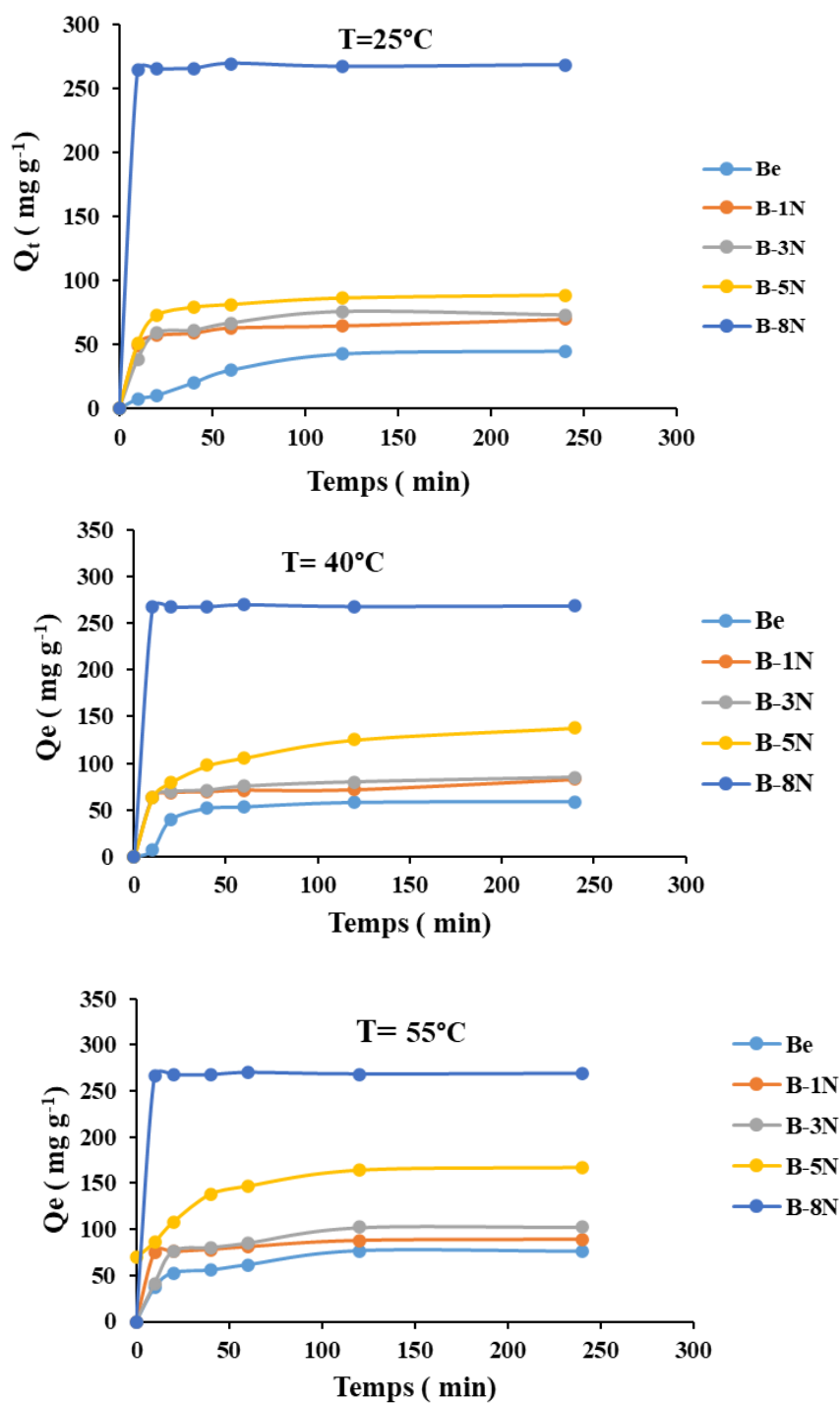


Figure III.12: Cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N à 25°C, 40°C et 55°C.

La Figure (III.12) présente la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur Be et les argiles modifiées (B-1N, B-3N, B-5N et B-8N) à 25, 40 et 55 °C. L'adsorption est rapide au début, puis atteint un plateau à l'équilibre. L'augmentation de la température favorise la diffusion des molécules dans les pores, augmentant la capacité d'adsorption, particulièrement pour B-8N ($Q_t \approx 268,69 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), alors que Be reste nettement inférieur. Comparé au Bleu Bemacid, le Rouge Congo s'adsorbe plus efficacement et atteint l'équilibre plus rapidement ($\approx 100 \text{ min}$ contre $\approx 120 \text{ min}$), traduisant une affinité plus élevée pour les sites actifs des argiles modifiées. Ces résultats confirment l'effet bénéfique de la modification acide sur les propriétés texturales et absorbantes.

III.3.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation cinétique de Lagergren, ou modèle du pseudo-premier ordre [14], stipule que la vitesse d'adsorption à un instant donné est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée et celle à l'équilibre.

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad (\text{III.3})$$

Où $= 0$ à $t = 0$

L'équation III.3 peut être intégrée comme suit :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log - \left(\frac{K_1 t}{2,303} \right) \quad (\text{III.4})$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

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

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

t : Temps de contact (min)

Lorsque le modèle du pseudo-premier ordre s'applique, la représentation graphique de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps conduit à une droite de pente $-K_1/2,303$ et d'ordonnée à l'origine $\log(Q_e)$. Cette approche permet de déterminer directement la constante de vitesse (K_1) ainsi que la capacité d'adsorption à l'équilibre (Q_e). Les paramètres obtenus pour l'adsorption du BB et du RC selon ce modèle sont regroupés dans les Tableaux (III.3 et III.4).

Les tableaux (III.3-III.10) présentent les paramètres cinétiques obtenus à partir des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Bien que les essais aient été réalisés aux températures de 25, 40 et 55 °C pour l'ensemble des matériaux, seuls les résultats à 25 °C ont été reportés pour Be, B-1N, B-3N et B-5N, les paramètres obtenus aux autres températures étant très proches et conduisant aux mêmes conclusions.

Tableau III.3. Paramètres de l'adsorption du BB selon le modèle pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	Température (°C)	Q _e (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
Be	25	15,42	6,55	0,006	0,867
B-1N	25	27,99	19,23	0,010	0,982
B-3N	25	31,88	29,23	0,023	0,972
B-5N	25	54,968	34,56	0,025	0,908
B-8N	25	60,65	36,84	0,023	0,948
	40	74,19	37,80	0,081	0,961
	55	80,64	33,35	0,023	0,916

Tableau III.4. Paramètres de l'adsorption du RC selon le modèle pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	Température (°C)	Q _e (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
Be	25	54,1	58,43	0,009	0,979
B-1N	25	70,92	19,39	0,007	0,998
B-3N	25	83,02	78,65	0,008	0,983
B-5N	25	88,80	131,94	0,01	0,989
B-8N	25	269,38	178,57	0,006	0,999
	40	269,48	92,59	0,002	0,971
	55	268,69	116,26	0,004	0,993

Les résultats montrent que le modèle du pseudo-premier ordre décrit bien le début de la cinétique d'adsorption, mais ne rend pas correctement l'ensemble du processus, surtout pour les matériaux les plus performants, comme B-5N et B-8N. Les écarts notables entre Q_e et Q_{cal} , ainsi que des valeurs de R^2 parfois modérées, suggèrent l'intervention de mécanismes supplémentaires.

III.3.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [15] ont proposé le modèle cinétique de pseudo-second ordre dont l'expression est la suivante :

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.5})$$

À l'issue du réarrangement et en supposant que $Q_t=0$ lorsque $t=0$, on peut mettre cette équation sous forme linéaire :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.6})$$

Où K_2 est constant (g/mg.min) soit sa constante de vitesse en pseudo-second ordre, la vitesse de départ, h , qui se définit la valeur de dQ_t/dt quand $t \rightarrow 0$ est donnée par :

$$h = K_2 Q_e^2 \quad (\text{III.7})$$

Les paramètres h , Q_e et K_2 peuvent être obtenus de façon graphique par la détermination de la pente et de l'ordonnée à l'origine d'un tracé de t/Q_t en fonction de t qui permet d'extraire les valeurs de Q_e , K_2 et h . Les valeurs des paramètres obtenus pour les deux cinétiques d'adsorption figurent respectivement dans les tableaux (III.5 et III.6).

Tableau III.5. Paramètres de l'adsorption du BB selon le modèle pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	Température (°C)	Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	K_2 (min ⁻¹)	h (mg/g.min)	R^2
Be	25	15,42	14,79	0,0009	0,226	0,998
B-1N	25	27,99	28,57	0,039	30,57	0,987
B-3N	25	31,88	35,58	0,033	33,64	0,999
B-5N	25	54,968	54,05	0,045	137,82	0.995
B-8N	25	60,65	58,47	0,046	171,72	0,994
	40	74,19	78,71	0,030	166,24	0.997
	55	80,64	83,33	0,042	283,99	0,998

Tableau III. 6. Paramètres de l'adsorption du RC selon le modèle pseudo-second ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	Température (°C)	Q _e (mg/g)	Q _{cal} (mg/g)	K ₂ (min ⁻¹)	h (mg/g.min)	R ²
Be	25	54,10	79,36	0,010	31,66	0,973
B-1N	25	70,92	81,96	0,043	141,06	0,999
B-3N	25	83,02	89,28	0,02	188,67	0,993
B-5N	25	88,80	131,94	0,25	203,66	0,988
B-8N	25	269,38	178,57	0,26	18986,00	1
	40	269,48	95,59	0,26	38824,38	1
	55	268,69	116,27	0,26	1900,79	1

Les résultats indiquent que l'adsorption du BB suit bien le modèle pseudo-second ordre, avec un faible écart entre Q_e et Q_{cal} (3,65 %), traduisant une cinétique bien définie et des interactions spécifiques avec les sites actifs. Pour le RC, malgré un écart plus élevé (23,63 %), le modèle reste globalement applicable, les divergences étant probablement liées à la diffusion intra-particulaire ou à l'hétérogénéité des sites. L'augmentation marquée de la vitesse initiale d'adsorption (h) pour B-8N, et sa dépendance à la température, suggèrent un mécanisme endothermique.

III.3.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Le modèle de diffusion intra-particulaire de Weber et Morris (1963) [16] est couramment utilisé pour analyser le transport au sein des adsorbants poreux, selon l'équation:

$$Q_t = K_{id}^{0,5} + l \quad (III.8)$$

Où K_{id} (mg. g⁻¹. min^{-0.5}) : désigne la constante du mécanisme de diffusion intra-particulaire ;

l (mg. g⁻¹) : représente l'effet de la couche limite externe, et t le temps d'adsorption (min)

L'interprétation repose sur le tracé de $Qt=(t^{0.5})$

Trois cas sont envisageables :

- Un seul segment de droite d'origine indiquant que la diffusion intraparticulaire est le phénomène limitant de l'adsorption, Observé lorsque le transport à l'intérieur des pores contrôle entièrement le processus (Weber et Morris, 1963).

- Une droite associée à un coefficient de valeur $l > 0$ Implique que d'autres étapes, comme la diffusion filmique ou l'adsorption sur des sites de surface, viennent compléter le processus.
- Plus l prend des valeurs élevées, plus l'effet de la diffusion externe prend de l'importance [17].
- Plusieurs segments linéaires : le processus se déroule en plusieurs étapes, avec une phase initiale rapide (adsorption en surface), suivie d'une phase plus lente contrôlée par la diffusion intra-particulaire [18].

Les paramètres cinétiques de ce modèle pour l'adsorption du BB et du RC sont présentés dans les Tableaux (III.7 et III.8), respectivement.

Tableau III.7. L'adsorption du BB selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Modèle de diffusion intra-particulaire				
	Température °C)	Q_e (mg/g)	k_{id} (mg/gmin ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
Be	25	15,42	1,06	4,58	0,923
B-1N	25	27,99	2,62	4,49	0,960
B-3N	25	31,88	2,62	8,06	0,987
B-5N	25	54,968	2,58	16,66	0,991
B-8N	25	60,65	3,26	20,56	0,956
	40	74,19	3,98	29,08	0,991
	55	80,64	3,26	46,81	0,972

Tableau III.8. L'adsorption du RC selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Adsorbant	Modèle de diffusion intra-particulaire				
	Température(°C)	Q _e (mg/g)	K _{id} (mg/g min ^{1/2})	I (mg/g)	R ²
Be	25	54,1	4,42	27,43	0,999
B-1N	25	70,92	1,55	56,55	0,941
B-3N	25	83,02	5,73	41,93	0,996
B-5N	25	88,80	1,04	73,40	0,998
B-8N	25	269,38	0,30	263,67	0,933
	40	269,48	0,10	266,64	0,995
	55	268,69	0,15	266,28	0,971

L'analyse du modèle de diffusion intra-particulaire montre que la température favorise la diffusion du BB, tandis que le RC est plus limité par des interactions fortes avec l'adsorbant. Les valeurs élevées de I pour le RC indiquent une contribution importante des interactions externes, alors que le BB est principalement contrôlé par la diffusion dans les pores. Les bons ($R^2 \geq 0,923$) confirment la pertinence du modèle pour cette phase.

III.3.2.4. Modèle d'Elovich

Le modèle d'Elovich est couramment utilisé pour décrire la cinétique d'adsorption lorsque le processus est gouverné par des phénomènes de chimisorption sur des surfaces énergétiquement hétérogènes (Chien et Clayton, 1980) [19]. Il suppose que la vitesse d'adsorption diminue progressivement avec l'augmentation de la couverture de surface, en raison de l'élévation des barrières énergétiques d'activation et/ou des interactions entre les molécules déjà adsorbées.

Mathématiquement, il s'exprime par :

$$\frac{dQ_t}{dt} = ae^{-\beta Q_t} \quad (\text{III.9})$$

Où Q_t est la quantité adsorbée à l'instant t, a le coefficient de vitesse initiale (mg/g min) et β un paramètre lié à l'énergie d'activation (g/mg). Après intégration, on obtient une relation logarithmique, caractéristique d'une adsorption sur surfaces hétérogènes, où la désorption compétitive ou la réorganisation interfaciale peuvent intervenir (Wu et al., 2009) [20].

Tableau III.9. Paramètres cinétiques de l'adsorption du BB selon le modèle d'Elovich.

Adsorbant	Modèle d'Elovich				
	Température (°C)	Q _e (mg/g)	α (mg/g min)	β (g/mg)	R ²
Be	25	15,42	2,42	0,280	0,987
B-1N	25	27,99	1,54	0,103	0,988
B-3N	25	31,88	3,08	0,119	0,995
B-5N	25	54,96	7,68	0,076	0,997
B-8N	25	60,65	14,13	0,083	0,973
	40	74,19	32,32	0,086	0,981
	55	80,64	50,98	0,097	0,998

Tableau III.10. Paramètres cinétiques de l'adsorption du RC selon le modèle d'Elovich.

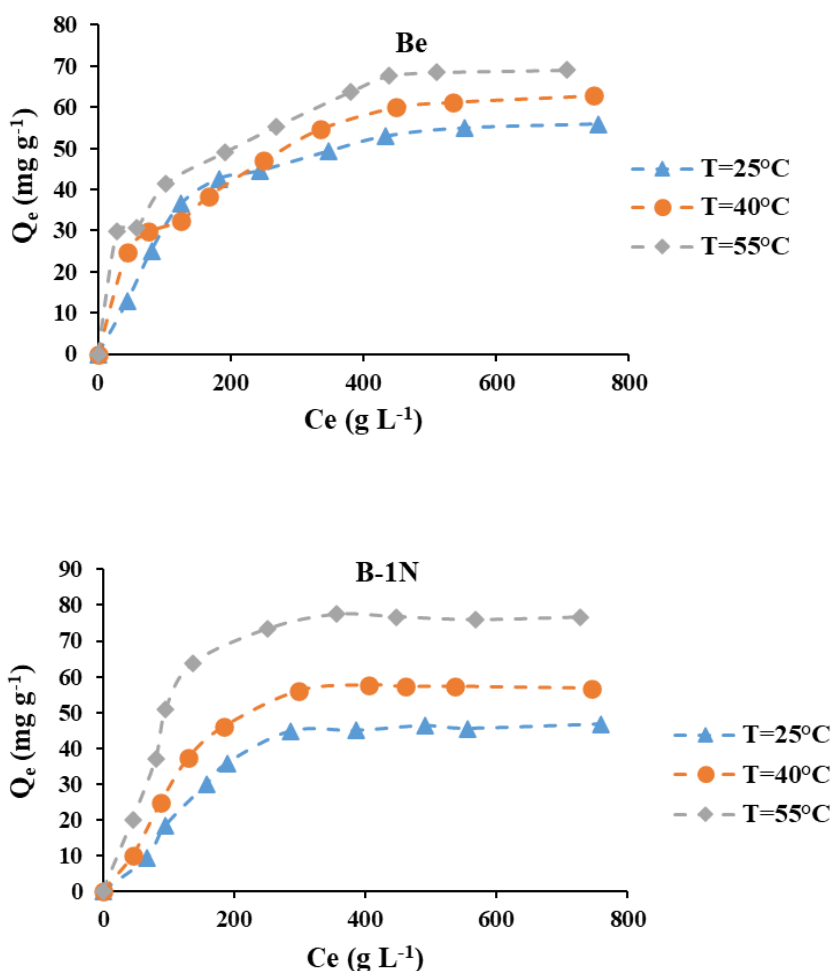
Adsorbant	Modèle d'Elovich				
	Température (°C)	Q _e (mg/g)	α (mg/g min)	β (g/mg)	R ²
Be	25	54.1	13,69	0,058	0,950
B-1N	25	70,92	13,77	0,155	0,998
B-3N	25	83.02	16,21	0,068	0,932
B-5N	25	88.80	28,95	0,059	0,912
B-8N	25	269.38	31,71	0,040	0,999
	40	269,48	34,08	0,039	0,998
	55	268.69	36,86	0,038	0,986

Selon le modèle d'Elovich, l'adsorption du BB et du RC dépend de la nature de l'adsorbant et de la température. L'augmentation de Q_e, particulièrement pour B-8N, reflète une surface plus active et une énergie d'adsorption plus élevée. Les fortes valeurs de α traduisent une vitesse initiale élevée, tandis que les faibles valeurs de β indiquent une saturation

progressive des sites. L'augmentation de Q_e avec la température confirme le caractère endothermique du processus et la faveur des interactions adsorbant–adsorbat.

III.3.3. Isothermes et équilibre d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du BB et du RC sur la bentonite brute (Be) et ses formes modifiées (B-1N à B-8N) ont été déterminés à différentes températures (25, 40 et 55 °C) et sont présentés dans les Figures (III.13 et III.14). Ces courbes permettent de visualiser l'évolution générale de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre et d'apprécier l'influence de la modification de l'argile ainsi que de la température sur le comportement global du système.



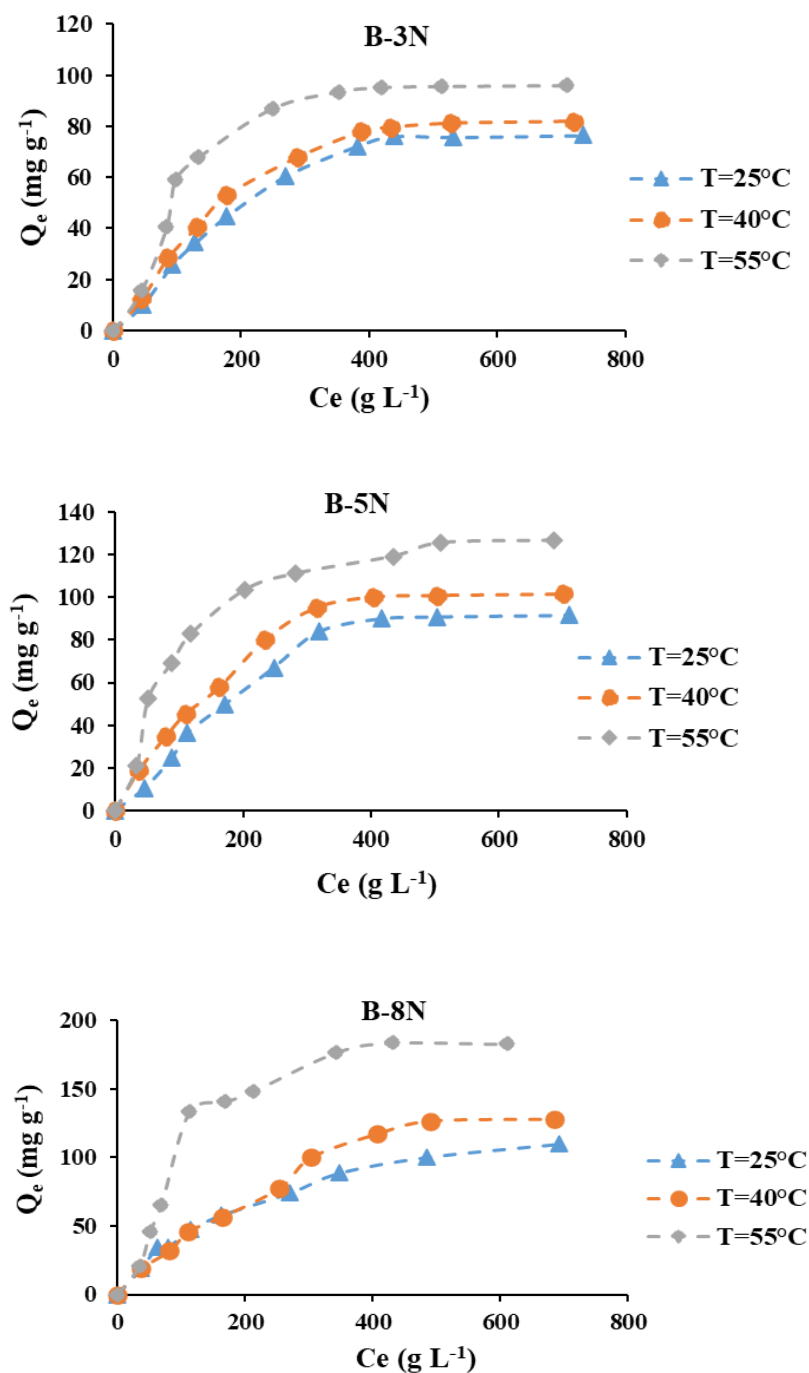
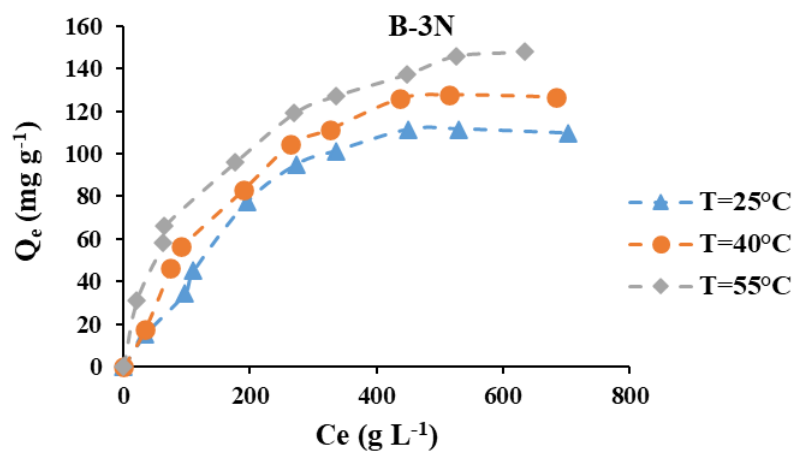
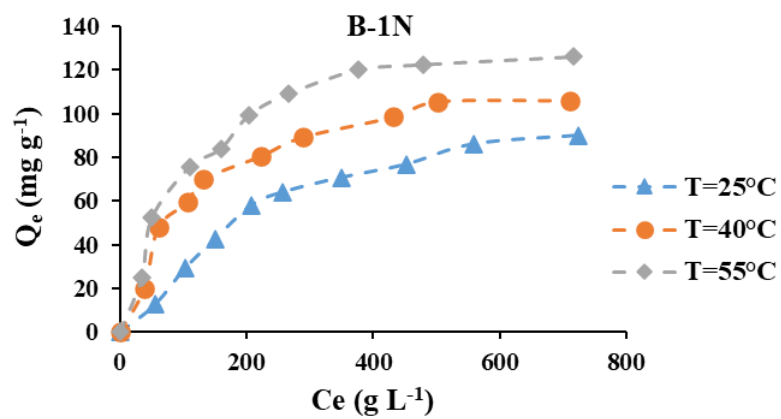
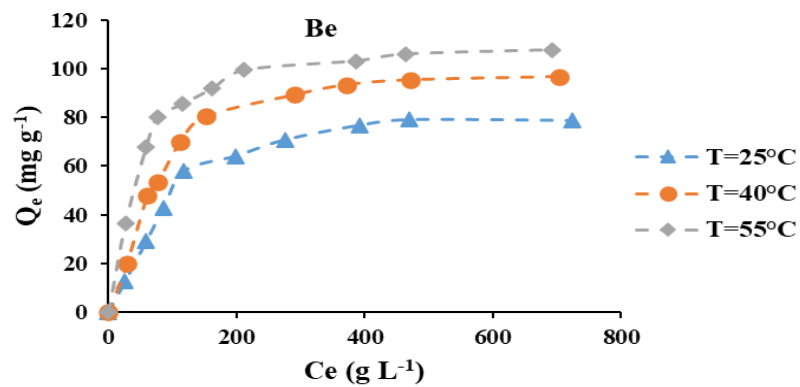


Figure III.13. Courbes d'isothermes d'adsorption du BB par Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.

CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUE SUR UNE ARGILE 2:1 : CAS DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGO (ADSORPTION MONO-SOLUTE)



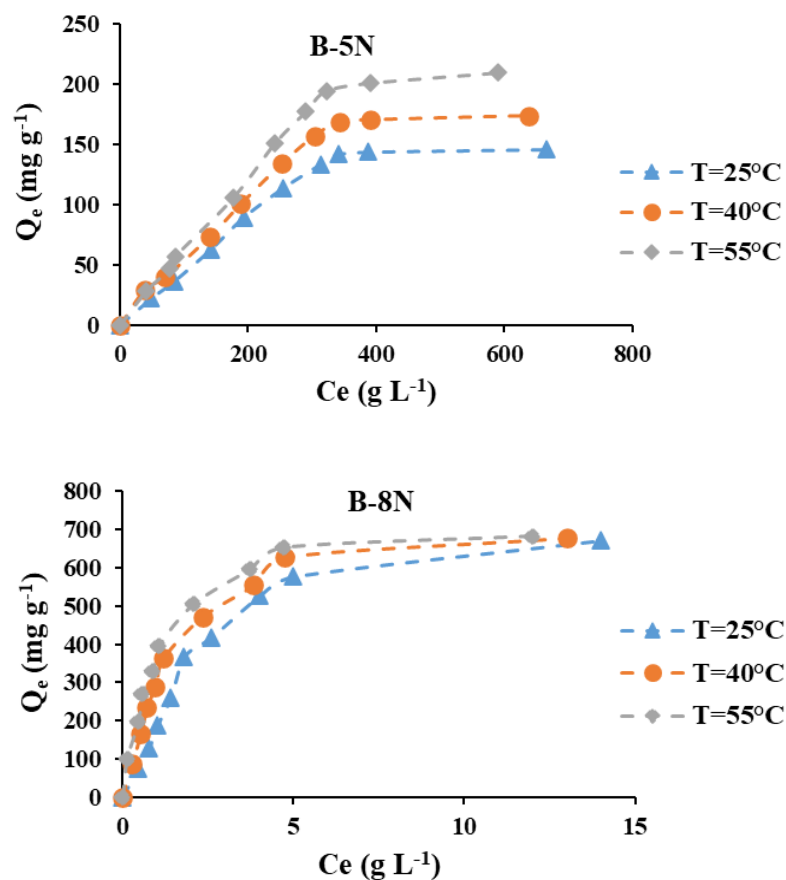


Figure III.14 : Courbes d'isothermes d'adsorption du RC par Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.

Les isothermes présentés mettent en évidence une augmentation progressive de la quantité adsorbée (Q_e) avec la concentration (C_e) et la température, correspondant à un isotherme de type L (Giles et al., 1974) [21], traduisant de fortes interactions adsorbant–adsorbat. Pour le BB, Q atteint environ 202 mg/g à 55 °C (B-8N), l'élévation de température favorisant l'accès aux sites actifs et la cinétique d'adsorption. Pour le RC, la capacité est plus élevée, atteignant 683 mg/g à 55 °C pour B-8N, en raison de ses groupements azoïques et anioniques favorisant des interactions électrostatiques et de van der Waals avec l'argile modifiée. Ces résultats confirment l'effet bénéfique des modifications texturales et des interactions électrostatiques [22-23].

III.3.4. Sélectivité et performance de l'adsorption

La Figure (III.15) illustre la sélectivité et l'affinité d'adsorption du BB sur Be et les argiles modifiées (B-1N à B-8N).

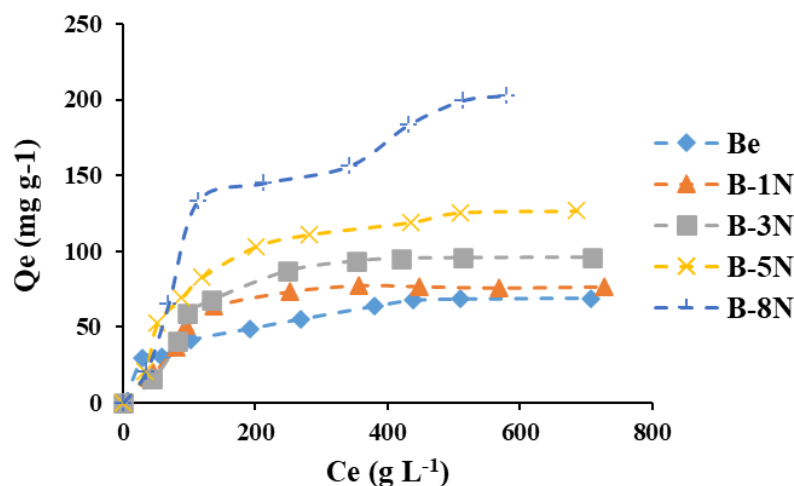


Figure III.15: Sélectivité d'adsorption du BB sur Be, B-1N, B-3N, B-5N B-8N à 55°C.

La quantité adsorbée (Q_e) augmente avec la concentration (C_e), selon le degré de modification des supports. B-8N présente la plus forte capacité, reflétant une densité élevée de sites actifs et une meilleure accessibilité des groupes fonctionnels, tandis que Be, non modifié, montre la plus faible affinité en raison d'une surface moins réactive et d'une distribution de charge défavorable.

L'ordre décroissant d'affinité du BB pour les différents matériaux est le suivant : B-8N > B-5N > B-3N > B-1N > Be.

Pour le RC, l'ordre décroissant d'affinité est encore plus marqué, B-8N présentant les (Q_e) es plus élevés. Cette sélectivité accrue s'explique par les groupements azoïques et la charge négative du RC, favorisant les interactions électrostatiques avec les sites actifs. La taille moléculaire et la polarité du colorant facilitent également son accès aux micro- et mésopores de l'argile modifiée, renforçant son adsorption.

L'ordre décroissant d'affinité du RC suit la même tendance : B-8N > B-5N > B-3N > B-1N > Be.

III.3.5. Analyse des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent la distribution des molécules adsorbées à la surface d'un matériau en fonction de la concentration de la solution à une température donnée, et permettent d'évaluer la capacité d'adsorption ainsi que les interactions adsorbant–adsorbat (Foo et al., 2010) [24]. L'ajustement des données aux modèles théoriques de

Langmuir, Freundlich et Langmuir-Freundlich caractérise la nature de la surface et le mécanisme d'adsorption (Sposito, 1984) [25]. Le modèle de Langmuir décrit une adsorption en monocouche sur une surface homogène et s'exprime par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.10})$$

Où $Q_{\max}$ est la capacité maximale d'adsorption et K_L la constante d'affinité (Langmuir, 1918) [26]. À l'inverse, le modèle de Freundlich considère une adsorption multicouche sur une surface hétérogène, et s'exprime mathématiquement par la relation suivante :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{III.11})$$

Avec K_F et n : caractérise respectivement la capacité et l'intensité de l'adsorption (Freundlich, 1906) [27], le modèle de Langmuir-Freundlich, plus complexe, combine les deux précédents :

$$Q_e = \frac{Q_{\max} K_{LF} C_e}{1 + a_{LF} C_e^{\beta}} \quad (\text{III.12})$$

Ce modèle est adapté aux surfaces hétérogènes possédant des sites d'adsorption d'énergies variées (Marczewski, 2010) [28]. L'évaluation des modèles repose sur des critères statistiques tels que le coefficient de détermination (R^2) indiquant la qualité de l'ajustement, et l'erreur relative moyenne (E%), reflétant la précision de l'estimation (Ho & McKay, 1999) .

III.3.5.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène, chaque site étant occupé par une seule molécule sans interaction entre adsorbats. Il repose sur un équilibre dynamique entre adsorption et désorption et permet d'estimer la capacité maximale d'adsorption du matériau $Q_{\max}$ ainsi que la constante d'affinité (K_L), généralement déterminées à partir de la forme linéarisée de l'équation via régression.

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{III.13})$$

Cette approche rend les paramètres d'adsorption plus explicites et permet d'évaluer la pertinence du modèle pour le système étudié. Les valeurs obtenues pour le modèle de Langmuir sont présentées dans les Tableaux (III.11 et III.12).

Tableau III.11. Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du BB.

Échantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm (%)
Be	25	66,66	0,009	0,995	8,92
	40	102,04	0,006	0,997	23,22
	55	156,25	0,003	0,990	5,70
B-1N	25	78,12	0,004	0,784	19,06
	40	119,04	0,002	0,726	13,40
	55	119,04	0,005	0,898	7,20
B-3N	25	104,16	0,004	0,962	6,52
	40	123,45	0,003	0,933	5,55
	55	126,58	0,006	0,922	1,58
B-5N	25	121,95	0,005	0,951	7,01
	40	142,85	0,004	0,965	7,40
	55	153,84	0,008	0,974	11,96
B-8N	25	126,58	0,75	0,969	8,00
	40	222,22	1,14	0,980	7,83
	55	238,95	1,15	0,995	3,43

Tableau III.12. Paramètres du modèle de Langmuir pour l'adsorption du RC.

Échantillon	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm (%)
Be	25	121,95	0,003	0,954	5,77
	40	133,33	0,004	0,997	1,40
	55	121,95	0,010	0,993	3,07
B-1N	25	151,51	0,002	0,879	9,20
	40	129,87	0,007	0,980	8,69
	55	154,31	0,008	0,986	8,31
B-3N	25	232,55	0,002	0,849	0,33
	40	227,27	0,003	0,988	3,15
	55	243,90	0,004	0,996	1,58
B-5N	25	285,71	0,002	0,773	13,21
	40	303,03	0,002	0,844	9,30
	55	476,19	0,001	0,920	5,02
B-8N	25	666,66	0,750	0,969	8,00
	40	625,00	1,140	0,980	7,83
	55	666,66	1,150	0,995	3,43

Les données des tableaux III.11 et III.12 montrent les limites du modèle de Langmuir pour décrire l'adsorption des colorants. Bien que ce modèle repose sur l'hypothèse d'une adsorption homogène en monocouche, plusieurs coefficients de détermination ($R^2 < 0,9$), notamment pour B-1N et B-3N, révèlent une inadéquation avec les résultats expérimentaux. L'hétérogénéité des surfaces et les interactions complexes entraînent des sites d'adsorption de

tailles et d'énergies variées. Pour le RC, B-8N présente la capacité maximale ($Q_m = 666,66$ mg/g), tandis que les autres matériaux restent beaucoup plus faibles. L'augmentation de Q_m avec la température suggère un processus endothermique. Les faibles constantes de Langmuir K_L et les écarts observés via (Erm) montrent que ce modèle n'est pas entièrement adapté, justifiant le recours à des modèles plus flexibles comme Freundlich ou Langmuir-Freundlich.

III.3.5.2. Isotherme de Freundlich

Selon le modèle de Freundlich, l'adsorption se déroule sur une surface hétérogène possédant des sites actifs de différentes énergies. Elle s'exprime mathématiquement par :

$$\log Q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{III.14})$$

Le modèle de Freundlich comporte deux paramètres : la constante K_F , traduisant la capacité d'adsorption, et l'exposant n , indicateur de l'intensité du phénomène. Une valeur de n comprise entre 1 et 10 reflète une adsorption favorable (Freundlich, 1906). Contrairement au modèle de Langmuir, il ne suppose pas de limite maximale, ce qui permet de décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes avec une large distribution de sites actifs. Les résultats d'ajustement pour le BB et le RC sont présentés dans les Tableaux III.13 et III.14.

Tableau III.13. Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du BB.

Échantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm (%)
Be	25	0,35	2,09	0,933	16,3
	40	0,37	1,98	0,950	7,9
	55	1,67	1,47	0,991	6,8
B-1N	25	1,01	1,65	0,802	20,95
	40	3,33	2,08	0,893	18,26
	55	3,38	1,83	0,830	16,23
B-3N	25	0,90	1,38	0,912	17,32
	40	3,40	1,95	0,921	17,98
	55	3,23	1,78	0,778	22,34
B-5N	25	0,68	1,25	0,914	18,29
	40	3,91	1,89	0,911	12,96
	55	2,55	3,45	0,932	4,40
B-8N	25	1,44	1,38	0,996	14,69
	40	3,20	1,34	0,987	3,80
	55	3,18	1,17	0,995	3,22

Tableau III.14. Paramètres du modèle de Freundlich pour l'adsorption du RC.

Échantillon	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm (%)
Be	25	23,56	4,15	0,958	2,59
	40	5,46	2,20	0,979	0,95
	55	23,56	4,15	0,958	0,25
B-1N	25	0,95	1,37	0,908	15,89
	40	12,77	2,98	0,969	16,83
	55	14,60	2,88	0,98	5,57
B-3N	25	0,24	0,99	0,941	24,87
	40	3,56	1,98	0,992	40,01
	55	6,52	2,23	0,972	31,24
B-5N	25	1,76	1,05	0,993	7,12
	40	1,34	1,21	0,988	6,04
	55	1,91	1,27	0,986	6,44
B-8N	25	252,77	1,60	0,928	14,80
	40	294,68	1,89	0,901	13,55
	55	318,11	2,01	0,933	11,49

Les résultats des Tableaux (III.12 et III.13) montrent que le BB et le RC s'ajustent bien au modèle de Freundlich, confirmant une adsorption sur des sites hétérogènes et la formation possible de multicouches. L'augmentation de K_F avec la température indique un processus endothermique favorable. Les valeurs de $n > 1$ confirment une adsorption favorable, liée aux interactions électrostatiques et aux forces de van der Waals. B-8N présente les meilleures performances pour les deux colorants, avec des K_F nettement plus élevés, particulièrement pour le RC.

III.3.5.3. Modèles de Langmuir Freundlich et de Redlich-Peterson

Les modèles de Langmuir-Freundlich et de Redlich-Peterson permettent de mieux décrire l'adsorption en tenant compte à la fois de l'hétérogénéité de la surface et de la saturation des sites actifs [29]. Les paramètres obtenus pour le BB et le RC avec ces modèles sont présentés dans les Tableaux III.15 et III.16 pour l'ensemble des matériaux étudiés.

Tableau III.15. Paramètres du modèle de Langmuir–Freundlich appliqué à l’adsorption du bleu Bemacid (BB).

Echantillon	T(°C)	β	$a_{LF}(L\ mg^{-1})^\beta$	$K_{LF}(L/mg)$	R^2	Erm(%)
Be	25	1,38	$4,40 \times 10^{-4}$	0,373	0,991	3,81
	40	1,17	$3,23 \times 10^{-5}$	0,360	0,965	13,23
	55	1,63	$4,85 \times 10^{-5}$	0,445	0,995	5,22
B-1N	25	1,78	$1,79 \times 10^{-5}$	0,216	0,981	37,89
	40	1,63	$6,64 \times 10^{-5}$	0,323	0,991	19,41
	55	1,45	$3,55 \times 10^{-4}$	0,616	0,983	11,80
B-3N	25	1,91	$5,75 \cdot 10^{-6}$	0,282	0,998	3,38
	40	1,64	$4,24 \cdot 10^{-5}$	0,350	0,998	3,18
	55	1,48	$2,21 \cdot 10^{-4}$	0,629	0,980	13,59
B-5N	25	2,23	$5,97 \cdot 10^{-7}$	0,311	0,995	7,38
	40	1,75	$2,10 \cdot 10^{-5}$	0,443	0,996	23,07
	55	1,18	$2,15 \cdot 10^{-2}$	1,110	0,988	10,17
B-8N	25	1,34	$1,64 \times 10^{-4}$	0,406	0,997	6,32
	40	1,473	$6,3 \times 10^{-4}$	0,516	0,997	3,63
	55	0,880	0,005	0,850	0,999	1,90

Tableau III.16. Paramètres du modèle de Redlich-Peterson appliqué à l'adsorption du bleu Bemacid (BB).

Matériau	T (°C)	(K _{RP}) (L/g)	(a _{RP})	β	R ²	E _{rm} (%)
Be	25	0,356	0,0024	0,951	0,992	3,21
	40	0,428	0,0028	0,944	0,993	3,05
	55	0,692	0,0067	0,918	0,987	5,88
B-1N	25	0,214	0,0010	0,973	0,991	3,88
	40	0,268	0,0016	0,962	0,992	3,54
	55	0,742	0,0058	0,936	0,986	6,47
B-3N	25	0,289	0,0011	0,971	0,992	3,46
	40	0,412	0,0019	0,958	0,993	3,18
	55	0,865	0,0064	0,934	0,985	6,92
B-5N	25	0,318	0,0014	0,964	0,993	3,12
	40	0,996	0,0831	0,608	0,994	2,85
	55	1,274	0,0078	0,932	0,984	7,64
B-8N	25	0,472	0,0019	0,982	0,994	2,84
	40	1,021	0,0824	0,612	0,993	2,97
	55	1,438	0,0061	0,948	0,992	2,41

Tableau III.17. Paramètres du modèle de Langmuir–Freundlich appliqué à l’adsorption du rouge Congo (RC).

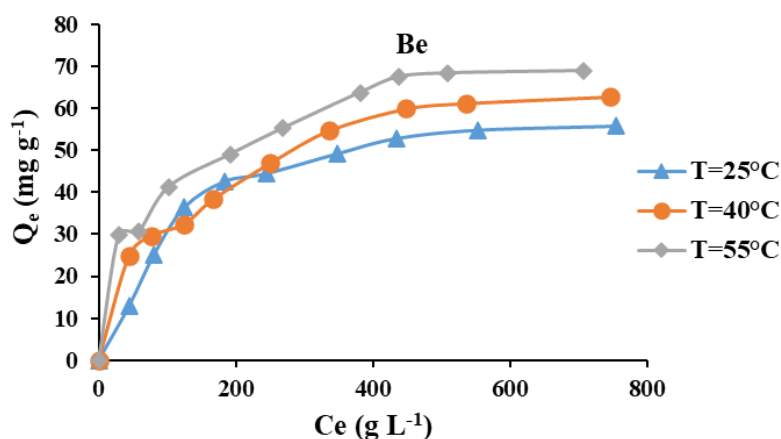
Echantillon	T(°C)	β	$a_{LF} (L \text{ mg}^{-1})^\beta$	$K_{LF}(L/mg)$	R^2	Erm(%)
Be	25	2,01	$3,39 \cdot 10^{-6}$	0,30	0,994	6,32
	40	1,37	$2,69 \cdot 10^{-4}$	0,43	0,996	16,06
	55	2,01	$3,39 \cdot 10^{-6}$	0,36	0,994	6,32
B-1N	25	1,448	0,00012	0,329	0,991	23,08
	40	1,095	0,0038	0,905	0,986	9,27
	55	1,136	0,0029	1,080	0,989	6,42
B-3N	25	2,11	$1,77 \cdot 10^{-6}$	0,43	0,995	14,42
	40	1,07	$1,02 \cdot 10^{-2}$	0,65	0,998	2,90
	55	1,17	$1,14 \cdot 10^{-3}$	0,85	0,998	1,60
B-5N	25	1,12	$4,24 \cdot 10^{-4}$	0,524	0,992	6,23
	40	0,384	$6,98 \cdot 10^{-4}$	0,65	0,992	6,69
	55	1,90	$3,41 \cdot 10^{-6}$	0,68	0,988	8,22
B-8N	25	1,553	$2,62 \cdot 10^{-1}$	381,71	0,999	2,28
	40	1,473	$3,89 \cdot 10^{-1}$	490,95	0,999	1,15
	55	1,240	$6,31 \cdot 10^{-1}$	610,62	0,999	0,96

Tableau III.18. Paramètres du modèle de Redlich-Peterson appliqué à l’adsorption du rouge Congo (RC).

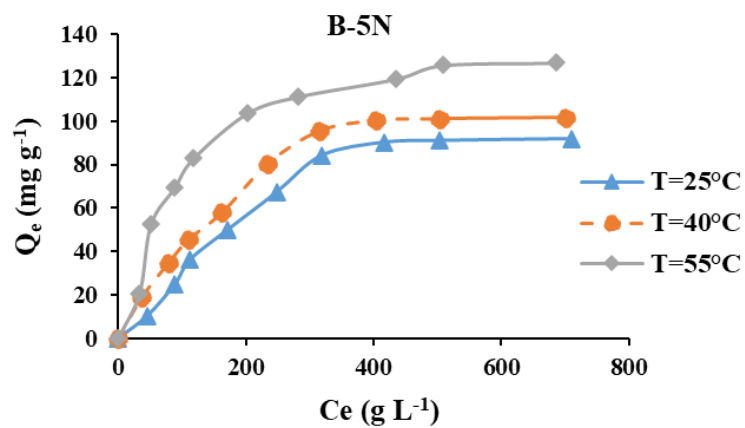
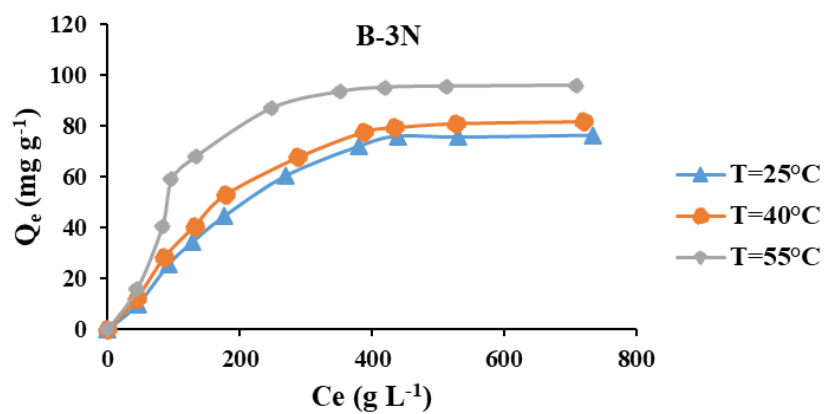
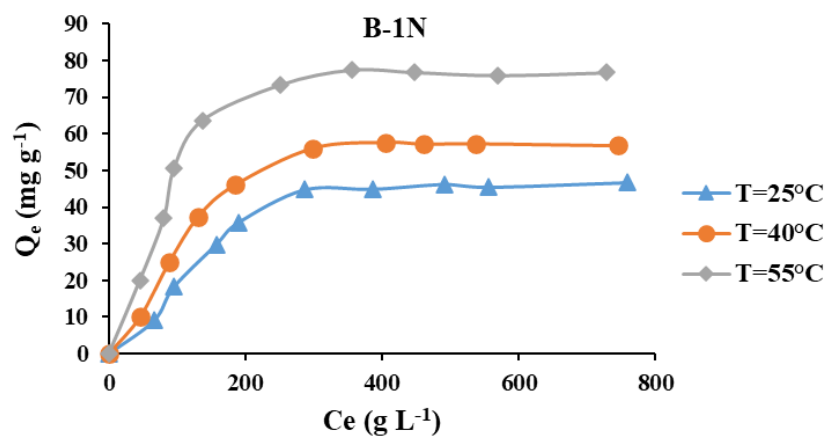
Matériau	T (°C)	$(K_{RP}) (L/g)$	(a_{RP})	β	Erm (%)
Be	25	0,431	0,0030	0,949	3,18
	40	0,702	0,0046	0,933	3,02
	55	1,228	0,0078	0,916	4,63
B-1N	25	0,536	0,0039	0,941	3,26
	40	0,812	0,0056	0,928	3,08
	55	1,487	0,0089	0,912	4,52
B-3N	25	0,472	0,0035	0,944	3,37
	40	0,928	0,0061	0,926	3,11
	55	1,356	0,0082	0,918	4,68
B-5N	25	0,618	0,0048	0,938	3,09
	40	1,024	0,0069	0,921	2,96
	55	1,672	0,0096	0,908	4,71
B-8N	25	0,742	0,0057	0,934	2,98
	40	1,215	0,0078	0,919	2,87
	55	1,954	0,0107	0,905	4,83

L'analyse des paramètres du modèle de Langmuir–Freundlich pour le bleu Bemacid (BB) (Tableau III.15) et le rouge Congo (RC) (Tableau III.16) met en évidence l'influence significative de la nature du matériau et de la température sur le processus d'adsorption . Pour le BB, la constante d'équilibre K_{LF} varie de 0,216 à 1,110 L mg⁻¹ selon le matériau et la température, avec des valeurs plus élevées pour B-5N et B-8N, traduisant une affinité accrue de ces adsorbants pour le colorant. Le coefficient d'hétérogénéité β , compris entre 0,88 et 2,23, reflète la variation de l'hétérogénéité de surface en fonction des conditions expérimentales. Les coefficients de détermination élevés ($R^2 > 0,98$) confirment la très bonne adéquation du modèle aux données expérimentales.

Pour le RC, les valeurs de K_{LF} sont nettement plus élevées, atteignant jusqu'à 610,62 L mg⁻¹ pour B-8N à 55 °C, indiquant des interactions plus fortes entre le colorant et le matériau, en accord avec les observations rapportées par Ziane et al. (2023) [30]. L'évolution du coefficient β est similaire à celle observée pour le BB, confirmant l'influence conjointe de la température et de la composition des matériaux sur l'hétérogénéité du processus d'adsorption. Les faibles valeurs des erreurs relatives moyennes soulignent enfin la robustesse des ajustements et la pertinence du modèle de Langmuir–Freundlich pour décrire l'adsorption des deux colorants. L'analyse du modèle de Redlich–Peterson (Tableaux III.16 et III.18) révèle une qualité d'ajustement légèrement supérieure, caractérisée par des coefficients de détermination élevés associés à des erreurs relatives moyennes plus faibles et plus homogènes. Les valeurs du paramètre β , proches de l'unité, indiquent un comportement d'adsorption intermédiaire tendant vers le modèle de Langmuir. Ainsi, ce modèle apparaît comme le plus performant pour décrire les données expérimentales, tandis que le modèle de Langmuir–Freundlich reste pertinent pour l'interprétation des mécanismes d'adsorption.



CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ADSORPTION DE POLLUANTS ORGANIQUE SUR UNE ARGILE 2:1 : CAS DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGO (ADSORPTION MONO-SOLUTE)



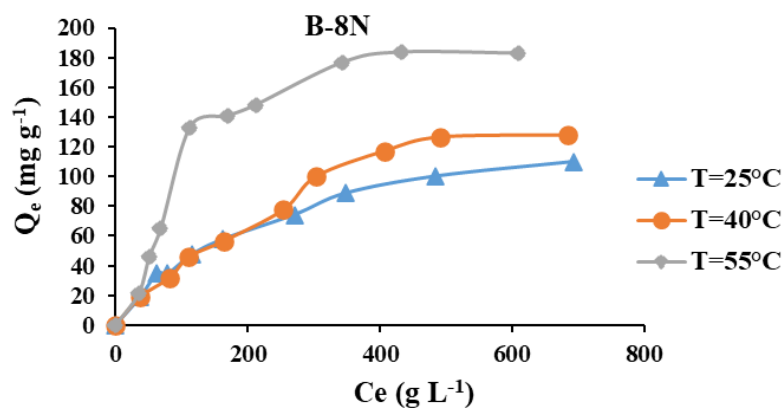
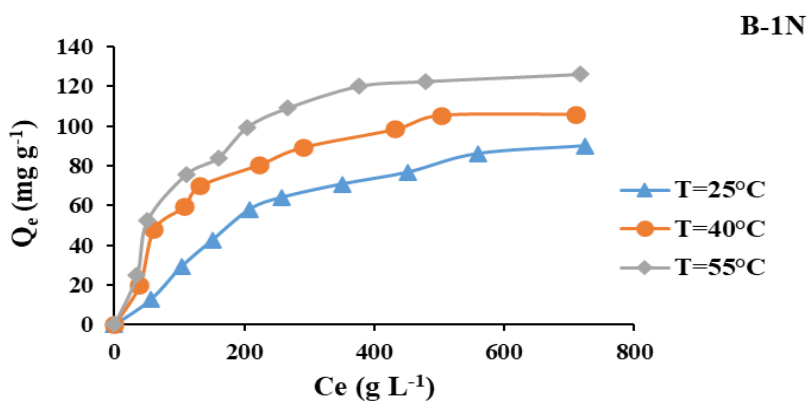
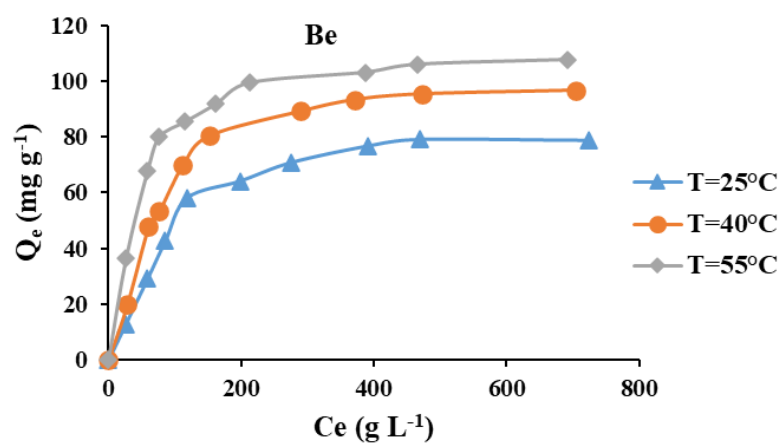


Figure III.16: Isothermes de BB : données expérimentales (...) et ajustements selon les modèles de Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson (—) pour Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.



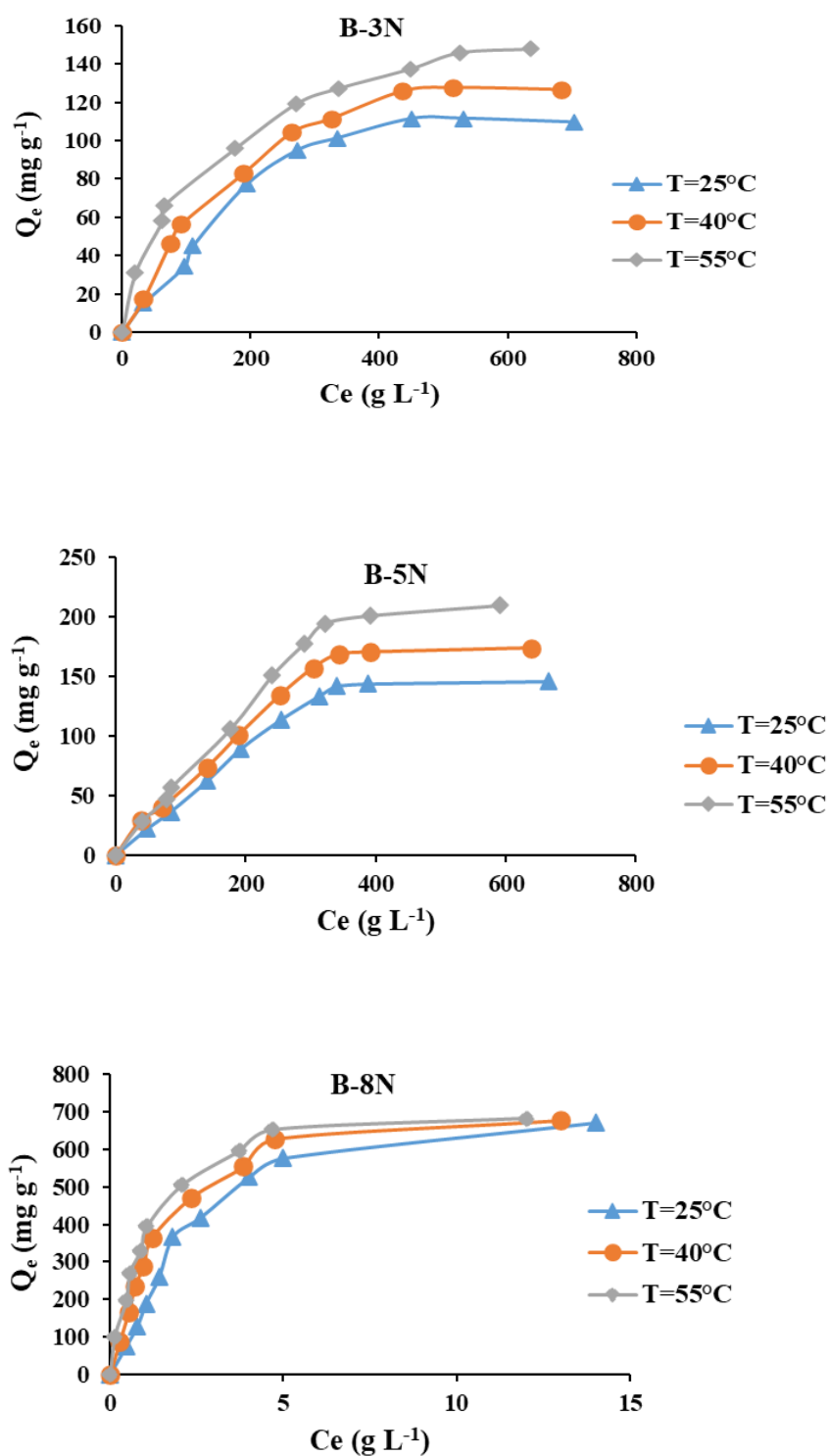


Figure III.17: Isothermes de RC : données expérimentales (...) et ajustements selon les modèles de Langmuir-Freundlich et Redlich-Peterson (—) pour Be, B-1N, B-3N, B-5N et B-8N.

II.3.6. Propriétés thermodynamiques

L'analyse des grandeurs thermodynamiques de l'adsorption permet de caractériser la nature et la faisabilité du processus en déterminant l'enthalpie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et l'entropie standard (ΔS°). Ces paramètres fournissent des informations essentielles sur la spontanéité du phénomène, l'influence de la température et la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. L'enthalpie libre de Gibbs s'exprime selon l'équation suivante [31] :

$$\Delta G = -RT \ln k_L \quad (\text{III.15})$$

Où : R représente la constante des gaz idéaux ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T désigne la température absolue (K) et K_L représente la constante d'équilibre du procédé d'adsorption. Une valeur négative de ΔG° traduit un phénomène d'adsorption spontanée.

L'enthalpie standard est obtenue à partir de la relation de Van't Hoff [33]:

$$\ln k_L = -\frac{\Delta G}{RT} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (\text{III.16})$$

La pente d'un graphique représentant $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ permet de déterminer ΔH° et ΔS° . L'enthalpie libre de Gibbs peut également s'exprimer de la manière suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{III.17})$$

Si $\Delta H^\circ > 0$ l'adsorption est endothermique et favorisée par la hausse de la température alors que pour $\Delta H^\circ < 0$, elle est exothermique [34]. Une valeur positive de ΔS° traduit un accroissement du désordre à l'interface solide-liquide [35].

Tableau III.19. Grandeurs thermodynamiques associées à l'adsorption du bleu Bemacid (BB).

Echantillon	$\Delta H \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	$\Delta S \text{ (J mol}^{-1}\text{K}^{-1}\text{)}$	$\Delta G \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$			R^2
			25 °C	40 °C	55 °C	
Be	11,72	0,0633	-6,64	-8,11	-9,06	0,953
B-1N	11,93	0,0666	-7,59	-8,92	-9,92	0,967
B-3N	12,35	0,0693	-7,95	-9,34	-10,38	0,902
B-5N	16,03	0,0696	-4,37	-5,77	-6,81	0,918
B-8N	16,18	0,0751	-5,83	-7,34	-8,46	0,973

Tableau III.20. Grandeurs thermodynamiques associées à l'adsorption du rouge Congo (RC).

Echantillon	ΔH (kJ mol ⁻¹)	ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)			R ²
			25 °C	40 °C	55 °C	
Be	-7,23	0,0083	-9,68	-9,84	-9,97	0,913
B-1N	12,67	0,0590	-30,01	-31,20	-32,09	0,991
B-3N	-6,44	0,0095	-9,23	-9,42	-9,57	0,927
B-5N	-7,36	0,0168	-12,29	-12,63	-12,88	0,946
B-8N	-4,91	0,0646	-23,85	-25,15	-26,12	0,997

Pour le RC, l'adsorption apparaît principalement exothermique sur plusieurs supports, notamment Be, B-3N, B-5N et B-8N ($\Delta H^\circ = -4,91$ kJ/mol). En théorie, cela suggère une adsorption plus favorable à basse température. Cependant, les isothermes montrent une augmentation de Q_e avec la température, expliquée par la synergie entre une diffusion accrue des molécules à haute température et la restructuration des sites actifs, facilitant l'accès aux sites spécifiques. Ainsi, l'augmentation de Q_e ne contredit pas le caractère exothermique, mais illustre la complexité des mécanismes d'adsorption, combinant diffusion, accessibilité des sites et stabilité des interactions. L'entropie standard (ΔS°) joue également un rôle important : pour le BB, des valeurs positives traduisent une augmentation du désordre, probablement liée au relâchement des molécules d'eau lors de l'adsorption ; pour le RC, des valeurs plus faibles indiquent un processus plus ordonné, cohérent avec des interactions électrostatiques spécifiques avec la surface de l'adsorbant. L'énergie libre de Gibbs (ΔG°) reste négative pour les deux colorants, confirmant la spontanéité du processus.

Ces observations sont en accord avec les travaux de d'Oukebdane et al [36], qui ont montré, sur un nano-composite de bentonite modifiée par oxyde de fer, que l'adsorption exothermique du rouge Bemacid est limitée par l'augmentation de température et que la modification chimique du matériau influence fortement les paramètres thermodynamiques, comme observé ici pour B-3N, B-5N et B-8N.

III.4. ÉVALUATION COMPARATIVE AVEC D'AUTRES ADSORBANTS

Pour évaluer l'efficacité des matériaux étudiés pour l'adsorption du Bleu Bemacid (BB) et du Rouge Congo (RC), nos résultats ont été comparés à ceux d'autres adsorbants reportés dans la littérature (Tableaux III.21 et III.22), en indiquant les capacités maximales d'adsorption (Q_m) pour chaque matériau. Les aluminosilicates de type 2 :1 (Be et B-8N) se révèlent particulièrement performants par rapport aux autres adsorbants étudiés. L'activation acide de l'aluminosilicate (B-8N) a entraîné une nette amélioration de l'adsorption des deux polluants

(BB et RC) par rapport au matériau non modifié (Be), en raison de l'augmentation du nombre de sites actifs et des modifications des propriétés de surface. B-8N présente par ailleurs une capacité d'adsorption supérieure à celle d'autres adsorbants rapportés dans la littérature, tels que la bentonite modifiée par Fe_3O_4 , la zéolithe naturelle ou le charbon actif, particulièrement pour le RC. Ces résultats confirment l'intérêt de la modification acide pour optimiser les performances adsorbantes, faisant de B-8N un candidat prometteur pour le traitement de ce type d'effluents.

Tableau III.21. Capacité d'adsorption du Bleu Bemacid (BB) par différents adsorbants.

Adsorbants	Q_m (mg/g)	Référence
Bentonite magnétique (Fe_3O_4 /bentonite)	23,47	[37]
Biosorbant (feuilles d'Atriplex halimus)	29,70	[38]
Écorce d'orange	31,39	[39]
Charbon actif synthétisé à partir de noyaux d'olive	53,26	[40]
Aluminosilicate de type 2:1 traité (B-8N)	202,75	Présente étude
Aluminosilicate de type 2:1 non traité (Be)	57,92	Présente étude

Tableau III.22. Capacité d'adsorption du Rouge Congo (RC) par différents adsorbants.

Adsorbants	Q_m (mg/g)	Référence
Plante <i>Carpobrotus edulis</i>	19,84	[41]
Nanoparticules de $\text{Fe}_x\text{CO}_3\text{-xO}_4$	128,6	[42]
Billes composites imprégnées de kaolin (K) et aminées (AM-CTS)	104	[43]
Bentonite modifiée par le chlorure de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium	150	[44]
Zéolithes naturelles modifiées par l'oxyde de N-N-diméthyl déhydroabie	69,94	[45]
Composite (vermiculite/graphène/polyacrylamide)	494,9	[46]

Aluminosilicate de type 2 :1 traité (B-8N)	683,3	Présente étude
Aluminosilicate de type 2 :1 non traité (Be)	110	Présente étude

III.5. DESORPTION ET REGENERATION

III.5.1. Étude de la désorption

La désorption des colorants adsorbés a été étudiée avec différents solvants afin d'évaluer la récupération possible des polluants et de comprendre les mécanismes d'interaction adsorbant–adsorbat. La Figure (III.18) montre que l'efficacité des solvants varie selon le colorant, certains agents désorbants étant plus performants pour un polluant que pour un autre. La désorption des colorants (RC et BB) dépend fortement du solvant utilisé. Le NaOH s'avère très efficace pour les colorants anioniques, permettant un excellent taux de récupération [47], tandis que les alcools (méthanol, éthanol) montrent également une bonne performance, soulignant le rôle des interactions hydrophobes [48]. En revanche, l'eau, l'acétone et le butanol donnent des rendements faibles, confirmant la robustesse des interactions colorant–adsorbant [49]. Ces résultats indiquent que l'adsorption sur les aluminosilicates modifiés repose principalement sur des interactions électrostatiques et hydrophobes [50].

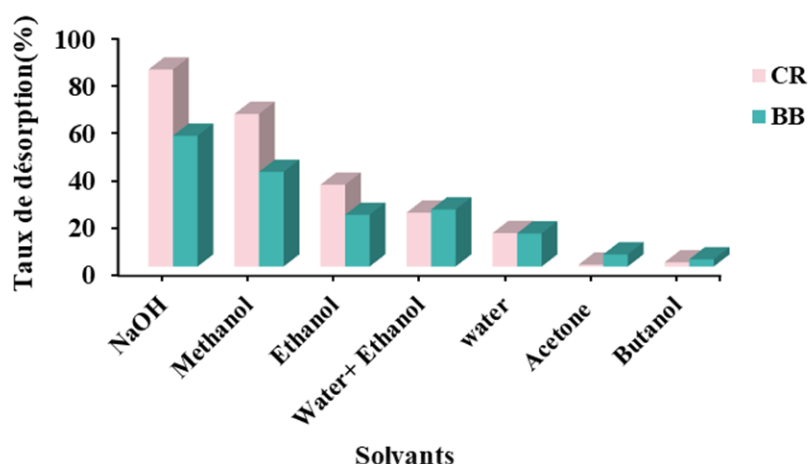


Figure III.18: Taux de désorption du BB et du RC en fonction du solvant utilisé.

III.5.2. Évaluation du potentiel de régénération

La régénération des adsorbants a été étudiée sur plusieurs cycles adsorption–désorption pour évaluer leur réutilisabilité. La Figure (III.19) montre que les matériaux conservent une bonne stabilité et capacité d'adsorption au fil des cycles.

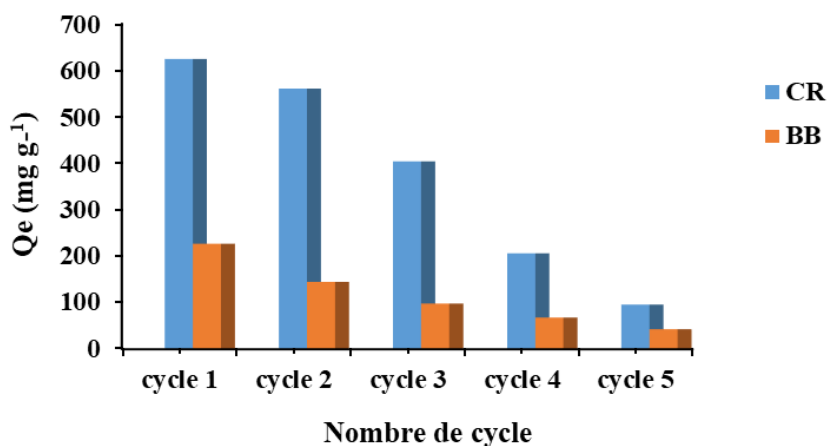


Figure III.19: Évolution de la capacité d'adsorption (Q_e) du BB et du RC au cours des cycles de régénération.

La capacité d'adsorption des matériaux diminue progressivement au fil des cycles de régénération. Du premier au troisième cycle, elle reste relativement élevée, mais décroît fortement à partir du cinquième, probablement en raison de la déstabilisation des sites actifs ou de la présence de colorants résiduels [51] pour la halloysite modifiée. Ces résultats montrent que, malgré une possibilité de régénération, l'efficacité des adsorbants reste limitée, soulignant la nécessité d'optimiser les conditions de désorption et d'améliorer la stabilité des matériaux pour garantir plusieurs cycles d'utilisation.

III.6. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE INFRAROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER

La caractérisation des interactions entre le Rouge Congo (RC) et le matériau adsorbant a été réalisée par spectroscopie infrarouge (FTIR, Figure III.20). Avant adsorption, le spectre du RC montre des bandes caractéristiques : 3457 et 3952 cm^{-1} pour les vibrations O–H et N–H [52], 1579 , 1494 et 1444 cm^{-1} pour les cycles aromatiques et les groupes azo ($-\text{N}=\text{N}-$) [53], et plusieurs bandes entre 1195 et 636 cm^{-1} liées aux groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) et aux vibrations aromatiques (1172 cm^{-1} S=O [54], 1055 cm^{-1} S–O [55], 917 cm^{-1} C–H aromatique/azo [56], 858 cm^{-1} C–H benzénique [57], 636 cm^{-1} flexion $-\text{SO}_3^-$ /aromatique [58]).

Ces bandes reflètent les interactions des groupes fonctionnels du colorant avec les sites actifs de la surface adsorbante. Lors de l'adsorption, des modifications spectrales sont observées : la bande des hydroxyles diminue en intensité et se décale vers 3440 cm^{-1} , indiquant la formation de liaisons hydrogène avec le matériau. Par ailleurs, les bandes attribuées aux groupements sulfonates à 1195 et 1055 cm^{-1} diminuent ou disparaissent, ce qui confirme leur implication dans des interactions électrostatiques avec les sites actifs du matériau B-8N et met en évidence leur rôle essentiel dans le mécanisme d'adsorption.

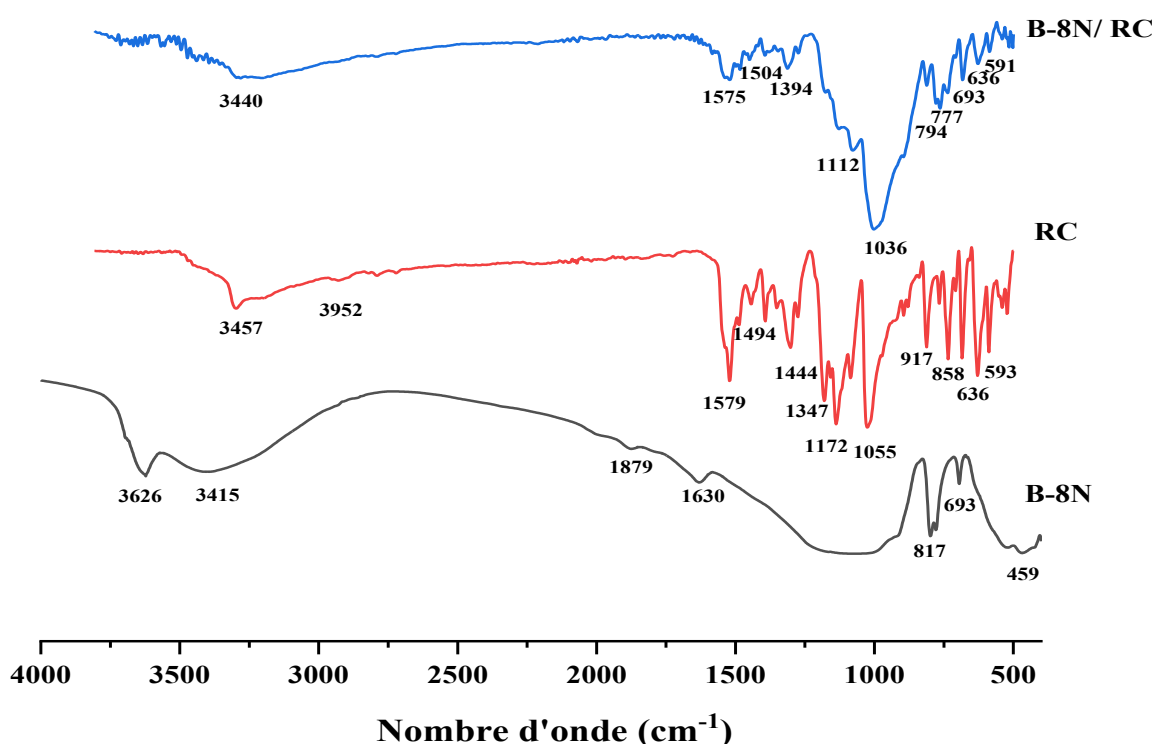


Figure III.20: Spectres FTIR de B-8N, du Rouge Congo (RC) et du complexe B-8N/RC après adsorption.

III.7. MEB-EDX

Suite à l'étude comparative avant et après adsorption réalisée par MEB-EDX (Figure III.23), l'adsorption du Rouge Congo (RC) a modifié la morphologie et la composition élémentaire de B-8N. La surface initiale, poreuse et feuilletée, devient plus homogène après adsorption, avec des pores partiellement comblés et une agglomération accrue des particules, indiquant la rétention du colorant [59].

L'analyse EDX révèle une augmentation des signaux de C et S après adsorption, confirmant l'incorporation du RC riche en cycles aromatiques et groupes sulfonés, en accord avec les observations de Sarkar et al [60]. Ces résultats confirment que l'adsorption induit des

interactions solides entre B-8N et le colorant, accompagnées de modifications morphologiques et chimiques similaires à celles rapportées par Salahshoori et al [61].

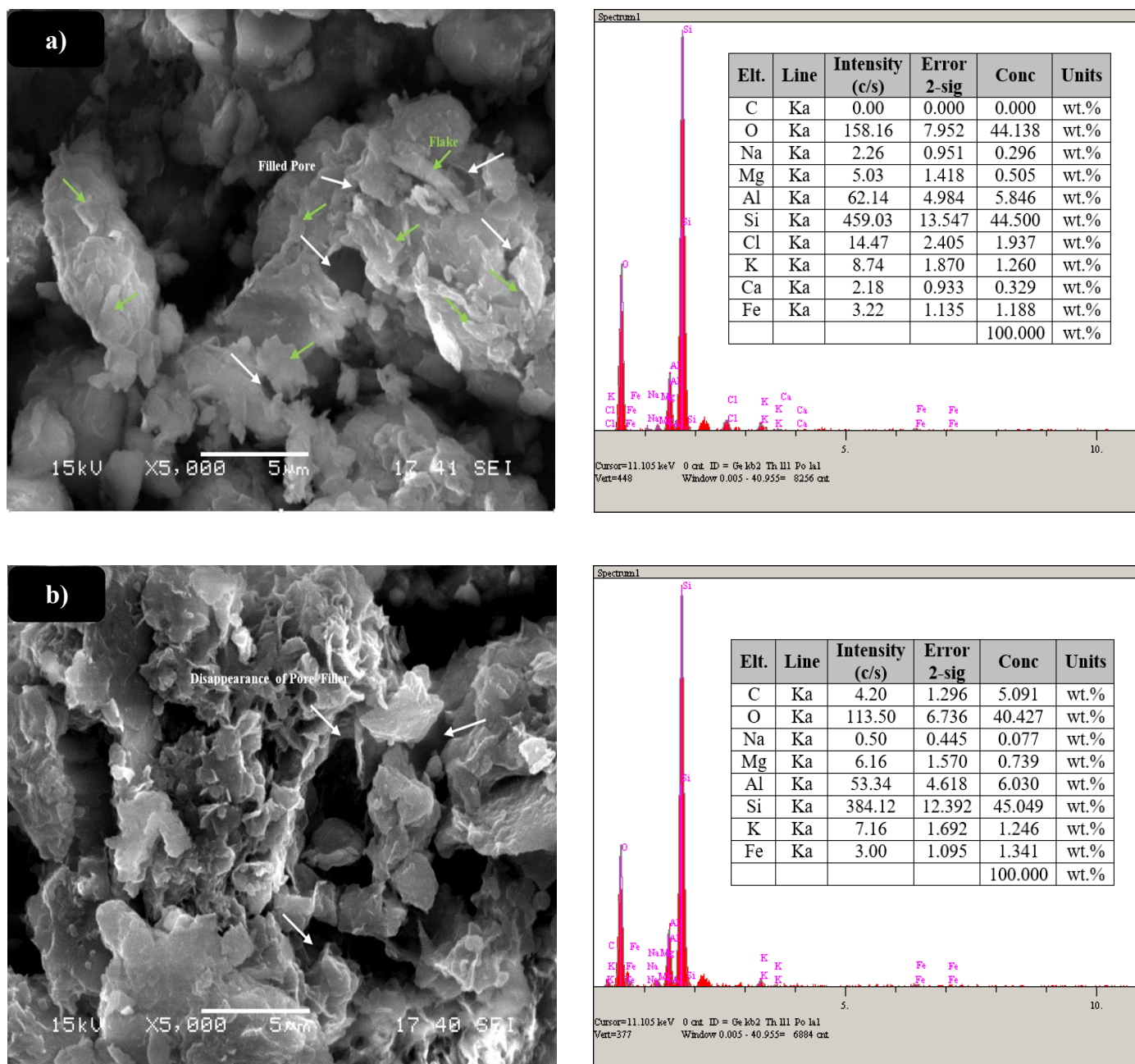


Figure III.21: : Imagerie MEB-EDX du matériau B-8N : (a) avant adsorption et (b) après adsorption du Rouge Congo.

III.8. PROCESSUS D'INTERACTION.

L'adsorption du colorant Rouge Congo (RC) sur l'argile modifiée B-8N résulte d'interactions physicochimiques complexes. À pH 5, la surface de B-8N est légèrement positive (point isoélectrique ≈ 2), favorisant les interactions électrostatiques avec les groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) du RC, confirmées par la diminution d'intensité des bandes $-\text{SO}_3^-$ dans les spectres FTIR après adsorption. Le processus est également stabilisé par des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) de l'argile et les $-\text{SO}_3^-$ du colorant, comme le montre le déplacement des bandes $-\text{OH}$ dans le spectre FTIR. Les interactions hydrophobes entre les cycles aromatiques du RC et les zones moins polaires de l'argile contribuent aussi à la fixation [62]. La morphologie MEB révèle une agrégation des particules après adsorption, tandis que l'analyse EDX met en évidence une augmentation du soufre (S), confirmant la présence du colorant.

Thermodynamiquement, l'adsorption est légèrement exothermique ($\Delta H^\circ = -4,91 \text{ kJ/mol}$), indiquant des interactions principalement physiques. L'augmentation de la capacité d'adsorption avec la température suggère que la diffusion moléculaire améliore le contact des molécules avec les sites actifs et la réorganisation des sites d'adsorption, optimisant ainsi l'échange colorant-matériau.

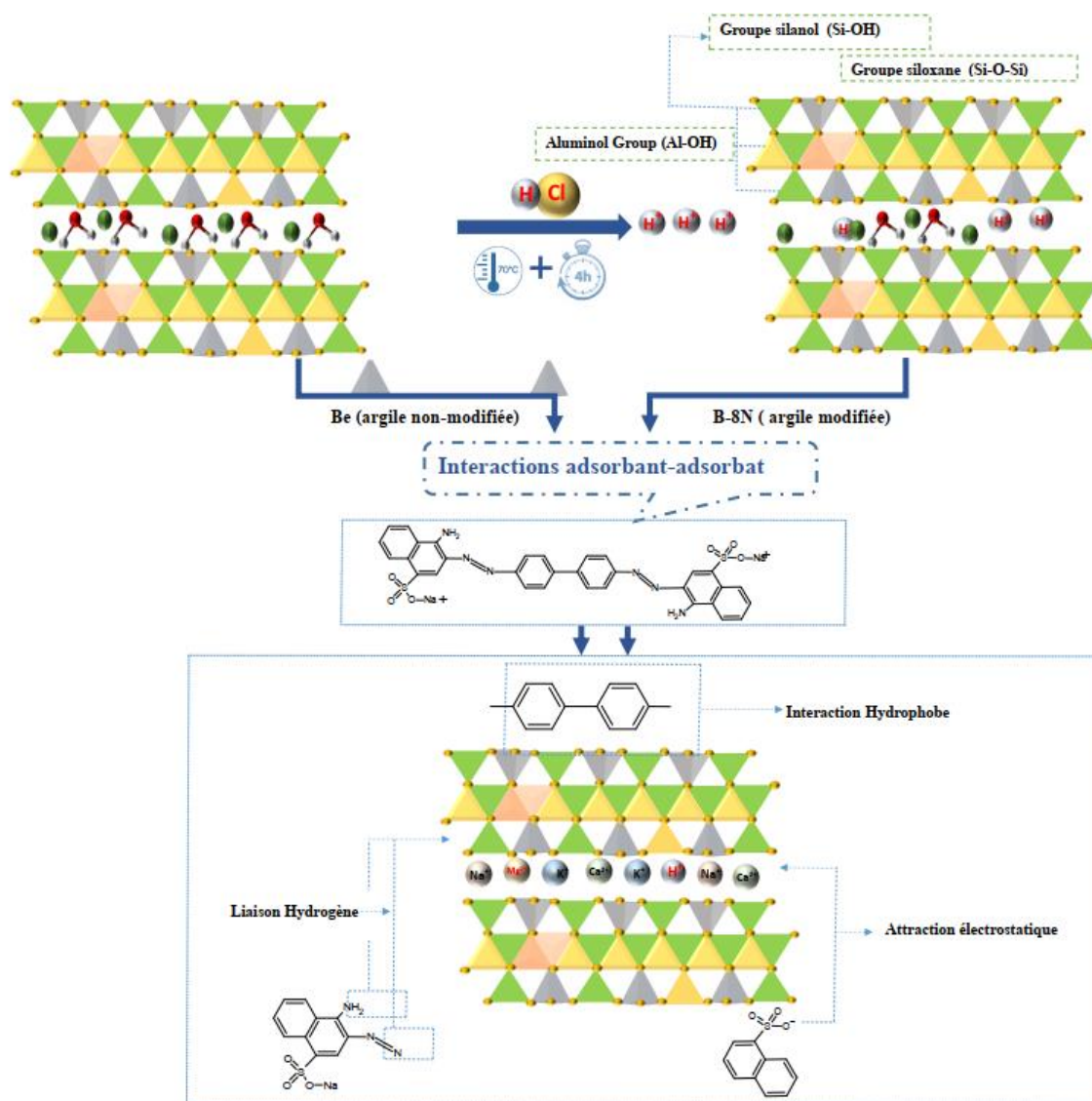


Figure III.22: Mécanismes d'interaction entre l'adsorbant (B-8N) et le colorant Rouge Congo (RC).

III.9. CONCLUSION

Le chapitre a étudié l'adsorption de deux colorants organiques, le Rouge Congo (RC) et le Bleu Bemacid (BB), sur une argile de type 2:1 (Be) et ses dérivés modifiés par attaque acide (B-1N, B-3N, B-5N, B-8N). Les longueurs d'onde maximales déterminées sont 498 nm pour le RC et 604 nm pour le BB. Le pH optimal est de 5,3 pour le RC et 6,4 pour le BB, avec un temps d'équilibre de 120 min et 100 min respectivement.

L'adsorption est fortement influencée par la température, optimale à 55 °C pour les deux colorants. Les cinétiques sont mieux décrites par le modèle pseudo-second ordre, tandis que les isothermes de type L indiquent une adsorption favorisée par l'augmentation de la concentration. Le modèle de Redlich–Peterson fournit le meilleur ajustement ($R^2 > 0,97$, erreurs $< 10 \%$), notamment pour B-8N.

Les analyses thermodynamiques confirment le caractère spontané du processus, avec un ordre d'affinité : B-8N > B-5N > B-3N > B-1N > Be. Les essais de désorption montrent que le NaOH est le plus efficace (86 % pour RC, 60 % pour BB), et B-8N conserve une performance élevée sur cinq cycles, attestant de sa réutilisabilité.

Enfin, le mécanisme d'adsorption du RC sur B-8N repose principalement sur des interactions électrostatiques, complétées par des liaisons hydrogène et des interactions hydrophobes, confirmées par les analyses FTIR, MEB et EDX, ainsi que par les paramètres thermodynamiques.

REFERENCES

- [1] CHT Group, Bemacid Blue E-TL – Technical Datasheet, Scribd, Consulté le 20 mai 2025. <https://www.scribd.com/document/685986849/Bemacid-Blue-E-TL-en>.
- [2] MB.Benallou, Z.Mekibes, N.Douara, MA.Chemrak, M.Termoul, S.Attouti, N.Benderdouche, B. Bestani, Removal of the bemacid blue E-TL using granular activated carbon from abundant biomass: adsorption isotherm, thermodynamic and kinetic studies *Studies in Engineering and Exact Sciences* 5.1 (2024): 2014-2039. <https://doi.org/10.54021/seesv5n1-100>.
- [3] Chemical Book, *Rouge Congo- Properties, Structure, Safety Data*, ChemicalBook, Consulté le 20 mai 2025. <https://www.chemicalbook.com/>.
- [4] Royal Society of Chemistry, *ChemSpider: Congo Red*, ChemSpider, Consulté le 20 mai 2025. <https://www.chemspider.com/Chemical-Structure.10838.html>.
- [5] National Center for Biotechnology Information, *Congo Red*, PubChem Compound Summary, Consulté le 20 mai 2025. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Congo-Red>.
- [6] F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, I. Batonneau-Gener, A. Khelifa, Characterization and application of heat-treated and acid-leached halloysites in the removal of malachite green: adsorption, desorption, and regeneration studies, *Desalination and Water Treatment* 57.31 (2016): 14609-14621. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1063090>.
- [7] ME. Penafiel, L. Jara-Cobos, D. Flores, C. Jerves, M. Menendez, Enhancing adsorptive removal of diclofenac from aqueous solution: Evaluating organic and inorganic acid treatment of zeolite, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 9 (2024): 100575. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2023.100575>.
- [8] MSF. Al-Hazeef, A. Aidi, L. Hecini, AI. Osman, GG. Hasan, M. Althamthami, S. Ziad, T. Otmane, Valorizing date palm spikelets into activated carbon-derived composite for methyl orange adsorption: advancing circular bioeconomy in wastewater treatment—a comprehensive study on its equilibrium, kinetics, thermodynamics, and mechanisms, *Environmental Science and Pollution Research* 31.38 (2024): 50493-50512. <https://doi.org/10.1007/s11356-024-34581-3>.
- [9] KF Kahsay, BT Meshesha, AG Mekonen, TN Gebresilasie, SK Abrha, Investigating the Kinetics and Potentials of Acid-Activated Bentonite Clay from Gewane, Afar, Ethiopia, for Adsorption of Rouge Congo Dye, *Water Conservation Science and Engineering* 10.1 (2025): 30. <https://doi.org/10.1007/s41101-025-00352-5>.
- [10] D. Ewis, MM. Ba-Abbad, A. Benamor, MH. El-Naas, Adsorption of organic water pollutants by clays and clay minerals composites: A comprehensive review, *Applied Clay Science* 229 (2022): 106686. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106686>.
- [11] N. Boudouara, Application des argiles modifiées à la dépollution, Thèse de Doctorat en Sciences, spécialité Chimie des Matériaux, Univ. Mustapha Stambouli de Mascara, Mascara, Algérie, 2021.
- [12] N. Mahrez, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh, A. Khelifa, Performance and mechanism of interaction of crystal violet with organohalloysite, *Desalination and water treatment* 207 (2020): 410-419. <https://doi.org/10.5004/dwt.2020.26447>.

- [13] S. Ziane, K. Marouf-Khelifa, H Benmekki, J. Schot, A.Khelifa, Removal of a reactive textile azo dye by dolomitic solids: kinetic, equilibrium, thermodynamic, and FTIR studies. *Desalination and Water Treatment* 56.3 (2015): 695-708. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.941308>.
- [14] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, *Kungliga svenska vetenskapsakademiens Handlingar* 24 (1898): 1-39. <https://doi.org/10.1007/BF01501332>.
- [15] YS.Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry* 34.5 (1999): 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5).
- [16] JW. Weber, JC. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, *Journal of the sanitary engineering division* 89.2 (1963): 31-59. <https://doi.org/10.1061/JSEDAI.0000430>.
- [17] FC. Wu, RL. Tseng, SC. Huang, RS. Juang, Characteristics of pseudo-second-order kinetic model for liquid-phase adsorption: A mini-review, *Chemical Engineering Journal* 151.1-3 (2009): 1-9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.02.024>.
- [18] AS. Özcan, B. Erdem, A. Özcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto BTMA-bentonite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 266.1-3 (2005): 73-81. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.001>.
- [19] S. H. Chien, W. R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Science Society of America Journal* 44.2 (1980): 265-268. <https://doi.org/10.2136/sssaj1980.03615995004400020013x>.
- [20] FC. Wu, RL. Tseng, RS. Juang, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150.2-3 (2009): 366-373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>.
- [21] CH. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical., *Journal of colloid and interface science* 47.3 (1974): 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [22] S. Terchi, S. Hamrit, N. Ladjal, K. Bachari, H. Ben Rhaïem, Synthesis of exfoliated poly-methylmethacrylate/organomontmorillonite nanocomposites by in situ polymerization: structural study, thermal properties and application for removal of azo dye pollutant, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 149.5 (2024): 2161-2177. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12810-0>.
- [23] SH. Tabrizi, B. Tanhaei, A. Ayati, S. Ranjbari, Substantial improvement in the adsorption behavior of montmorillonite toward Tartrazine through hexadecylamine impregnation, *Environmental Research* 204 (2022): 111965. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111965>.
- [24] KY. Foo, BH Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical engineering journal* 156.1 (2010): 2-10. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.09.013>.
- [25] G. Sposito, *The surface chemistry of soils*, 1984.
- [26] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical society* 40.9 (1918): 1361-1403. <http://dx.doi.org/10.1021/ja02242a004>.
- [27] H. Freundlich, Über die adsorption in lösungen, *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57.1 (1907): 385-470. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5723>.
- [28] AW. Marczewski, Analysis of kinetic Langmuir model, Part I: integrated kinetic Langmuir equation (IKL): a new complete analytical solution of the Langmuir rate equation *Langmuir* 26.19 (2010): 15229-15238. <https://doi.org/10.1021/la1010049>.

- [29] H. Bousemat, S. Ziane-Hezil, F. Bessaha ,Sustainable remediation of an anionic dye in aqueous solutions using modified aluminosilicate as a highly efficient and reusable adsorbent,Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis (2025): 118.<https://doi.org/10.1080/01932691.2024.2432982>.
- [30] S. Ziane, F. Bessaha, N. Mahrez, F. Boucif,K, Marouf-Khelifa, A. Çoruh , A. Khelifa,Effective removal of anionic dye from aqueous solutions using modified carbonate material: performance and mechanism, Desalination and water treatment 296 (2023): 137-146.<https://doi.org/10.5004/dwt.2023.29639>.
- [31] JW. Gibbs, on the equilibrium of heterogeneous substances, American journal of science 3.96 (1878): 441-458. <https://doi.org/10.2475/ajs.s3-16.96.441>.
- [32] IA. Stepanov, The heats of chemical reactions: the Van't-hoff equation and calorimetry, Zeitschrift für Physikalische Chemie 219.8 (2005): 1089-1097. <http://doi.org/10.1524/zpch.2005.219.8.1089>.
- [33] JM.Thomas,The existence of endothermic adsorption, Journal of Chemical Education 38.3 (1961): 138.<https://doi.org/10.1021/ed038p138>.
- [34] MHH. Ali, MS. Abdelkarim, IE. Mousa, DM .Belal,A sustainable approach to bioremediation of nickel, cobalt and copper ions; equilibrium, kinetics and thermodynamics studies Chemistry and Ecology (2024): 1-21.<https://doi.org/10.1080/02757540.2024.2432877>.
- [35] K. Oukebdane, IL. Necer, MA. Didi, Binary comparative study adsorption of anionic and cationic azo-dyes on Fe₃O₄-bentonite magnetic nanocomposite: kinetics, equilibrium, mechanism and thermodynamic study. Silicon 14.15 (2022): 9555-9568.<https://doi.org/10.1007/s12633-022-01710-x>.
- [36] I.Lacene Necer, K.Oukebdane, M.D. Didi, Central composite design optimization study of the sorption of Bemacid blue Anthraquinone dye by Fe₃O₄-bentonite from a cupric medium, International Journal of Environmental Analytical Chemistry 104.9 (2024): 1994-2013. <https://doi.org/10.1080/03067319.2022.2054709>.
- [37] N. Douara, M. Benzekri Benallou, M. Termoul; Z.Mekibes, B.Bestani,N. Benderdouche, Removal of Textile Dyes on a Biosorbent Based on the Leaves of Atriplex Halimus, Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering, 41(11) 3726-3741. <https://doi.org/10.30492/ijcce.2022.535090.4864>.
- [38] H. Benaïssa, A.Benaïssa , Z. Senouci-Berekci , Feasibility study of acid dye removal from synthetic aqueous solutions by sorption using two varieties of orange peel in batch mode (2012). <http://www.uest.gr/win4life/images/papers/benaïssa1.pdf>.
- [39] G. Henini, Y. Laidani, S. Hanini, A. Fekaouni, KD. Della, equilibrium, thermodynamic and kinetic modeling for the adsorption of textile dye (bemacid blue) onto activated carbon synthesized from olive cores, Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry 22.3 (2021) 271-288.<https://doi.org/10.21608/bjas.2020.116300>.
- [40] A. Dabagh, A. Ait Ichou, R. Benhiti, F.Sinan, M.Zerbet, Optimization and modeling of adsorption of Rouge Congoand Rhodamine B dyes onto Carpobrotus edulis plant,journal of dispersion science and technology 24 (2023): 2429–2438.<https://doi.org/10.1080/01932691.2022.2093215>.

- [41] J. Liua, H.Zhangb, J.Baeyens, Adsorption of Rouge Congodye on $\text{Fe}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanoparticles, *Journal of Environmental Management* 238 (2019) 473–48, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.03.009>.
- [42] M.Abou Alsoaud, MA. Taher, AM. Hamed, M S. Elnouby, A M. Omer, Reusable kaolin impregnated aminated chitosan composite beads for efficient removal of Rouge Congodye: isotherms, kinetics and thermodynamics studies, *Scientific Reports*. 12.1(2022): 12972. <https://doi.org/10.1038/s41598-022-17305-w>.
- [43] R. Ozola-Davidane ,J.Burlakovs, T. Tamm , S. Zeltkalne , A E. Krauklis ,M. Klavins, Bentonite-ionic liquid composites for Rouge Congoremoval from aqueous solutions, *Journal of Molecular Liquids* 337 (2021) 116373, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116373>.
- [44] S. Liu , P. Li , K. Diao , X. Tan , F. Lei , Y. Zhan , Q. Li , B. Huang , Z. Huang, Adsorption of the anionic dye Rouge Congo from aqueous solution onto natural zeolites modified with N,N-dimethyl dehydroabietylamine oxide, *Chemical Engineering Journal* 248 (2014) 135–144, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.03.026>.
- [45] IK. Rind, A. Sari, M. Tuzen, TA. Saleh, Influential adsorption of Rouge Congousing vermiculite/graphene/ polyacrylamide composite, *Materials Chemistry and Physics* 314 (2024) 128804, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.128804>.
- [46] H. Patel, Review on solvent desorption study from exhausted adsorbent, *Journal of Saudi Chemical Society* 25.8 (2021): 101302. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101302>.
- [47] MF. Chowdhury, MUKH Khanum, MA.Rahman, MM.Rahman , MdH. Rahaman , , SMF. Kabir, , MdIH. Mondal, R.Naidu, Dynamic intercalation of methylene blue in BC-MgFe-HT composite: Unveiling adsorption mechanisms for efficient wastewater treatment, *Groundwater for Sustainable Development* 27 (2024): 101314. <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2024.101314>.
- [48] M. Madhavan, KR. Kumar, KB. Uppuluri, Adsorptive recovery of butanol from acetone butanol and ethanol (ABE) model solution using the kraft lignin isolated from *Sterculia foetida* shells, *Biomass Conversion and Biorefinery* 14.18 (2024): 22249-22259. <https://doi.org/10.1007/s13399-023-04302-w>.
- [49] E. Daneshvar, A. Vazirzadeh, A. Niazi, M. Kousha, M. Naushad, A. Bhatnagar, Desorption of methylene blue dye from brown macroalga: effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modelling, *Journal of Cleaner Production* 152 (2017): 443-453. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.119>.
- [50] K. Belkassa, M. Khelifa, I. Batonneau-Gener, K .Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *Journal of Hazardous Materials* 415 (2021): 125656. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125656>.
- [51] F. Salaa, S. Bendenia, GL. Lecomte-Nana, A .Khelifa, Enhanced removal of diclofenac by an organohalloysite intercalated via a novel route: Performance and mechanism, *Chemical Engineering Journal* 396 (2020): 125226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125226>.
- [52] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Rouge Congo on modified dolomite: Performance and mechanism, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018): 1245-1253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.130>.
- [53] F. Bessaha, N. Mahrez, K. Marouf-Khelifa, A. Çoruh , A. Khelifa , Removal of Rouge Congoby thermally and chemically modified halloysite: equilibrium, FTIR spectroscopy, and

- mechanism studies, *International Journal of Environmental Science and Technology* 16 (2019): 4253-4260. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-2041-z>.
- [54] L. Wang, A. Wang, Adsorption properties of Rouge Congo from aqueous solution onto surfactant-modified montmorillonite, *Journal of hazardous materials* 160.1 (2008): 173-180. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.104>.
- [55] Z. Li, H. Hanafy, L. Zhang, L. Sellaoui, M. S. Netto, M. L. S. Oliveira, M. K. Seliem, G. L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Q. Li, Adsorption of Rouge Congo and methylene blue dyes on an ashitaba waste and a walnut shell-based activated carbon from aqueous solutions: Experiments, characterization and physical interpretations, *Chemical Engineering Journal* 388 (2020): 124263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124263>.
- [56] C. A. Igwegbe, J. O. Ighalo, K. K. Onyechi, O. D. Onukwuli, Adsorption of Rouge Congo and malachite green using H₃PO₄ and NaCl-modified activated carbon from rubber (*Hevea brasiliensis*) seed shells, *Sustainable Water Resources Management* 7 (2021): 1-16. <https://doi.org/10.1007/s40899-021-00544-6>.
- [57] M. Margoshes, V. A. Fassel, The infrared spectra of aromatic compounds: I. The out-of-plane CH bending vibrations in the region 625–900 cm⁻¹, *Spectrochimica Acta* 7 (1955): 14-24. [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(55\)80003-3](https://doi.org/10.1016/0371-1951(55)80003-3).
- [58] J. Kaur, G. Mudgal, A. Negi, J. Tamang, S. Singh, J. C. Bose, K. S. Debnath, M. A. Wadaan, M. F. Khan, J. Ruokolainen, K. K. Kesari, Reactive black-5, Rouge Congo and methyl orange: chemical degradation of azo-dyes by agrobacterium, *Water* 15.9 (2023): 1664. <https://doi.org/10.3390/w15091664>.
- [59] S. A. Hashish, E. A. Kishar, D. A. Ahmed, S. M. Ragei, A. A. M. Ebrahim, Development of moringa seed powder-modified slag geopolymers for enhanced mechanical properties and effective dye removal, *Scientific Reports* 15.1 (2025): 9017. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-91091-z>.
- [60] A. Sarkar, N. Mushahary, B. Das, S. Basumatary, A novel approach for modification of montmorillonite using banana peel ash extract for enhanced adsorption efficiency of methylene blue dye, *Desalination and Water Treatment* 320 (2024): 100585. <https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100585>.
- [61] I. Salahshoori, Q. Wang, M. A. L. Nobre, A. H. Mohammadi, E. A. Dawi, H. A. Khonakdar, Molecular simulation-based insights into dye pollutant adsorption: a perspective review, *Advances in Colloid and Interface Science* (2024): 103281. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103281>.
- [62] T. Zhang, W. Wang, Y. Zhao, H. Bai, T. Wen, S. Kang, G. Song, S. Song, S. Komarneni, Removal of heavy metals and dyes by clay-based adsorbents: From natural clays to 1D and 2D nano-composites, *Chemical Engineering Journal* 420 (2021): 127574. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.127574>.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'ADSORPTION BINAIRE DU ROUGE CONGO ET DU BLEU BEMACID PAR UNE ARGILE DE TYPE 2:1 BRUTE ET MODIFIEE

IV.1. INTRODUCTION

L'adsorption binaire des colorants sur des matériaux solides constitue un enjeu majeur pour le traitement des effluents industriels, où plusieurs contaminants sont présents simultanément. Alors que la majorité des études se concentre sur l'adsorption mono-soluté, les recherches sur l'adsorption binaire restent rares. Cela est particulièrement vrai pour les colorants Rouge Congo (RC) et Bleu Bemacid (BB), fréquemment rencontrés dans les effluents des industries textiles et chimiques. La présente étude vise donc à combler ce manque en examinant l'adsorption binaire de ces deux colorants sur une argile de type 2:1, brute (Be) et modifiée (B-8N), reconnue pour ses propriétés adsorbantes (Chapitre III).

Les travaux antérieurs ont montré que les argiles de type 2 :1, telles que la montmorillonite, présentent une efficacité notable pour l'adsorption de polluants, surtout lorsqu'elles sont chimiquement modifiées. Dans cette étude, l'accent est mis sur l'argile brute (Be) et son dérivé modifié (B-8N), ce dernier ayant déjà démontré des performances supérieures pour l'adsorption individuelle des colorants Rouge Congo (RC) et Bleu Bemacid (BB) (Chapitre III). La comparaison de ces deux matériaux dans le cadre d'une co-adsorption constitue donc un axe de recherche pertinent.

L'étude est structurée autour de trois axes : cinétique, isothermes et thermodynamique. Les isothermes ont été examinées dans des conditions équimolaires et non équimolaires, afin d'évaluer l'influence de la proportion relative des colorants sur la co-adsorption. Les conditions équimolaires permettent d'analyser l'adsorption lorsque les deux colorants sont présents à concentrations égales, tandis que les conditions non équimolaires reflètent des situations plus réalistes, avec un excès de l'un des colorants. Les isothermes sont ensuite modélisées à l'aide d'équations multiparamétriques, afin de décrire précisément le phénomène d'adsorption binaire.

Les résultats expérimentaux sont complétés par des modélisations 3D réalisées avec Matlab, permettant de mieux comprendre la relation entre la concentration des colorants et les caractéristiques des matériaux. Ces travaux constituent ainsi une avancée significative dans la

compréhension de l'adsorption binaire de colorants anioniques sur des argiles naturelles et modifiées.

IV.2. Conditions expérimentales

IV.2.1. Détermination des longueurs d'ondes

Dans la Figure IV.1, apparaissent clairement les spectres d'absorption UV-Visible des colorants Rouge Congo (RC) et Bleu Bemacid (BB), ainsi que celui de leur mélange binaire (RC+BB). Pour le RC, le pic d'absorbance se situe vers 498 nm, tandis que le BB présente un pic à 604 nm, chacun correspondant à ses propres transitions électroniques. Le spectre du mélange révèle simultanément les deux bandes d'absorption, confirmant que les deux colorants conservent, en solution, leurs signatures spectrales respectives. L'absence de décalage des pics dans le mélange suggère qu'aucune interaction électronique notable entre les deux espèces n'est observée dans les conditions expérimentales choisies.

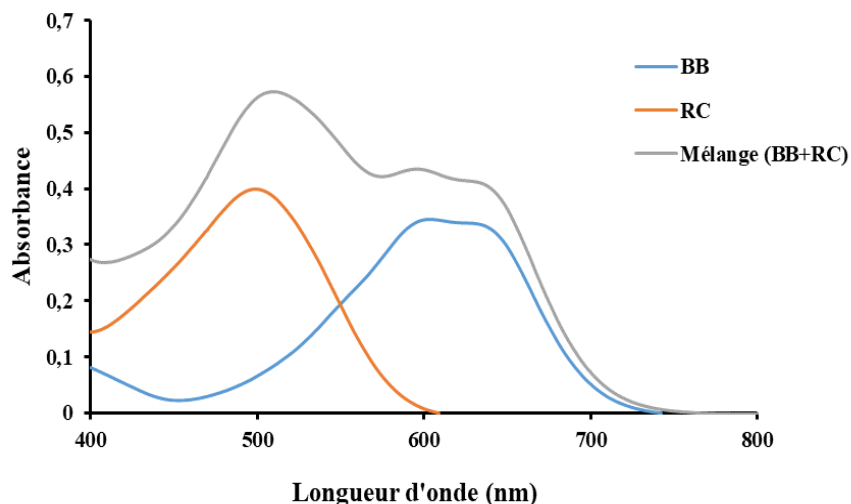


Figure IV.1 : Comportement des spectres d'absorption du bleu Bemacid et du rouge Congo

IV.2.2. Etablissement des courbes d'étalonnage

La figure (IV.2) présente les courbes d'étalonnage du Rouge Congo (RC) et du Bleu Bemacid (BB) aux longueurs d'onde de 498 et 604 nm, respectivement. Ces courbes montrent une relation linéaire remarquable entre l'absorbance et la concentration, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99. Les longueurs d'onde de 498 nm pour le RC et de 604 nm pour le BB ont ainsi été retenues comme optimales pour le dosage quantitatif de ces colorants.

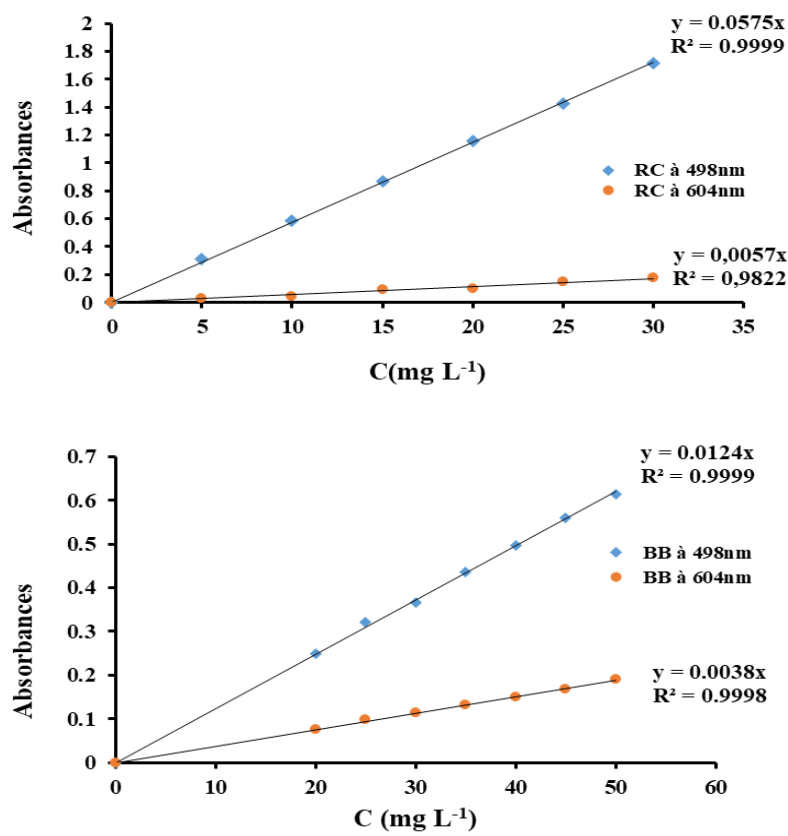


Figure IV.2: Courbes d’étalonnage du Rouge Congo et du Bleu Bemacid aux longueurs d’onde de 498 nm et 604 nm, respectivement.

IV.2.3. Paramètres expérimentaux étudiés

Un échantillon de 20 mg du matériau a été introduit dans 20 mL d’une solution aqueuse binaire contenant des concentrations équimolaires de Bleu Bemacid (BB) et de Rouge Congo (RC), ajustée à un pH de 6,4. Chaque essai a été réalisé dans un bain thermostaté, avec les solutions préparées aux concentrations désirées.

Les quantités utilisées pour chaque concentration des deux colorants sont présentées dans le Tableau (IV.1).

Tableau IV.1. Quantités de BB et RC utilisées pour chaque mélange équimolaire.

Concentration du mélange (mg/L)	Quantité de BB (mg)	Quantité de RC (mg)
50	22,96	27,04
100	46,4	54,08
150	66,89	81,11
200	91,85	108,15
300	137,77	162,23
400	183,70	216,30
500	229,62	270,38
600	275,54	324,46
800	367,39	432,61
1000	459,24	540,76

Ce chapitre traite de l'adsorption compétitive des colorants Rouge Congo (RC) et Bleu Bemacid (BB) sur les matériaux Be et B-8N. L'étude inclut l'effet du temps de contact, l'analyse des données à l'équilibre, ainsi que les paramètres thermodynamiques associés au processus d'adsorption. Les conditions expérimentales utilisées pour ces différentes analyses sont présentées dans le Tableau (IV.2).

Tableau IV.2. Paramètres expérimentaux utilisés pour l'adsorption du Bleu Bemacid (BB) et du Rouge Congo (RC).

1 / Cinétique				
Temps de Contact (min)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
5	300	1	6,4	25 40 55
10				
20				
40				
60				
120				
240				
300				
2 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (min)	Concentration du mélange (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
120	50	1	6,4	25 40 55
	100			
	150			
	200			
	300			
	400			
	500			
	600			
	800			
	1000			
Les adsorbants étudiés sont : Une argile brute de type 2 :1 non modifiée (Be) ; Une argile de type 2 :1 modifiée et activée chimiquement par HCl (B-8N).				

IV.3. ANALYSE CINETIQUE

IV.3.1. Étude cinétique de l’adsorption

Dans le but de déterminer le temps d’équilibre, des essais ont été réalisés en faisant varier le temps de contact de 5 à 300 min à pH 6,4, sur une solution binaire de BB et de Rouge Congo à concentration initiale de 200 mg/L. Les Figures IV.3 et IV.4 présentent l’évolution de l’adsorption en fonction du temps, permettant d’analyser la cinétique du processus.

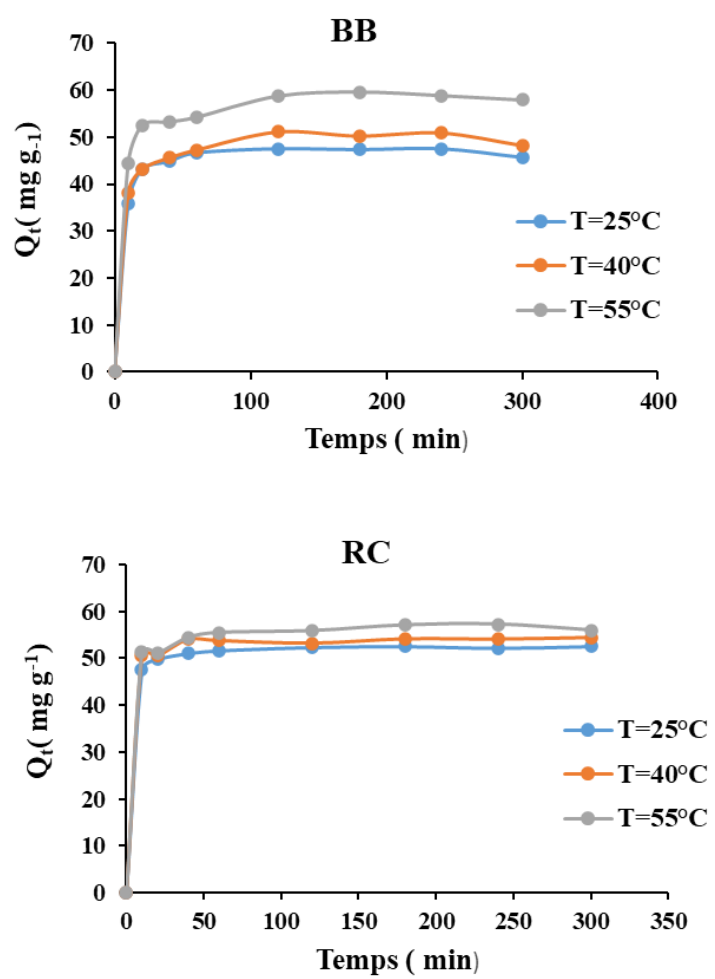


Figure IV.3: Cinétique d’adsorption du BB et du RC sur l’argile brute (Be).

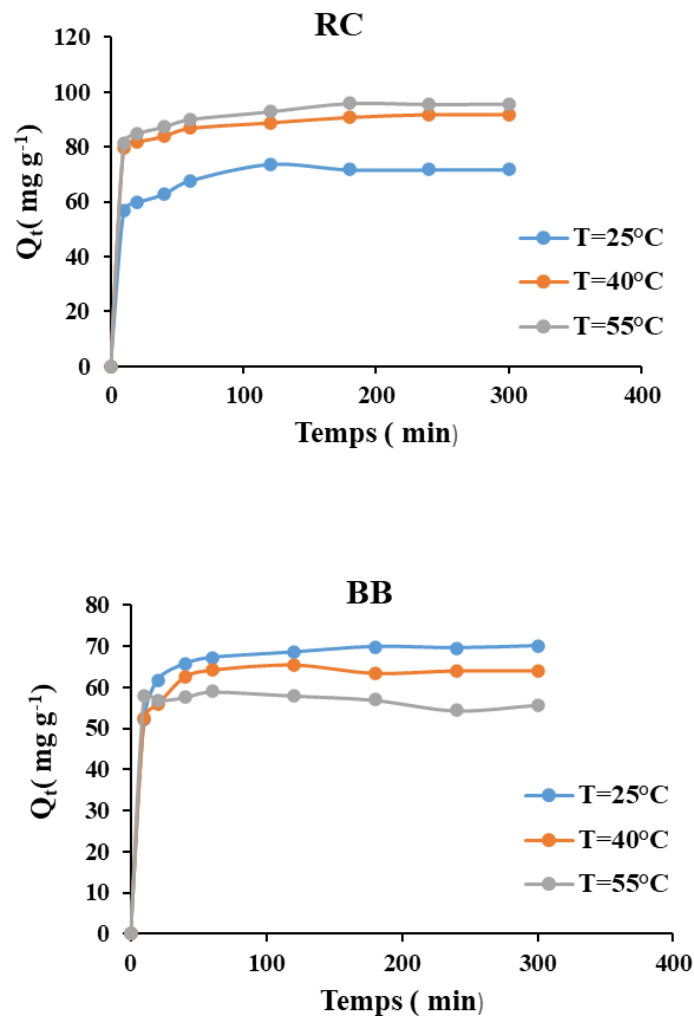


Figure IV.4: Cinétique d'adsorption du BB et du RC sur l'argile modifiée B-8N.

Les figures (IV.3 et IV.4) illustrent l'évolution temporelle de l'adsorption des colorants BB et RC sur les matériaux Be et B-8N à différentes températures. On observe généralement une phase initiale rapide, traduisant une forte affinité des colorants pour les sites disponibles, suivie d'une phase de ralentissement correspondant à l'atteinte de l'équilibre d'adsorption.

La figure (IV.5) montre que B-8N présente une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de Be, suggérant une porosité plus développée et/ou une surface spécifique plus élevée, favorisant les interactions colorant-adsorbant. Pour le RC, l'adsorption sur B-8N est renforcée par l'augmentation de la température. En revanche, pour le BB, la capacité d'adsorption à 25 °C est déjà proche de la valeur maximale et tend à diminuer légèrement lorsque la température augmente.

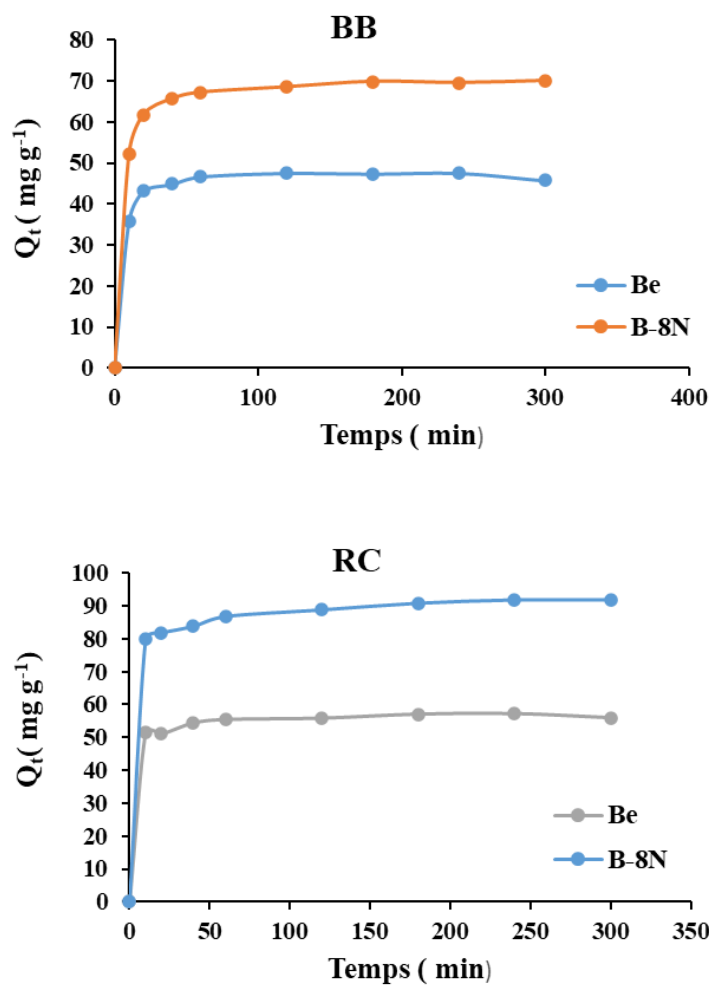
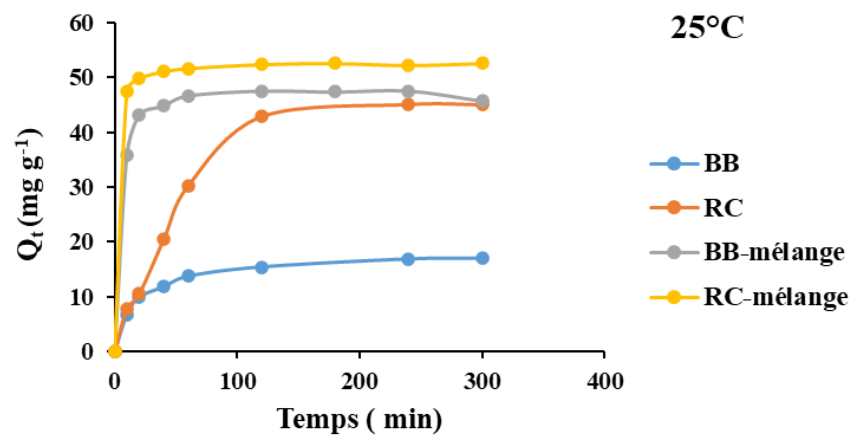


Figure IV.5 : Comparaison de la capacité d’adsorption du BB et du RC sur Be et B-8N à 25 °C et 55 °C.



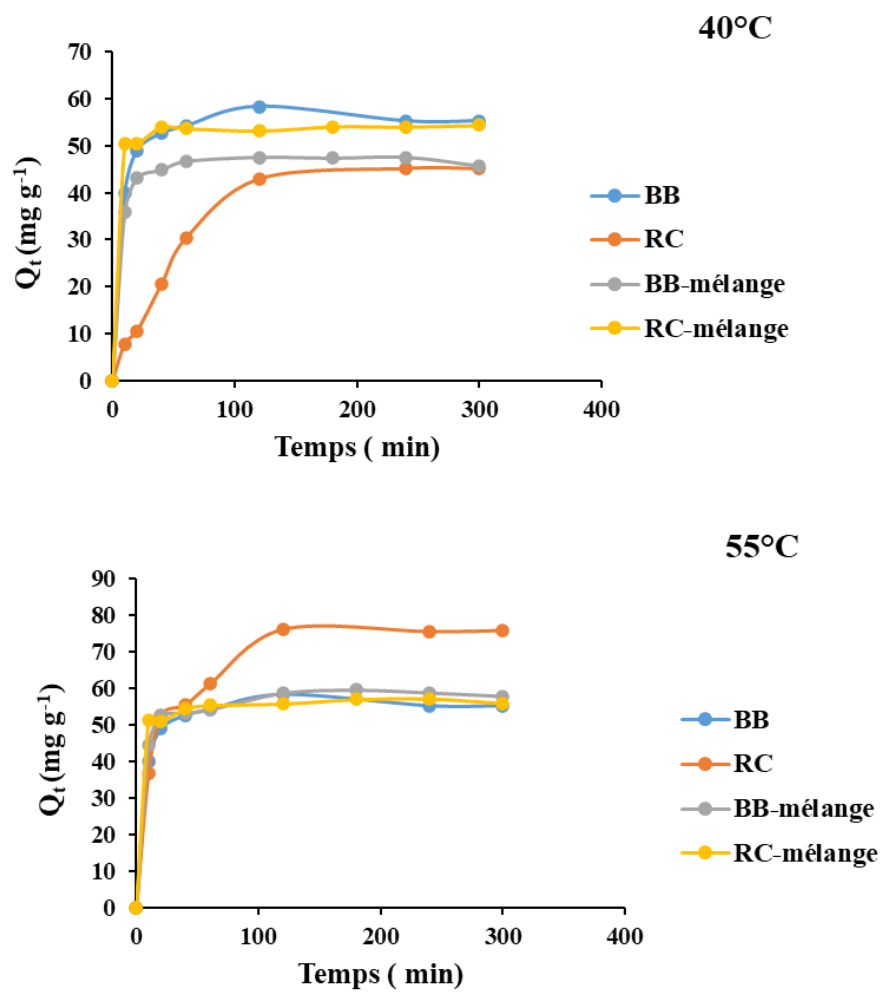
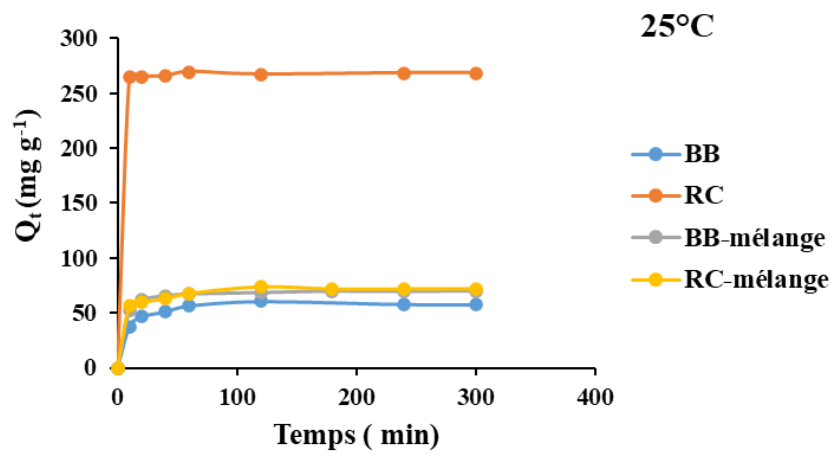


Figure IV.6: Cinétique d’adsorption du BB et du RC sur Be : mono-soluté et mélange binaire.



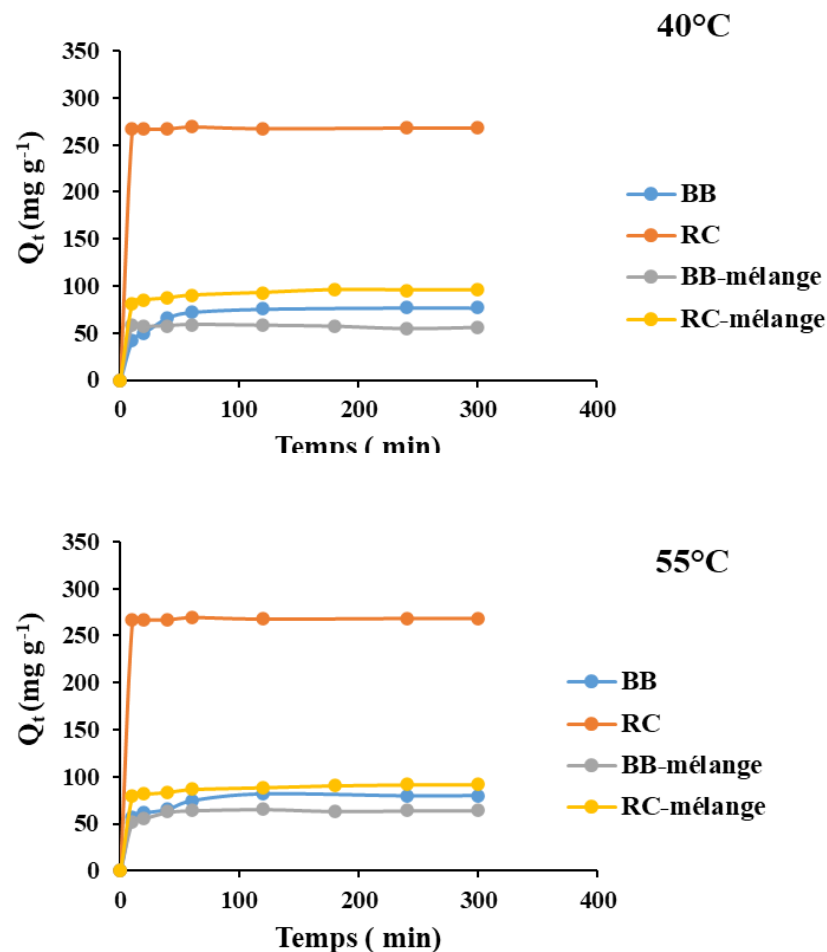


Figure IV.7: Cinétique d'adsorption du BB et du RC sur B-8N : mono-soluté et mélange binaire.

Les figures (IV.6 et IV.7) illustrent le comportement cinétique de l'adsorption des colorants BB et RC, à la fois en solution individuelle et en mélange binaire, sur les matériaux Be et B-8N à différentes températures (25 °C, 40 °C et 55 °C).

Le graphique (IV.6) montre que l'adsorption initiale est rapide, suivie d'une phase de stabilisation correspondant à l'équilibre. L'adsorption du RC est généralement plus importante que celle du BB, traduisant une plus grande affinité pour les sites actifs. En milieu binaire, la capacité d'adsorption de chaque colorant diminue, suggérant une compétition pour les sites d'adsorption. L'augmentation de la température favorise légèrement l'adsorption du BB, tandis que celle du RC est peu affectée.

La figure (IV.7) montre que B-8N présente des capacités et des vitesses d'adsorption plus élevées pour les deux colorants, avec une préférence marquée pour le RC. Ces observations confirment que la cinétique d'adsorption dépend fortement de la nature du matériau et des interactions physico-chimiques entre adsorbant et adsorbé [1].

IV.3.2. Etude de l'adsorption relative et de la sélectivité des matériaux.

L'étude de la sélectivité et de l'adsorption relative dans un système binaire permet d'évaluer les interactions compétitives entre deux solutés adsorbés sur un même matériau dans un même solvant [2]. Cette approche constitue un outil essentiel pour comprendre le comportement des adsorbants et évaluer l'efficacité des procédés de dépollution.

IV.3.2.1 . Adsorption relative

L'Adsorption Relative (A_r) d'un soluté i est définie par le rapport entre la quantité adsorbée dans un système binaire ($[Q_t]_B/[Q_t]_S$) à l'instant t et la quantité adsorbée dans le système mono-soluté ($[Q_t]_S$) au même instant t , selon l'équation suivante[3] :

$$A_r = \frac{[Q_t]_B}{[Q_t]_S} \quad (IV.1)$$

Avec :

$[Q_t]_B$: Quantité du soluté i adsorbée sur l'adsorbant dans le système binaire à l'instant t (mg/g)

$[Q_t]$: quantité du même soluté i adsorbée sur l'adsorbant dans le système mono-soluté à l'instant t (mg/g).

Une valeur de $A_{ri} > 1$ indique un effet synergique, où la présence du second soluté favorise l'adsorption du soluté i , tandis qu'une valeur $A_{ri} < 1$ réduit une inhibition due à la compétition pour les sites d'adsorption [4].

IV.3.2.2. Sélectivité de l'adsorption

La sélectivité d'un adsorbant pour un soluté est quantifiée par le coefficient de sélectivité ($S_{i/j}$), qui reflète la préférence de l'adsorbant pour le soluté i par rapport à un soluté j dans un système binaire. Ce coefficient est exprimé par la relation :[5] :

$$S_{i/j} = \frac{Q_{e,i}/C_{e,i}}{Q_{e,j}/C_{e,j}} \quad (IV.2)$$

Où :

$Q_{e,i}$ et $Q_{e,j}$: les quantités adsorbées à l'équilibre des solutés i et j en mg/g, $C_{e,i}$ et $C_{e,j}$ sont les concentrations respectives à l'équilibre en solution (mg/L). Si $S_{i/j} > 1$ alors le soluté i est mieux adsorbé que le soluté j par l'adsorbant, ce qui signifie que lorsque le rapport est inférieur à 1, le soluté j est mieux adsorbé que le soluté i , soit une meilleure affinité avec l'adsorbant.

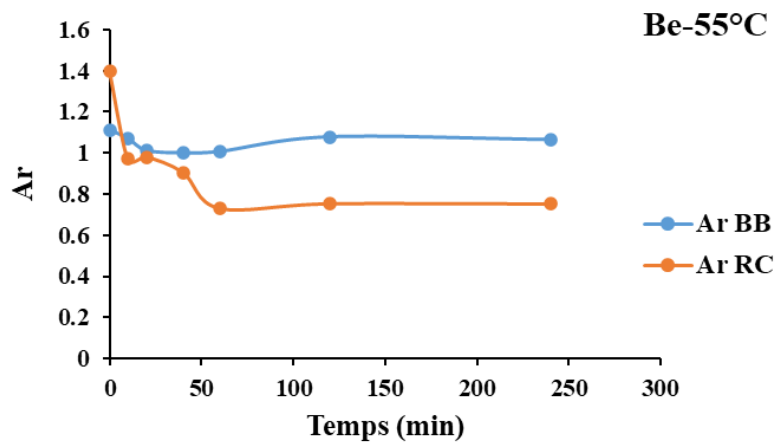
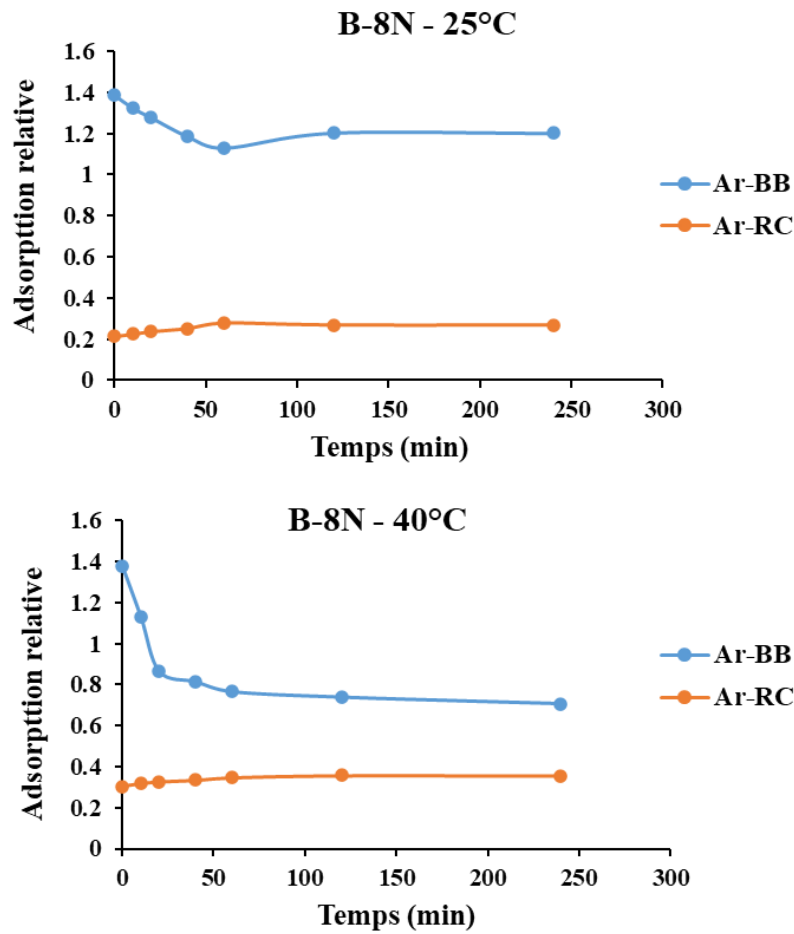


Figure IV.8 : Variation de l'adsorption relative de l'argile brute (Be) au cours du temps à 55°C.

L'évolution temporelle de l'adsorption relative (Ar) sur l'argile brute (Be) à 55 °C est présentée dans la figure (IV.8). Pour le Rouge Congo, Ar diminue rapidement au cours des premières minutes, puis se stabilise à des valeurs nettement inférieures à 1, suggérant une inhibition partielle de l'adsorption, probablement due à la compétition avec le Bleu Bemacid (BB) pour les sites actifs. En revanche, le BB conserve une adsorption relative proche de 1 tout au long de l'expérience, avec une légère augmentation progressive, indiquant une affinité plus constante et moins affectée par la présence du RC.



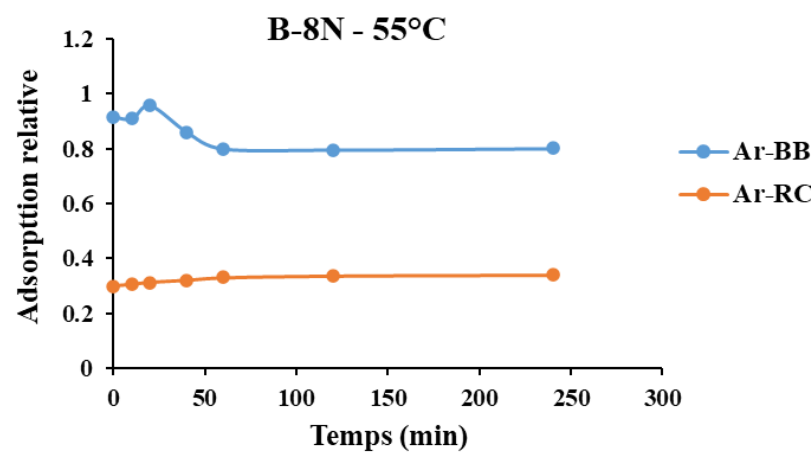


Figure IV.9: Variation temporelle de l'adsorption relative sur l'argile modifiée (B-8N) à 25, 40 et 55 °C.

La figure (IV.9) illustre la variation de l'adsorption relative (Ar) des colorants BB et RC sur l'argile modifiée B-8N en fonction de la température. À 25 °C, l'Ar du BB dépasse 1 initialement, indiquant un effet synergique temporaire favorisé par la présence du RC, puis se stabilise légèrement au-dessus de 1. En revanche, l'Ar du RC reste inférieure à 1, traduisant une compétition défavorable pour les sites d'adsorption. Pour le BB, Ar décroît progressivement avec l'augmentation de la température (40 et 55 °C), reflétant un processus d'adsorption moins favorisé thermiquement. L'Ar du RC s'améliore légèrement avec la température, mais demeure toujours inférieure à celle du BB, confirmant la préférence de l'adsorbant pour ce dernier dans le mélange binaire.

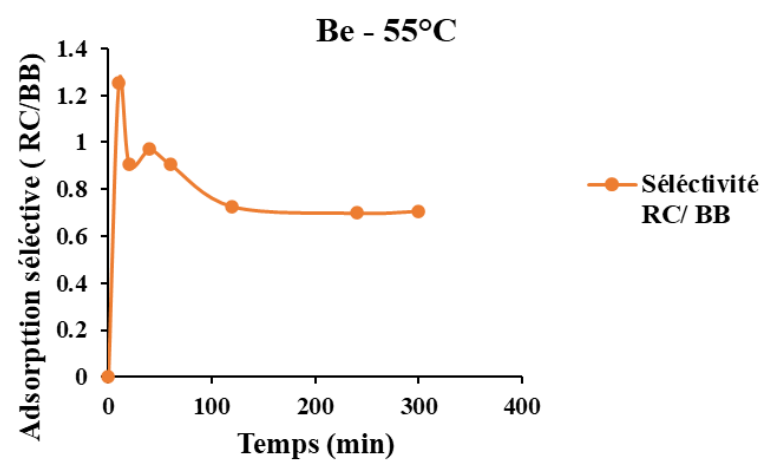


Figure IV.10: Variation de la sélectivité d'adsorption de l'argile brute (Be) en fonction du temps à 55 °C.

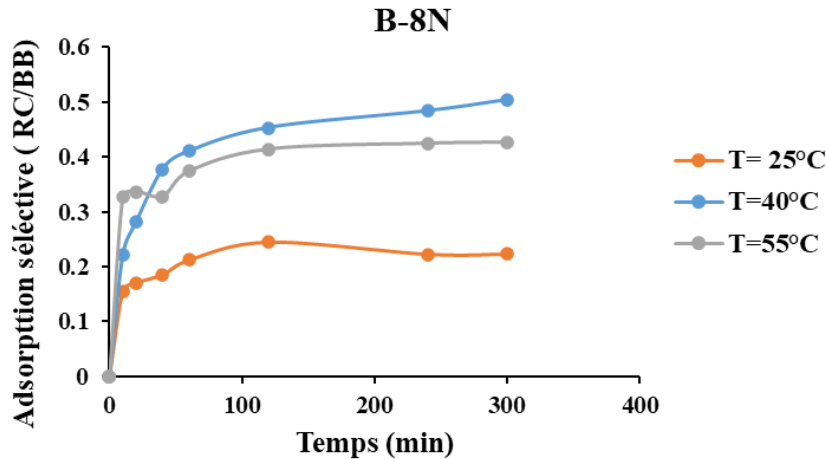


Figure IV.11: Variation de la sélectivité d'adsorption de l'argile modifiée (B-8N) en fonction du temps à 25, 40 et 55 °C.

Les figures (IV.10) et (IV.11) illustrent l'évolution de la sélectivité d'adsorption (Q_{eRC}/Q_{eBB}) en fonction du temps et de la température pour deux argiles de type 2 :1 (Be et B-8N) vis-à-vis des colorants RC et BB,

Pour l'argile brute Be, la sélectivité initialement supérieure à 1 à 55 °C indique une adsorption préférentielle du RC au stade initial. Cependant, ce coefficient de sélectivité décroît rapidement et se stabilise autour de 0,6, traduisant une inversion de la préférence vers le BB. Ce comportement résulte probablement d'une saturation rapide des sites par le RC, suivie d'un avantage cinétique ou d'une plus grande affinité du BB.

En revanche, la sélectivité de l'argile modifiée B-8N reste inférieure à 0,5 quelle que soit la température, révélant une forte affinité pour le BB. Cette sélectivité est encore plus marquée à 55 °C, où le coefficient se stabilise autour de 0,2. À 25 et 40 °C, une légère augmentation de l'adsorption du RC est observée, mais elle reste insuffisante pour inverser la préférence dans le mélange binaire.

IV.3.3. Application du modèle cinétique de pseudo-premier ordre

L'ajustement des données expérimentales a été effectué à l'aide de l'équation cinétique du pseudo-premier ordre, dont la formulation mathématique est rappelée au paragraphe (III.6.2.1). Les paramètres obtenus par linéarisation sont regroupés dans les tableaux (IV.3) et IV.4, afin d'évaluer la pertinence et la cohérence de ce modèle par rapport aux résultats expérimentaux.

Tableau IV.3. Estimation des paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le BB en système binaire.

Adsorbant	Temperature(°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q_{exp} (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
Be	25	47,54	27,56	0,081	0,921
	40	50,23	32,98	0,022	0,952
	55	52,48	38,08	0,050	0,997
B-8N	25	65,17	63,17	0.416	0,665
	40	57,97	56,72	0,015	0,967
	55	58,93	57,64	0,458	0,998

Tableau IV.4. Estimation des paramètres cinétiques du modèle pseudo-premier ordre pour le Rouge Congo en système binaire.

adsorbant	Température(°C)	Modèle de pseudo-premier ordre			
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2
Be	25	52,53	43,64	0,039	0,966
	40	54,42	49,60	0,026	0,906
	55	57,09	50,26	0,032	0,979
B-8N	25	91,80	91,51	0.200	0,997
	40	90,05	68,83	0,018	0,999
	55	89,06	88,78	0,348	0,998

Les paramètres cinétiques obtenus par le modèle pseudo-premier ordre (Tableaux IV.3 et IV.4) montrent que B-8N présente des capacités et des vitesses d'adsorption supérieures à celles de Be pour les deux colorants. Pour le BB, Q_{exp} atteint 65,2 mg/g sur B-8N contre 52,5 mg/g sur Be, avec k_1 jusqu'à 0,458 min⁻¹ sur B-8N. Pour le RC, Q_{exp} sur B-8N est de 91,8 mg/g ($k_1 = 0,348$ min⁻¹ à 55 °C), nettement plus élevé que sur Be (57,1 mg/g, $k_1 \leq 0,039$ min⁻¹). Ces résultats confirment que B-8N favorise l'adsorption compétitive et que la température influence surtout l'adsorption sur Be.

IV.3.4. Application du modèle cinétique de pseudo-second ordre

L'application du modèle cinétique de pseudo-second ordre a été utilisée pour mieux caractériser le processus d'adsorption (paragraphe III.2.6.2). Les paramètres obtenus par linéarisation sont présentés dans les tableaux (IV.5 et IV.6).

Tableau III.5. Estimation des paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre pour le BB en système binaire.

Adsorbant	Température (°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Be	25	47,54	47,67	205,48	0,094	0,991
	40	50,23	49,50	247,38	0,106	1
	55	52,48	59,19	202,00	0,071	0,999
B-8N	25	65,17	63,43	315,81	0,078	0,995
	40	57,97	54,94	282,74	0,084	0,988
	55	58,93	57,71	356,38	0,107	0,998

Tableau IV.6. Estimation des paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre pour le RC en système binaire.

Adsorbant	Température(°C)	Modèle de pseudo-second ordre				
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
Be	25	52,53	52,53	393,07	0,142	1
	40	54,42	54,34	370,80	0,125	0,999
	55	57,09	56,81	359,31	0,110	0,999
B-8N	25	91,80	91,78	3589,84	0,426	0,999
	40	90,05	97,08	440,26	0,054	0,999
	55	89,06	98,74	2613,70	0,332	0,999

L'application du modèle pseudo-second ordre (Tableaux IV.5 et IV.6) montre que l'adsorption binaire des colorants BB et RC est très bien décrite par ce modèle, avec des $R^2 \geq 0,991$, supérieurs à ceux obtenus avec le modèle pseudo-premier ordre (R^2 parfois $<0,97$, Tableaux IV.3 et IV.4). Pour le BB, la capacité maximale sur B-8N atteint 65 mg/g à 25 °C, contre ≈ 48 mg/g pour Be, avec une vitesse initiale $h \approx 316$ mg/g·min, traduisant un remplissage rapide des sites actifs. Pour le RC, B-8N montre une capacité de 91–92 mg/g, tandis que Be atteint 52–57 mg/g, avec des vitesses h élevées sur les deux argiles. Ces résultats confirment la

supériorité de B-8N et l'adéquation du modèle pseudo-second ordre pour décrire la cinétique, mieux que le modèle pseudo-premier ordre, particulièrement dans un système binaire.

IV.3.5. Évaluation de la diffusion intra-particulaire

Les paramètres caractérisant la diffusion intra-particulaire ont été estimés pour les colorants BB et RC dans les systèmes binaire et mono-soluté. Les valeurs obtenues sont regroupées dans les tableaux (IV.7) et (IV.8), permettant d'évaluer l'importance de ce mécanisme dans le contrôle cinétique de l'adsorption.

Tableau IV.7. Comportement cinétique du BB selon le modèle de diffusion intra-particulaire en système binaire.

Adsorbants	Température(°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
Be	25	47,54	51,85	0,633	40,35	0,986
	40	50,23	48,20	0,870	33,13	0,989
	55	52,48	57,97	0,419	50,71	0,994
B-8N	25	65,17	61,35	0,155	58,49	0,994
	40	57,97	65,31	0,256	22,99	0,990
	55	58,93	67,35	0,057	90,94	0,987

Tableau IV.8. Comportement cinétique du RC selon le modèle de diffusion intra-particulaire en système binaire.

Adsorbants	Température (°C)	Diffusion intra-particulaire				
		Q_e (mg/g)	Q_{cal} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
Be	25	52,53	50,28	0,573	40,35	0,981
	40	54,42	54,62	0,272	49,91	0,979
	55	57,09	57,65	0,288	52,65	0,998
B-8N	25	91,80	90,66	0,728	64,67	0,962
	40	90,05	97,39	0,750	84,40	0,993
	55	89,06	90,66	0,004	91,57	0,987

L'adsorption du BB et du RC en système binaire est bien décrite par le modèle de diffusion intra-particulaire, comme le confirment les R^2 élevés (0,981–0,994 pour Be et 0,962–0,994 pour B-8N, Tableaux IV.7 et IV.8). Pour le BB, k_{id} varie de 0,419 à 0,870 $\text{mg/g min}^{1/2}$ sur Be et de 0,057 à 0,256 $\text{mg/g min}^{1/2}$ sur B-8N, tandis que la longueur caractéristique l atteint 33–51 mg/g sur Be et 23–91 mg/g sur B-8N. Pour le RC, k_{id} est compris entre 0,272 et 0,573 $\text{mg/g min}^{1/2}$ sur Be et 0,004–0,750 $\text{mg/g min}^{1/2}$ sur B-8N, avec l de 40–53 mg/g sur Be et 65–92 mg/g sur B-8N. Ces valeurs montrent que la diffusion intra-particulaire est plus étendue sur B-8N, reflétant une meilleure accessibilité des sites internes et une influence majeure sur l'adsorption compétitive. Le modèle est donc adéquat pour expliquer la cinétique observée, en particulier pour le matériau modifié B-8N.

IV.3.6. Évaluation de l'adsorption selon le modèle d'Elovich

Les paramètres cinétiques obtenus par application du modèle d'Elovich pour l'adsorption des colorants BB et RC en système binaire sont résumés dans les tableaux (IV.9 et IV.10).

Tableau IV.9: Les paramètres cinétiques du modèle d'Elovich pour l'étude de l'adsorption du BB.

Adsorbant	Température(°C)	Modèle d'Elovich		
		α (mg/g min)	β (g/mg)	R^2
Be	25	18,130	0,863	0,983
	40	23,249	0,454	0,998
	55	27,196	0,208	0,991
B-8N	25	19,270	0,073	0,612
	40	34,688	0,408	0,999
	55	30,730	0,095	0,667

Tableau IV.10. Les paramètres cinétiques du modèle d’Elovich pour l’étude de l’adsorption du RC.

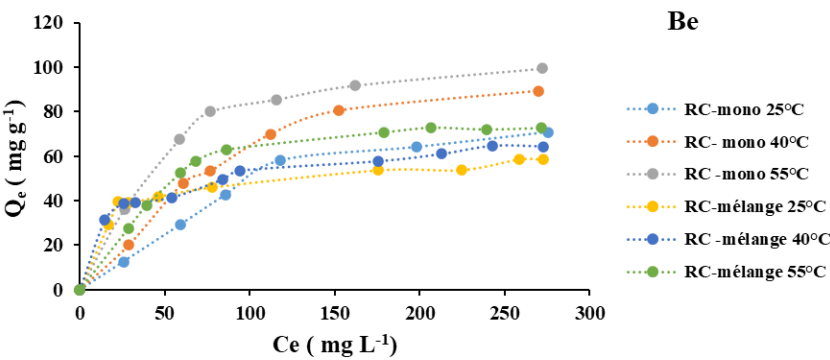
Adsorbant	Température (°C)	Modèle d’Elovich		
		α (mg/g min)	β (g/mg)	R^2
Be	25	26,918	0,874	0,977
	40	27,196	0,448	0,998
	55	32,569	0,337	0,992
B-8N	25	27,84	0,050	0,602
	40	33,100	0,217	0,996
	55	32,06	0,053	0,632

Pour l’adsorption du BB et du RC en système binaire, les paramètres du modèle d’Élovich montrent que α varie de 18,1 à 34,7 mg/g·min et β de 0,050 à 0,874 g/mg, avec des R^2 allant de 0,602 à 0,998 selon le colorant et la température. Ces valeurs traduisent une cinétique rapide au départ suivie d’un ralentissement progressif, caractéristique de l’adsorption sur des sites hétérogènes. Comparé aux modèles pseudo-premier et pseudo-second ordre ainsi qu’au modèle de diffusion intra-particulaire, le modèle d’Élovich fournit une description moins précise de la cinétique globale, en particulier pour les systèmes binaires à fortes interactions compétitives, comme l’indiquent les R^2 parfois inférieurs à 0,7.

IV.4. ETUDE DES EQUILIBRES EQUIMOLAIRES

IV.4.1. Equilibre des isothermes équilibraires

Les isothermes d’adsorption du Bleu Bemacid (BB) et du Rouge Congo (RC) sur les matériaux Be et B-8N, à 25, 40 et 55 °C, sont présentés aux Figures (IV.12 et IV.13). Les résultats incluent à la fois les systèmes mono-soluté et binaire, permettant de comparer l’effet de la co-adsorption sur la capacité et l’affinité des adsorbants.



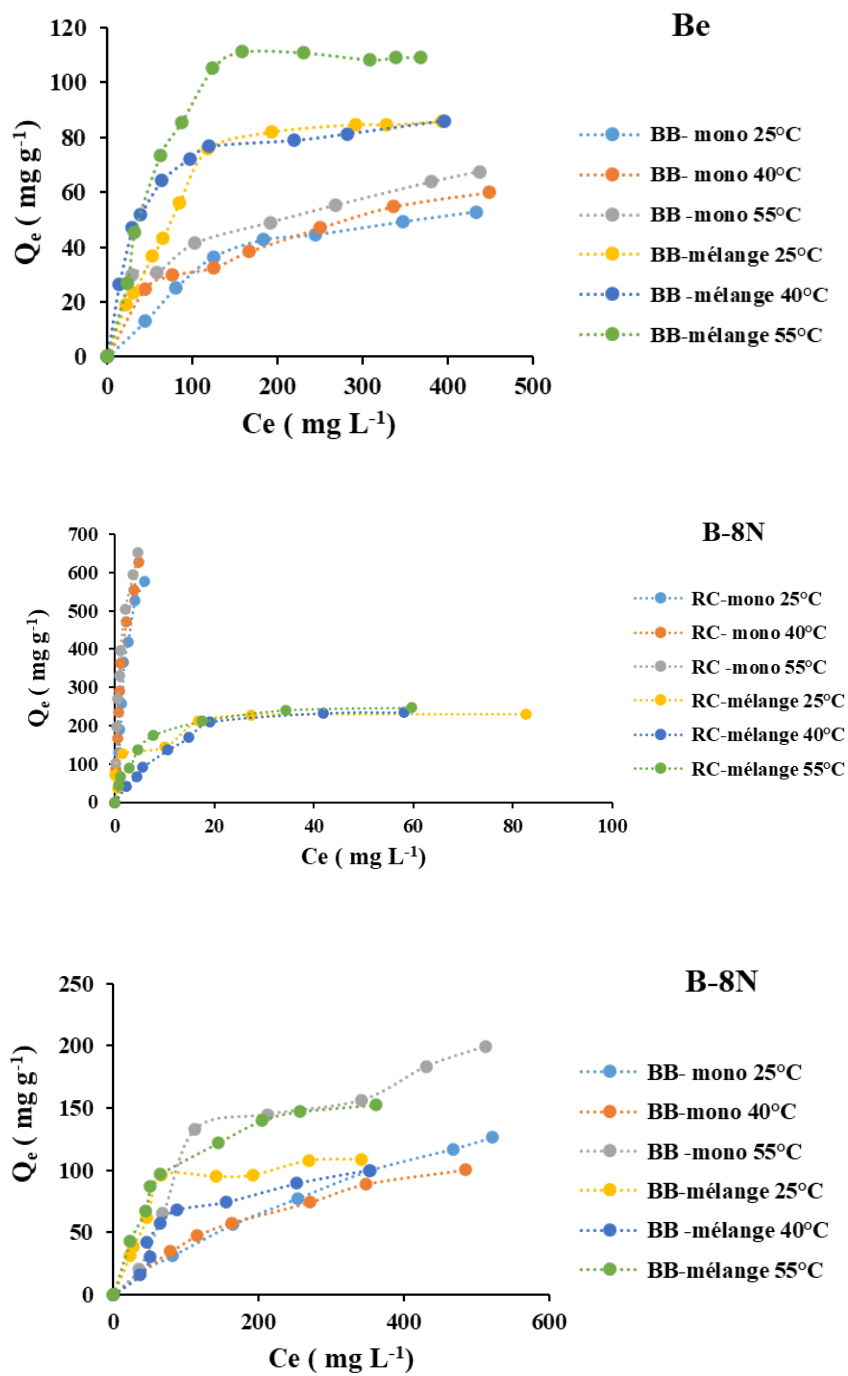


Figure IV.12 : Isothermes d’adsorption du Bleu Bemacid et du Rouge Congo sur Be et B-8N en systèmes mono-soluté et binaire.

Les isothermes d'adsorption du Bleu Bemacid (BB) et du Rouge Congo (RC) sur les argiles Be et B-8N varient selon le mode d'adsorption (mono-soluté ou binaire), la température et la nature du matériau. Ils présentent des profils de type L (classification de Giles), indiquant une forte affinité initiale des colorants pour les sites actifs, sans compétition immédiate entre eux [6].

Pour le Bleu Bemacid, l'adsorption sur B-8N atteint son maximum en mode mono-soluté à 55 °C, illustrant l'effet positif de la température et la forte affinité du BB pour les sites acides de la surface modifiée. De manière intéressante, dans certains cas, l'adsorption en mode binaire dépasse également celle du mode mono-soluté, ce qui indique une compétition complexe et des effets synergétiques ponctuels. L'ordre décroissant de capacité d'adsorption observé est le suivant :

BB-mono 55 °C > BB-binaire 55 °C > BB-binaire 40 °C > BB-binaire 25 °C > BB-mono 40 °C > BB-mono 25 °C.

Ces résultats indiquent qu'en dessous de 55 °C, l'adsorption du BB est plus favorable en mode binaire qu'en mode mono-soluté. Ce phénomène peut s'expliquer par des interactions coopératives entre les colorants et une possible réorganisation de la surface de l'adsorbant, favorisant un meilleur accès du BB aux pores en présence du RC.

Pour le matériau Be, l'adsorption du BB suit un ordre décroissant : BB-binaire 55 °C > BB-binaire 40 °C > BB-binaire 25 °C > BB-monosoluté 55 °C > BB-monosoluté 40 °C > BB-mono-soluté 25 °C. Cela montre que la co-adsorption favorise systématiquement le BB sur Be, mais la capacité reste inférieure à celle observée sur B-8N.

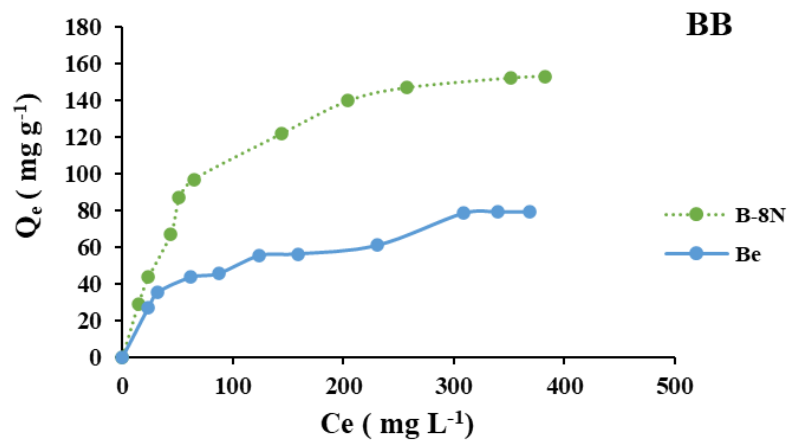
Pour le Rouge Congo, l'adsorption en mode monosoluté est systématiquement plus efficace sur Be comme sur B-8N, ce qui traduit une forte sensibilité du RC à la compétition en système binaire, probablement liée à sa structure plane et à une cinétique d'échange plus lente. Les classements décroissants observés sont :

- Sur B-8N : RC-mono 55 °C > RC-mono 40 °C > RC-mono 25 °C > RC-binaire 55 °C > RC-binaire 25 °C > RC-binaire 40 °C
- Sur Be : RC-mono 55 °C > RC-mono 40 °C > RC-binaire 55 °C > RC-mono 25 °C > RC-binaire 40 °C > RC-binaire 25 °C

Ces résultats confirment que B-8N est l'adsorbant le plus performant, tant pour sa capacité maximale que pour sa faculté à maintenir, voire améliorer, l'adsorption du BB en conditions binaires.

IV.4.2. Affinité d'adsorption

L'affinité des colorants Bleu Bemacid (BB) et Rouge Congo (RC) pour les argiles Be et B-8N à 55 °C est illustrée sur la figure (IV.12). Ces résultats permettent d'évaluer et de comparer la capacité d'adsorption des deux matériaux dans un système binaire, mettant en évidence la supériorité du B-8N, tant en termes de capacité maximale que de maintien de l'adsorption en présence simultanée des deux colorants.



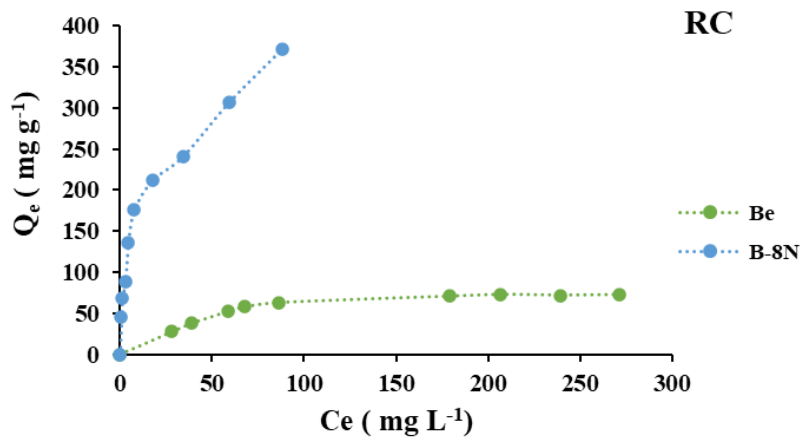


Figure IV.13: Affinité d'adsorption RC sur Be et B-8N à 55 °C dans un mélange binaire.

La figure (IV.13), présentent l'affinité d'adsorption du BB et du RC sur Be et B-8N à 55 °C respectivement dans un système binaire, qui montrent clairement que B-8N possède une affinité nettement supérieure pour les deux colorants. Pour le BB, B-8N atteint des valeurs de Q_e bien plus élevées que Be sur toute la gamme de concentrations C_e tandis que Be présente une augmentation plus modérée de Q_e bien plus élevées que Be sur toute la gamme de concentrations C_e , tandis que Be présente une augmentation plus modérée de Q_e . Pour le RC, la différence est encore plus marquée : B-8N adsorbe efficacement même à faibles concentrations, alors que Be semble saturer rapidement à des capacités faibles. Ces observations confirment que B-8N possède une plus grande affinité pour BB et RC, ce qui en fait un matériau particulièrement adapté pour l'adsorption de ces colorants en conditions binaires.

IV.4.3. Analyse de l'adsorption à l'équilibre en conditions mono-soluté et binaire

Le rapport $Q_{\text{binaire}} / Q_{\text{monosoluté}}$ constitue un indicateur clé pour évaluer l'effet de compétition entre deux solutés lors de l'adsorption en système binaire. Il permet de comparer la capacité d'adsorption d'un polluant lorsqu'il est seul dans la solution (mono-soluté) à celle observée en présence d'un second polluant (binaire) [7].

Tableau IV.11. Capacités d'adsorption du BB et du RC en modes mono-soluté et binaire à 25 °C, 40 °C et 55 °C.

Echantillon	Température (°C)	$Q_{\text{binaire}} / Q_{\text{mono-soluté}}$	
		BB	RC
Be	25	1,24	0,82
	40	1,10	0,72
	55	1,17	0,73
B-8N	25	0,91	0,51
	40	1,02	0,45
	55	0,97	0,57

Dans le tableau (IV.11), le rapport $Q_{\text{binaire}}/Q_{\text{mono-soluté}}$ permet d'évaluer la compétition entre BB et RC sur les argiles Be et B-8N à différentes températures. Pour Be, ce rapport reste légèrement inférieur à 1 pour les deux colorants à toutes les températures, indiquant une compétition modérée pour les sites d'adsorption, plus prononcée pour le RC.

Pour B-8N, le comportement est plus variable. À 40 °C, l'adsorption du BB en mode binaire dépasse légèrement celle en mon soluté ($Q_{\text{binaire}}/Q_{\text{mono-soluté}} > 1$), suggérant un effet synergique, probablement dû à des interactions hydrophobes ou à un réagencement de surface favorisant la rétention du BB. En revanche, l'adsorption du RC à cette température diminue ($Q_{\text{binaire}}/Q_{\text{mono-soluté}} < 1$), confirmant une compétition défavorable au RC sur B-8N.

IV.4.4. Étude des comportements isothermiques en système binaire

IV.4.4.1. Aperçu général

Au sein d'un système binaire, l'adsorption simultanée de deux solutés sur un adsorbant dépend de leur compétition pour les sites disponibles. L'analyse des isothermes en mode binaire permet de modéliser cette compétition, d'étudier l'équilibre d'adsorption en fonction des concentrations des solutés dans la phase liquide, et de quantifier la quantité adsorbée par l'adsorbant, tout en mettant en évidence les interactions entre les solutés [8].

IV.4.4.2. Modèles appliqués pour les isothermes en mode binaire

L'adsorption simultanée du Bleu Bemacid (BB) et du Rouge Congo (RC) sur l'argile B-8N dans un système binaire a été analysée en appliquant trois modèles : le modèle de Langmuir non modifié, le modèle de Langmuir étendu (généralisé) et le modèle de Sips étendu. Ces modèles permettent de quantifier la compétition entre les deux solutés pour les sites

d'adsorption disponibles et d'évaluer la capacité maximale d'adsorption de chaque colorant [9].

IV.4.4.2.1. Modèle de Langmuir non modifié

Ce modèle suppose que l'adsorption se déroule sur des sites homogènes et que chaque soluté occupe indépendamment un site. Dans le système binaire, la compétition est introduite par les concentrations simultanées des deux colorants. Les équations sont formulées comme suit :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{m1}K_{L1}c_{e1}}{1+K_{L1}c_{e1}+K_{L2}c_{e2}} \quad (IV.3)$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{m2}K_{L2}c_{e2}}{1+K_{L1}c_{e1}+K_{L2}c_{e2}} \quad (IV.4)$$

=

Où :

Q_{e1} et Q_{e2} : Représentent les quantités adsorbées à l'équilibre de RC et BB (mg/g),

Q_{m1} et Q_{m2} : sont les capacités maximales d'adsorption à partir des isothermes mono-soluté (mg/g),

c_{e1} et c_{e2} : sont les concentrations à l'équilibre de RC et BB dans le système binaire (mg/L),

K_{L1} et K_{L2} : sont les constantes d'affinité pour RC et BB (L/mg).

IV.4.4.2.2. Modèle de Langmuir étendu (généralisé)

Le modèle de Langmuir étendu tient compte de la compétition entre les solutés et permet d'évaluer les capacités maximales en mode binaire :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{max1}K_{LRC}c_{e1}}{1+K_{LRC}c_{e1}+K_{LBB}c_{e2}} \quad (IV.5)$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{max2}K_{LRC}c_{e2}}{1+K_{LRC}c_{e1}+K_{LBB}c_{e2}} \quad (IV.6)$$

IV.4.4.2.3. Modèle de Sips étendu

Pour tenir compte de l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, le modèle de Sips étendu est utilisé :

$$Q_{e1} = \frac{Q_{max1}(k_1c_{e1})^{ms1}}{1+(k_1c_{e1})^{ms1}+(k_2c_{e2})^{ms2}} \quad (IV.7)$$

$$Q_{e2} = \frac{Q_{max2}(k_2c_{e2})^{ms2}}{1+(k_1c_{e1})^{ms1}+(k_2c_{e2})^{ms2}} \quad (IV.8)$$

Où :

ms_1 et ms_2 représentent les paramètres d'hétérogénéité de la surface pour RC et BB, respectivement.

k_1 et k_2 k_1 et k_2 sont les constantes d'affinité des solutés 1 et 2 vis-à-vis de l'adsorbant en système binaire, traduisant l'intensité de leurs interactions avec la surface ainsi que leur comportement compétitif pour les sites d'adsorption (L/mg).

Les résultats obtenus à partir du modèle de Langmuir classique (non modifié), du modèle de Langmuir étendu (généralisé) ainsi que du modèle de Sips appliqués à B-8N sont présentés respectivement dans les tableaux IV.12, IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 et IV.17.

Tableau IV.12. Données paramétriques du modèle de Langmuir classique (non-modifié) pour le BB.

Échantillon	Température (°C)	Q_{m2} (mg/g)	k_{L2} (L/mg)	R^2
Be	25	80,00	0,011	0,991
	55	91,74	0,015	0,989
B-8N	25	126,58	0,019	0,985
	55	238,95	0,003	0,840

Tableau IV.13. Données paramétriques du modèle de Langmuir classique (non-modifié) pour le RC.

Échantillon	Température (°C)	Q_{m1} (mg/g)	k_{L1} (L/mg)	R^2
Be	25	61,34	0,051	0,995
	55	86,20	0,023	0,989
B-8N	25	232,55	0,614	0,998
	55	256,41	0,419	0,998

Tableau IV.14. Paramètres du modèle de Langmuir généralisé appliqué au rouge Congo (RC).

Échantillon	Température(°C)	Q_{max2} (mg/g)	k_{LBB} (L/mg)	k_{LRC} (L/mg)	R^2
Be	25	131,13	0,0349	0,028	0,929
	55	135,81	0,0078	0,0144	0,944
B-8N	25	333,199	0,007	$3.273e^{-23}$	0,973
	55	249,228	0,447	$2.72e^{-17}$	0,937

Tableau IV.15. Paramètres du modèle de Langmuir généralisé appliqué au bleu Bemacid (BB).

Échantillon	Température(°C)	$Q_{\max 1}(\text{mg/g})$	$k_{\text{LBB}}(\text{L/mg})$	$k_{\text{LRC}}(\text{L/mg})$	R^2
Be	25	176,03	0,0059	0,0049	0,989
	55	101,87	0,022	0,015	0,968
B-8N	25	139,330	0,012	0,018	0,949
	55	386,00	0,007	0,008	0,992

Tableau IV.16. Paramètres du modèle de Sips étendu pour l'adsorption du rouge Congo (RC) sur B-8N.

Echantillon	Température(°C)	$Q_{\max 2}(\text{mg/g})$	$k_{\text{LBB}}(\text{L/mg})$	$k_{\text{LRC}}(\text{L/mg})$	m_s	R^2
B-8N	25	253,386	$7,079\text{e}^{-16}$	0,317	0,771	0,942
	55	253,091	$1,58\text{e}^{-12}$	0,423	0,950	0,937

Tableau IV.17. Paramètres du modèle de Sips étendu pour l'adsorption du bleu Bemacid (BB) sur B-8N.

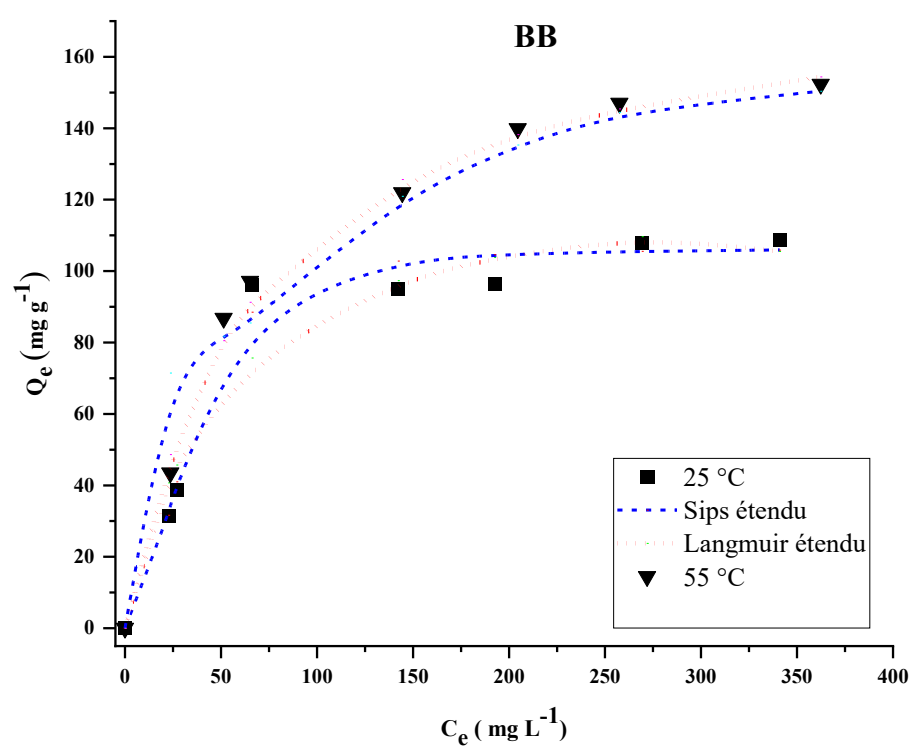
Echantillon	Température(°C)	$Q_{\max 1}(\text{mg/g})$	$K_{\text{LBB}}(\text{L/mg})$	$K_{\text{LRC}}(\text{L/mg})$	m_s	R^2
B-8N	25	106,406	0,030	$2,098\text{e}^{-7}$	2,301	0,983
	55	170,00	0,653	$8,53\text{e}^{-16}$	0,557	0,950

Les données expérimentales concernant l'adsorption des colorants en système binaire ne peuvent être décrites de manière satisfaisante par l'isotherme de Langmuir classique (non modifié) [10,11]. Les valeurs d'erreur observées dépassaient 25 % (résultats d'erreur non présentés), indiquant un écart significatif entre les valeurs expérimentales et celles prédites. Cette divergence montre que le modèle de Langmuir non modifié n'est pas capable de représenter correctement le comportement compétitif du BB et du RC sur B-8N. En effet, le modèle classique suppose que tous les sites d'adsorption sont homogènes, que l'énergie d'adsorption est uniforme et qu'il n'existe aucune interaction entre les espèces adsorbées, conditions qui ne reflètent pas la complexité d'un système binaire [12].

La Figure (IV.14) illustre la modélisation des données expérimentales à l'aide des équations de Langmuir étendu et de Sips étendu. Les courbes montrent une concordance satisfaisante avec les résultats expérimentaux [13], avec des coefficients de corrélation R^2 supérieurs à 0,94

pour l'ensemble des échantillons (Tableaux IV.14 et IV.15). Ces ajustements confirment le caractère compétitif de l'adsorption binaire, où des molécules de tailles et de propriétés chimiques différentes se disputent les sites actifs, entraînant des interactions entre les espèces adsorbées et un accès inégal à la surface.

Les paramètres calculés pour les deux modèles sont présentés dans les Tableaux (IV.14, IV.15), (IV.16 et IV.17). L'analyse montre que le modèle de Sips étendu décrit mieux l'adsorption du RC dans le mélange, comme le confirme la superposition des données expérimentales et des courbes modélisées (Figure IV.14). En revanche, pour le BB, le modèle de Langmuir étendu offre un meilleur ajustement des données isothermes que le modèle de Sips étendu, ce qui est également visible sur les représentations graphiques (Figure IV.14).



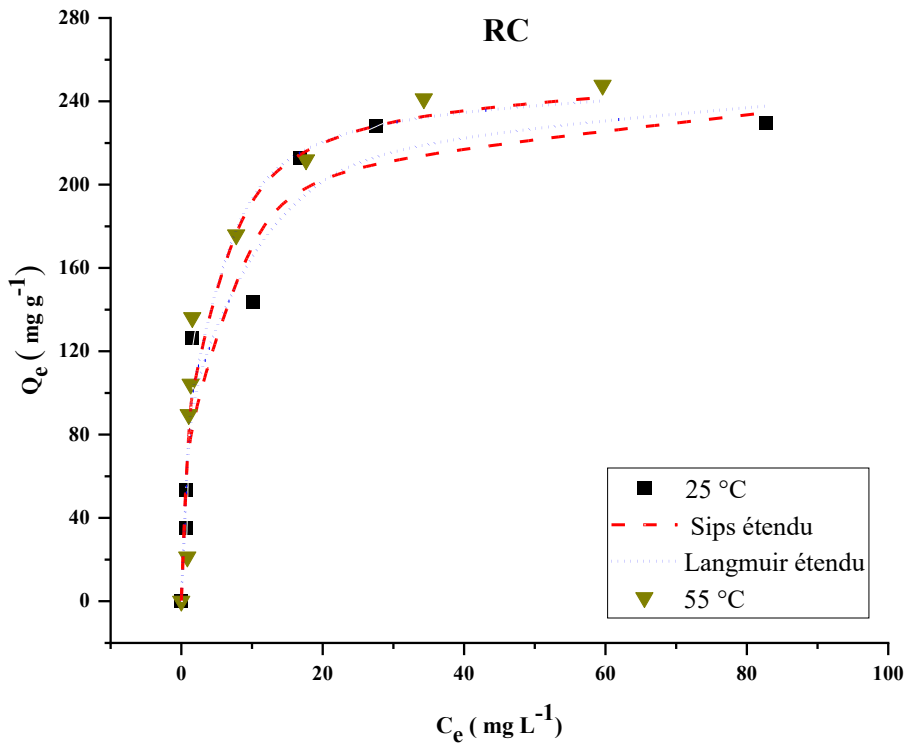


Figure IV.14: Isothermes du RC et du BB en système binaire pour B-8N selon les modèles de Sips étendu et de Langmuir étendu à 25 et 55 °C.

IV.4.4.2.4. Isothermes d’adsorption et modélisation 3D

Des graphiques 3D des isothermes d’adsorption ont été générés à l’aide de MATLAB version 16, en se basant sur les équations d’isotherme qui décrivent le mieux les données d’adsorption binaire. Les surfaces isothermes 3D illustrant l’adsorption du BB et du RC sur B-8N à 25 °C et 55 °C sont présentées à la Figure IV.15. Les données expérimentales correspondent étroitement aux surfaces modélisées, ce qui confirme l’adéquation du modèle d’isotherme étendu pour décrire les processus d’adsorption dans le système binaire. Les représentations graphiques mettent en évidence le caractère compétitif des interactions entre le BB et le RC, car l’adsorption d’un colorant dépend de la concentration de l’autre. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures sur l’adsorption simultanée de Reactive Black 5 (RB5) et de RC sur la résine D900 à 25 °C et 40 °C [14], où une augmentation de la concentration initiale d’un colorant favorisait son adsorption, tandis que la présence du colorant concurrent la réduisait. Ce comportement, également observé sur nos surfaces isothermes 3D, confirme la dynamique compétitive entre le RC et le BB dans le système binaire.

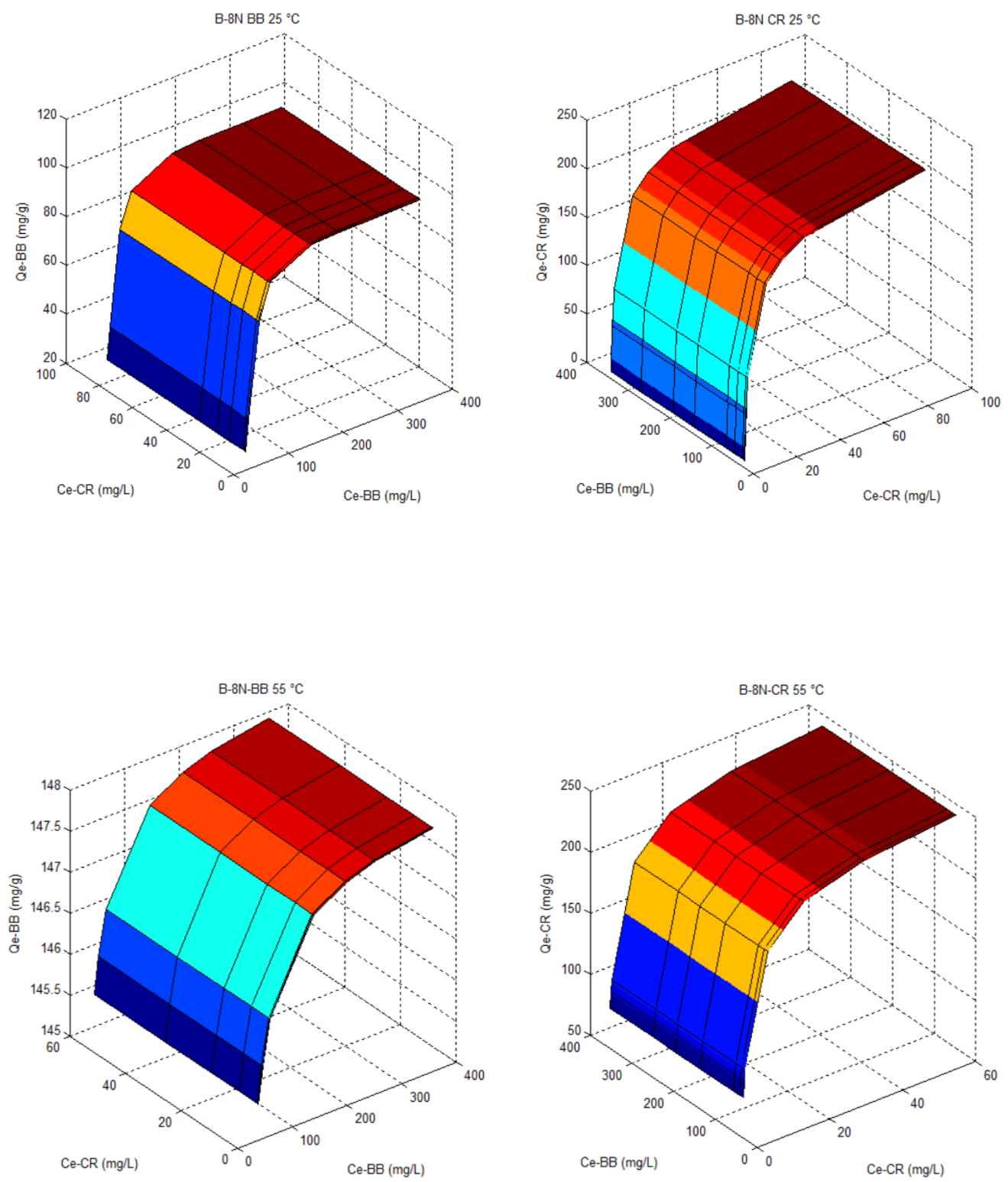


Figure IV.15: Graphique 3D des données d’isotherme selon le modèle de Sips étendu.

IV.5. Propriétés thermodynamiques

L'analyse de la relation de Van't Hoff (III.6.6) a permis de déterminer les constantes thermodynamiques associées à l'adsorption. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux (IV.18 et IV.19).

Tableau IV.18. Paramètres thermodynamiques du Rouge Congo (RC) en système binaire.

Échantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
Be	18,827	0,081	-5,169	-6,807	-8,035
B-8N	17,391	0,083	-6,917	-8,576	-9,820

Tableau IV.19. Paramètres thermodynamiques du bleu Bemacid (BB) en système binaire.

Échantillon	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)		
			25°C	40°C	55°C
Be	5,415	0,045	-7,844	-8,749	-9,428
B-8N	8,075	0,060	-9,596	-10,802	-11,707

Les paramètres thermodynamiques (Tableaux IV.18 et IV.19) indiquent que l'adsorption du BB et du RC sur Be et B-8N est spontanée ($\Delta G < 0$) et endothermique ($\Delta H > 0$), ce qui souligne l'effet bénéfique de l'augmentation de la température sur le processus. Les valeurs positives d'entropie ($\Delta S > 0$) reflètent un accroissement du désordre à l'interface solide-solution lors de l'adsorption [15]. Par ailleurs, B-8N présente des ΔG plus négatives que Be, confirmant une adsorption thermodynamiquement plus favorable sur l'argile modifiée.

IV.6. MECANISME D'ADSORPTION BINAIRE DE RC ET BB

Le mécanisme d'adsorption des colorants organiques sur la surface d'un adsorbant est complexe, influencé par les caractéristiques de surface de l'adsorbant, la structure moléculaire du colorant et les conditions du milieu. Les interactions principales incluent l'attraction électrostatique, les liaisons hydrogène, les interactions hydrophobes et les interactions $n-\pi$ [16-17].

Les analyses isothermiques, cinétiques, thermodynamiques, de réutilisation et spectroscopiques ont permis de clarifier ce mécanisme. L'adsorption est largement réversible après cinq cycles, et bien que la diffusion intra-particulaire contribue à la cinétique, elle n'est

pas dominante. L'attraction électrostatique est essentielle, mais l'adsorption à $\text{pH} < 6,4$ implique également des interactions $n-\pi$ et des liaisons hydrogène, confirmées par les spectres FTIR, EDX et MEB [18-19].

Pour le CR et le BB sur bentonite activée à l'acide, l'adsorption se fait principalement par attraction électrostatique entre les groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) des colorants et la surface positivement chargée de l'argile, avec des contributions des liaisons hydrogène et interactions $n-\pi$ [20]. Le CR est adsorbé plus efficacement que le BB, en raison de sa structure contenant six atomes d'azote et six cycles benzéniques, comparé aux trois atomes d'azote et cinq cycles du BB [21]. Les interactions hydrophobes entre les cycles aromatiques des colorants et les groupes siloxane de l'argile non polaire renforcent également l'adsorption [22-23].

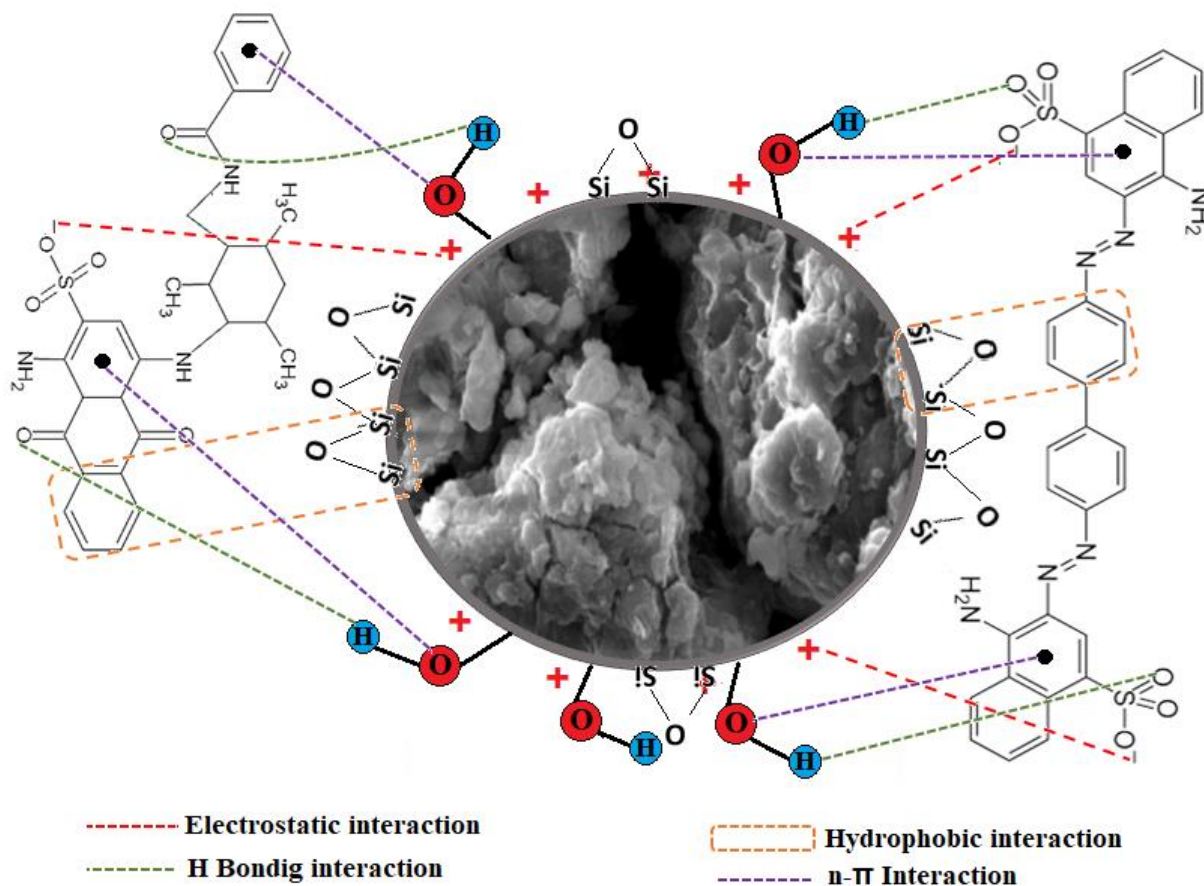


Figure IV.16: Mécanisme d'adsorption binaire du RC et du BB sur B-8N.

IV.7. CONDITIONS NON EQUIMOLAIRES

IV.7.1. Etude des mélanges binaires dans des conditions non-équimolaires

Les interactions compétitives entre solutés constituent un élément central pour comprendre les mécanismes d'adsorption dans les systèmes multi-solutés [24]. Deux approches principales sont rapportées dans la littérature : la première consiste à étendre les modèles mono-solutés classiques, tels que Langmuir ou Freundlich, aux systèmes multi-solutés [25] ; la seconde regroupe les modèles prenant explicitement en compte la compétition des différentes espèces pour les mêmes sites actifs [26].

Dans cette étude, la co-adsorption des colorants anioniques Bleu Bemacid (BB) et Rouge Congo (RC) a été analysée en conditions non équimolaires, selon deux séries expérimentales : dans la première, la concentration de BB est constante tandis que celle de RC varie ; dans la seconde, la concentration de RC est fixée et celle de BB varie. Les concentrations des colorants testées s'étendent de 100 à 300 mg/L sous diverses combinaisons, à trois températures (25 °C, 40 °C et 55 °C), sur la montmorillonite brute (Be) et sur la montmorillonite modifiée à l'HCl (B-8N) à un pH de 6,4. Le temps de contact a été déterminé à partir de l'étude cinétique du mélange binaire (section IV.3.1).

Les isothermes obtenues ont été modélisés en utilisant le modèle de Langmuir étendu ainsi que deux formulations du modèle de Freundlich élargi : celle de Fritz et Schlunder et celle de Sheindorf, Rebhun et Sheintuch (modèle SRS), afin de déterminer le modèle le mieux adapté aux données expérimentales. Les résultats relatifs aux quantités adsorbées pour le mélange non équimolaire sont regroupés dans les tableaux (IV.20 - IV.25).

Tableau IV.20. Adsorption non équimolaire du rouge Congo avec concentration initiale du bleu Bemacid (BB) fixée à 25 °C.

Concentration		Be		B-8N	
Co (BB) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)
100	100	68,578	1,645	109,709	2,800
100	200	89,850	4,059	123,672	3,687
100	300	150,087	2,968	131,649	7,413
100	400	128,925	1,810	162,953	12,140
150	100	68,335	7,212	159,762	2,359
150	200	77,708	8,874	221,291	6,318
150	300	104,334	11,886	255,026	8,341
150	400	194,419	9,613	286,318	10,467
200	100	120,693	2,171	193,453	2,171
200	200	165,333	7,147	278,565	7,147
200	300	165,463	17,651	333,318	17,651
200	400	170,473	33,882	311,223	33,882
300	100	153,218	14,369	281,182	14,714
300	200	171,359	18,208	304,282	15,211
300	300	174,900	19,958	302,835	21,536
300	400	198,675	20,380	360,038	22,819

Tableau IV.21. Adsorption non équimolaire du bleu Bemacid (BB) avec la concentration initiale de rouge Congo (RC) fixée à 25 °C.

Concentration		Be		B-8N	
Co (BB) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)
100	100	42,477	0,302	126,932	2,273
100	200	138,432	1,671	189,095	5,540
100	300	155,417	3,714	225,798	5,315
100	400	202,139	12,731	340,444	22,791
150	100	80,503	1,0102	150,714	3,028
150	200	130,182	3,706	275,931	4,529
150	300	265,006	6,185	358,917	11,330
150	400	283,720	20,539	404,017	22,165
200	100	76,845	2,485	178,589	8,823
200	200	185,969	7,738	194,674	8,343
200	300	191,599	19,118	293,464	15,185
200	400	219,699	14,258	417,349	16,270
300	100	78,119	11,570	206,307	12,052
300	200	97,020	13,590	273,386	21,132
300	300	158,732	17,318	272,764	23,425
300	400	213,022	20,115	331,950	53,820

Tableau IV.22. Adsorption du bleu Bemacid (BB) dans un système non équimolaire avec concentration initiale de rouge Congo (RC) fixée à 25 °C.

Concentration		Be		B-8N	
Co (BB) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)
100	100	33,844	0,623	112,008	5,806
100	200	121,32	1,986	154,130	16,346
100	300	125,137	2,754	169,513	16,974
100	400	134,782	4,781	218,735	17,101
150	100	21,249	5,963	130,467	20,258
150	200	47,936	6,009	214,820	20,300
150	300	93,448	10,636	287,374	20,509
150	400	130,632	13,886	343,094	21,717
200	100	186,111	10,108	178,215	10,271
200	200	273,621	12,371	276,089	13,363
200	300	319,325	14,751	322,901	14,835
200	400	349,005	19,196	301,488	21,320
300	100	110,326	6,852	269,319	11,923
300	200	127,985	9,292	388,004	14,796
300	300	133,984	10,4	491,585	21,187
300	400	223,854	10,624	455,404	24,474

Tableau IV.23. Adsorption non équimolaire du bleu Bemacid (BB) avec concentration initiale de rouge Congo (RC) fixée à 40 °C.

Concentration		Be		B-8N	
Co (BB) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)
100	100	16,94	5,202	125,850	5,301
100	200	106,016	6,48	186,087	6,445
100	300	124,704	9,861	224,533	11,838
100	400	220,0163	15,146	305,190	14,520
150	100	28,496	3,57	143,025	13,419
150	200	87,935	7,787	176,378	15,879
150	300	186,904	11,865	246,630	24,057
150	400	233,094	13,614	305,236	25,686
200	100	81,97	7,643	137,398	15,799
200	200	164,61	11,609	189,290	16,457
200	300	183,04	12,017	274,659	18,137
200	400	200,524	16,894	295,791	27,756
300	100	178,232	5,623	223,923	12,885
300	200	180,71	7,003	255,984	19,334
300	300	184,036	9,264	311,470	44,427
300	400	199,282	9,456	322,465	57,293

Tableau IV.24. Adsorption non équimolaire du rouge Congo (RC) avec concentration initiale de bleu Bemacid (BB) fixée à 55 °C.

Concentration		Be		B-8N	
Co (BB) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)
100	100	21,122	2,835	112,792	3,867
100	200	29,502	10,734	116,451	10,271
100	300	35,113	10,619	122,144	10,792
100	400	50,906	3,366	187,466	10,794
150	100	21,249	5,963	153,414	5,553
150	200	47,936	6,009	214,798	6,952
150	300	93,448	10,636	275,270	7,360
150	400	130,632	6,886	314,798	9,866
200	100	76,845	2,485	186,555	5,064
200	200	185,969	7,738	200,840	6,913
200	300	191,599	19,118	369,621	17,599
200	400	219,699	20,258	369,355	21,828
300	100	78,119	1,57	287,300	3,958
300	200	97,0198	3,59	347,285	4,113
300	300	158,132	7,318	400,698	7,743
300	400	213,021	10,119	402,996	12,992

Tableau IV.25. Adsorption non équimolaire du bleu Bemacid (BB) avec concentration initiale de rouge Congo (RC) fixée à 55 °C.

Concentration		Be		B-8N	
Co (BB) (mg/L)	Co (RC) (mg/L)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)	Q _e (BB) (mg/g)	Q _e (RC) (mg/g)
100	100	32,051	3,081	125,946	12,129
100	200	103,284	5,661	185,547	15,729
100	300	136,59	12,872	227,159	19,425
100	400	164,788	11,531	277,036	17,986
150	100	51,945	8,525	142,183	14,258
150	200	85,418	10,732	176,205	12,022
150	300	176,134	14,547	239,462	10,837
150	400	208,994	10,17	248,513	12,630
200	100	104,058	15,215	234,626	17,116
200	200	105,191	14,083	253,848	24,115
200	300	193,79	16,841	246,476	27,045
200	400	245,058	17,96	328,137	33,683
300	100	76,787	10,572	251,065	13,926
300	200	164,513	12,976	328,021	16,499
300	300	130,543	13,829	399,978	23,250
300	400	150,955	18,219	402,499	24,794

Les résultats présentés dans les tableaux IV.20 à IV.25 montrent que la température et la nature du matériau influencent significativement l'adsorption binaire non équimolaire du bleu Bemacid (BB) et du rouge Congo (RC). Les capacités d'adsorption du matériau modifié (B-8N) sont nettement supérieures à celles du matériau brut, confirmant l'efficacité accrue du traitement acide à toutes les températures étudiées.

L'adsorption tend à augmenter avec la concentration initiale des colorants. Toutefois, la compétition entre BB et RC dans ce système non équimolaire entraîne une distribution asymétrique des quantités adsorbées : le colorant en concentration plus élevée (souvent le BB) est préféré, tout en permettant une adsorption non négligeable du second.

L'élévation de la température (25 °C → 40 °C → 55 °C) favorise l'adsorption des deux colorants, confirmant le caractère endothermique du phénomène. Cette tendance est particulièrement marquée pour B-8N, dont le potentiel d'adsorption reste élevé malgré la compétition, atteignant un maximum à 55 °C.

IV.7.2. Modélisation des isothermes en conditions non équimolaires

IV.7.2.1. Contexte général

Dans le domaine de l'adsorption binaire en conditions non équimolaires, la compréhension du comportement compétitif entre solutés est essentielle pour prédire l'efficacité du procédé. Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire ces effets de compétition. Certains s'appuient sur des modèles non mixtes, tandis que d'autres adaptent les isothermes mono-composants à des systèmes multi-solutés par différentes approches.

Le tableau ci-dessous présente un résumé des principaux modèles, indiquant pour chacun les équations originales, les hypothèses de départ, ainsi que leurs avantages et limites.

Tableau IV.26. Présentation comparative des modèles étudiés : équations originales, hypothèses de base, avantages et limites.

CHAPITRE IV : COADSORPTION DU BLEU BEMACID ET DU ROUGE CONGOSUR DES ARGILES DE TYPE 2:1

Modèle	Équation	Principe/hypothèse	Avantages	Limites
Langmuir étendu [27]	$Q_{e1} = \frac{k_{ads(1)} Q_{max1} C_{e1}}{1 + k_{ads(1)} C_{e1} + k_{ads(2)} C_{e2}} \quad (IV.9)$ $Q_{e2} = \frac{k_{ads(2)} Q_{max2} C_{e2}}{1 + k_{ads(1)} C_{e1} + k_{ads(2)} C_{e2}} \quad (IV.10)$ La forme linéaire de l'équation IV.10 est : $\frac{1}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1 + k_{ads(2)} C_{e2}}{k_{ads(1)} Q_{max}} \frac{1}{C_{e1}} \quad (IV.11)$ Les autres constantes d'adsorption peuvent être déterminées à partir de l'équation suivante : $p = \frac{k_{ads(2)} C_{e2}}{k_{ads(1)} Q_{max2}} \quad (IV.12)$ La forme linéaire de cette équation est : $P = \left[\frac{1}{k_{ads(1)} Q_{max1}} \right] + \frac{k_{ads(2)}}{k_{ads(1)} Q_{max1}} C_{e2} \quad (IV.13)$	Hypothèse d'une surface homogène, avec adsorption monomoléculaire sur des sites communs à tous les solutés.	Facile à utiliser, bien adapté aux surfaces régulières et systèmes simples.	Moins adapté aux surfaces hétérogènes ou aux interactions complexes entre solutés.
Freundlich étendu (SRS) [28]	$q_{e,1} = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n \cos \frac{n\pi x}{L} + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right)$ $q_{e,i} = k_i c_{e_i} \left(\sum_{j=1}^k a_{ij} c_{e_j} \right)^{n_i - 1} \quad (IV.14)$ k_i, n_i: coefficient de Freundlich en mode mono-soluté a_{ij}: coefficient d'interaction. $q_{e,1} = k_1 c_{e1} (c_{e1} + a_{12} c_{e2})^{n_1 - 1} \quad (IV.15)$ $q_{e,2} = k_2 c_{e2} (c_{e2} + a_{21} c_{e1})^{n_2 - 1} \quad (IV.16)$ L'équation IV.14 peut être écrite sous forme : $c_{e1} / c_{e2} = 1 / c_{e2} \beta_1 - a_{12} \quad (IV.17)$ $c_{e2} / c_{e1} = 1 / c_{e1} \beta_2 - a_{21} \quad (IV.18)$ Avec : $\beta_i = (k_i c_{e1} (k_i Q_{e_i} / Q_{e_i})^{1 - 1/n_i}) \quad (IV.19)$	Modèle empirique introduisant un terme d'interaction croisée ; adapté aux systèmes hétérogènes et concentrations variables.	Grande flexibilité pour décrire les compétitions d'adsorption en conditions non équimolaires.	Modèle empirique, nécessite de nombreux paramètres et ajustements expérimentaux.
Freundlich étendu (Fritz & Schlunder) [29]	$q_{e,1} = \frac{a_1 c_{e1}^{(b_1 - b_{11})}}{c_{e1}^{b_{11}} + a_{12} c_{e2}^{b_{12}}} \quad (IV.20)$ $q_{e,2} = \frac{a_2 c_{e2}^{(b_2 - b_{22})}}{c_{e2}^{b_{22}} + a_{21} c_{e1}^{b_{21}}} \quad (IV.21)$ Où : a_1, a_2, b_1 et b_2 : coefficient de l'isotherme (mono-soluté) de Freundlich.	Prend en compte les proportions relatives des solutés ; surface hétérogène et interactions modérées.	Convient bien aux mélanges non équimolaires, bon compromis entre rigueur et flexibilité.	Interprétation physique plus difficile ; sensibilité aux erreurs sur les concentrations mesurées.

($a_i = k_{Fi}$), ($b_i = n_i$) de chaque composant, à condition que $b_{ii} = 1 - b_i$ a_{12} , a_{21} , b_{11} , b_{22} , b_{12} et b_{21} : constantes de Freundlich étendues de chaque composant.			
--	--	--	--

IV.7.2.2. Modèle de Langmuir étendu

Les résultats obtenus avec le modèle de Langmuir étendu, appliqué à un mélange binaire, sont présentés dans les tableaux IV.27 (25 °C), IV.28 (40 °C) et IV.29 (55 °C). Ces tableaux indiquent les principaux paramètres : la capacité d’adsorption maximale selon le modèle (Q_{max} , en mg/g) et les constantes d’adsorption (K_{ads}) pour le bleu Bemacid (BB) et le rouge Congo (RC), toutes exprimées dans les mêmes unités.

Ces données permettent d’évaluer la pertinence du modèle de Langmuir étendu pour la co-adsorption simultanée des deux colorants, en tenant compte des interactions compétitives entre BB et RC sur les sites d’adsorption de l’aluminosilicate.

Tableau IV.27. Paramètres du modèle de Langmuir pour le mélange BB + RC à 25 °C.

Echantillon	Q_{max} BB (mg/g)	Q_{max} RC (mg/g)	K_{ads} (BB) (L/g)	K_{ads} (RC) (L/g)
Be	241,88	37,90	0,0048	0,0046
B-8N	326,96	94,28	0,100	0,693

Tableau IV.28. Paramètres du modèle de Langmuir pour le mélange BB + RC à 40 °C.

Echantillon	Q_{max} BB (mg/g)	Q_{max} RC (mg/g)	K_{ads} (BB) (L/g)	K_{ads} (RC) (L/g)
Be	224,56	57,26	0,115	0,011
B-8N	350,00	100,32	0,200	0,064

Tableau IV.29. Paramètres du modèle de Langmuir pour le mélange BB + RC à 55 °C.

Echantillon	Q_{max} BB (mg/g)	Q_{max} RC (mg/g)	K_{ads} (BB) (L/g)	K_{ads} (RC) (L/g)
Be	194,90	59,90	0,419	0,006
B-8N	350,12	93,84	0,132	0,0125

Selon les résultats du modèle de Langmuir étendu, qui fournit les valeurs de capacité d’adsorption du BB et du RC sur le matériau modifié B-8N, tous les taux d’adsorption sont significativement supérieurs à ceux du matériau brut Be, et ce à toutes les températures étudiées.

À 25 °C, la $Q_{\max}$ observée pour B-8N est de 326,96 mg/g pour le BB et de 94,28 mg/g pour le RC, contre 241,88 mg/g pour le BB et 37,90 mg/g pour le RC sur Be, confirmant ainsi la supériorité du matériau modifié pour l’adsorption des colorants.

De plus, les constantes d’adsorption K_{ads} de B-8N sont nettement plus élevées que celles de Be, indiquant une affinité accrue pour les deux colorants.

Les figures (IV.17 et IV.18) illustrent respectivement la linéarisation de $1/Q_{\text{RC}}$ en fonction de $1/C_{\text{RC}}$ pour une concentration fixée de Bleu Bemacid, et la linéarisation de $1/Q_{\text{BB}}$ en fonction de $1/C_{\text{BB}}$ pour une concentration fixée de Rouge Congo.

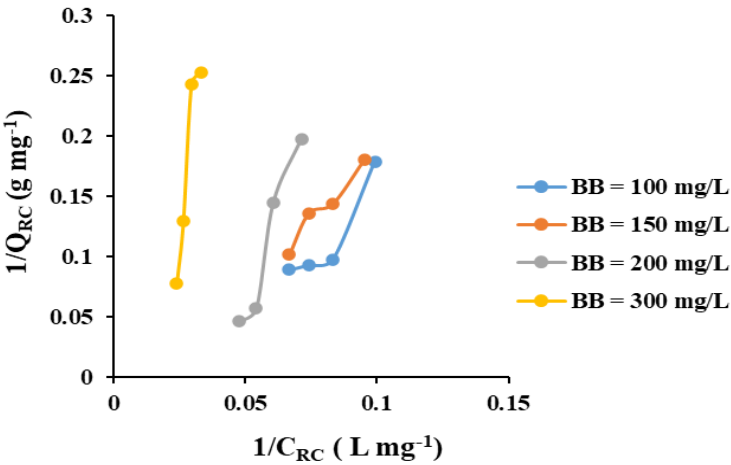


Figure IV.17: Tracé $1/Q_e$ (RC) en fonction de $1/C_e(\text{RC})$ avec concentration de BB fixée pour B-8N à 55 °C.

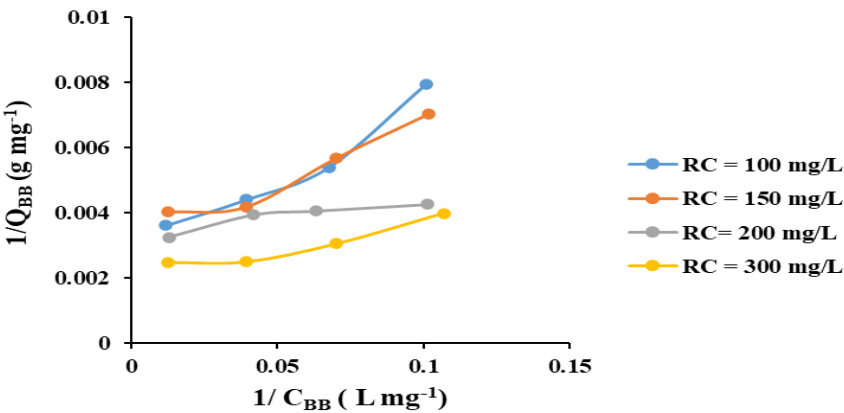


Figure IV.18: Tracé $1/Q_e$ (BB) en fonction de $1/C_e(\text{BB})$ avec concentration de RC fixée pour B-8N à 55 °C.

Les figures (IV.17 et IV.18) présentent la linéarisation de l’adsorption croisée entre le rouge Congo (RC) et le bleu Bemacid (BB) sur le matériau B-8N à 55 °C. La figure IV.17 illustre l’effet d’une concentration fixe de BB sur l’adsorption du RC, tandis que la figure IV.18 montre l’effet inverse, c’est-à-dire l’impact d’une concentration fixe de RC sur l’adsorption du BB.

Dans les deux cas, les droites de régression présentent de bons coefficients de corrélation ($R^2 > 0,9$), indiquant une adéquation satisfaisante des données au modèle utilisé.

IV.7.2.3. Modèle de Freundlich étendu pour systèmes multicomposants (Sheindorf–Rebhun–Sheintuch, SRS)

Il est important d’analyser l’évolution de la concentration à l’équilibre du bleu Bemacid (C_e (BB)) en fonction du coefficient d’interaction β (BB), pour des concentrations de rouge Congo comprises entre 100 et 300 mg/L. De même, l’évolution de C_e (RC) en fonction de β (RC) est étudiée pour des concentrations de BB allant de 100 à 300 mg/L. Ces tracés sont présentés dans les figures (IV.19 et IV.20).

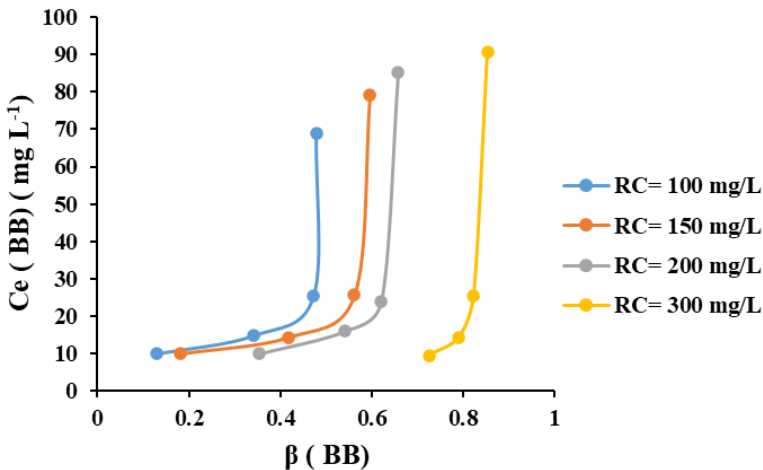


Figure IV.19: Tracé C_e (BB) en fonction de β (BB) avec concentration fixe de rouge Congo (RC) pour B-8N à 55 °C.

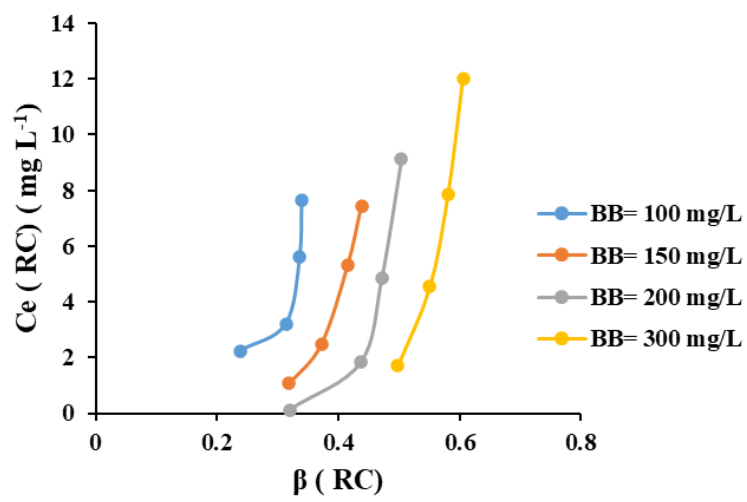


Figure IV.20: Tracé C_e (RC) en fonction de β (RC) avec concentration fixe de BB pour B-8N à 55 °C.

Les tableaux (IV.30 - IV.32) présentent les valeurs des paramètres d’interaction a_{ij} , obtenues par ajustement afin de minimiser l’écart entre les données expérimentales d’adsorption et les valeurs prédites par le modèle.

Tableau IV.30. Coefficients d’interaction entre BB et RC (a_{BB-RC} et a_{RC-BB}) déterminés selon le modèle SRS à 25 °C.

Echantillon	Conc. du rouge Congo constante		Conc. du BB constante	
	C _i rouge Congo (mg/L)	a _{BB-RC}	C _i BB (mg/L)	a _{RC-BB}
Be	100	0,895	100	0,002
	150	0,495	150	0,085
	200	2,027	200	0,4193
	300	0,176	300	0,076
B-8N	100	0, 376	100	0,530
	150	0,305	150	0,158
	200	0,073	200	0,030
	300	0,610	300	0,135

Tableau IV.31. Coefficients d'interaction entre BB et RC (a_{BB-RC} et a_{RC-BB}) déterminés selon le modèle SRS à 40 °C.

Echantillon	Conc. du rouge Congo constante		Conc. du BB constante	
	C_i rouge Congo (mg/L)	a_{BB-RC}	C_i BB (mg/L)	a_{RC-BB}
Be	100	0,825	100	0,440
	150	0,913	150	0,844
	200	1,526	200	1,206
	300	2,273	300	1,394
B-8N	100	0,218	100	0,031
	150	0,400	150	0,0130
	200	0,369	200	0,167
	300	0,369	300	1,199

Tableau IV.32. Coefficients d'interaction entre BB et RC (a_{BB-RC} et a_{RC-BB}) déterminés selon le modèle SRS à 55°C.

Echantillon	Conc. du rouge Congo constante		Conc. du BB constante	
	C_i rouge Congo (mg/L)	a_{BB-RC}	C_i BB (mg/L)	a_{RC-BB}
Be	100	1,090	100	1,452
	150	0,794	150	0,844
	200	2,281	200	0,863
	300	1,466	300	2,174
B-8N	100	0,301	100	1,092
	150	0,289	150	0,317
	200	0,548	200	0,337
	300	0,353	300	0,105

L'analyse des coefficients d'interaction a_{ij} révèle une compétition relativement faible entre le bleu Bemacid (BB) et le rouge Congo (RC) sur B-8N, quel que soit la température. En revanche, les valeurs élevées observées sur Be indiquent une forte interférence entre les deux colorants, particulièrement à haute température. B-8N présente des coefficients plus modérés et stables, témoignant d'une sélectivité accrue et d'une co-adsorption plus efficace, ce qui en fait le matériau le plus performant pour l'adsorption simultanée des deux colorants.

Les isothermes calculées selon le modèle SRS ont ensuite été tracées et comparées aux résultats expérimentaux pour B-8N à 55 °C, comme présenté dans les figures (IV.21 et IV.22).

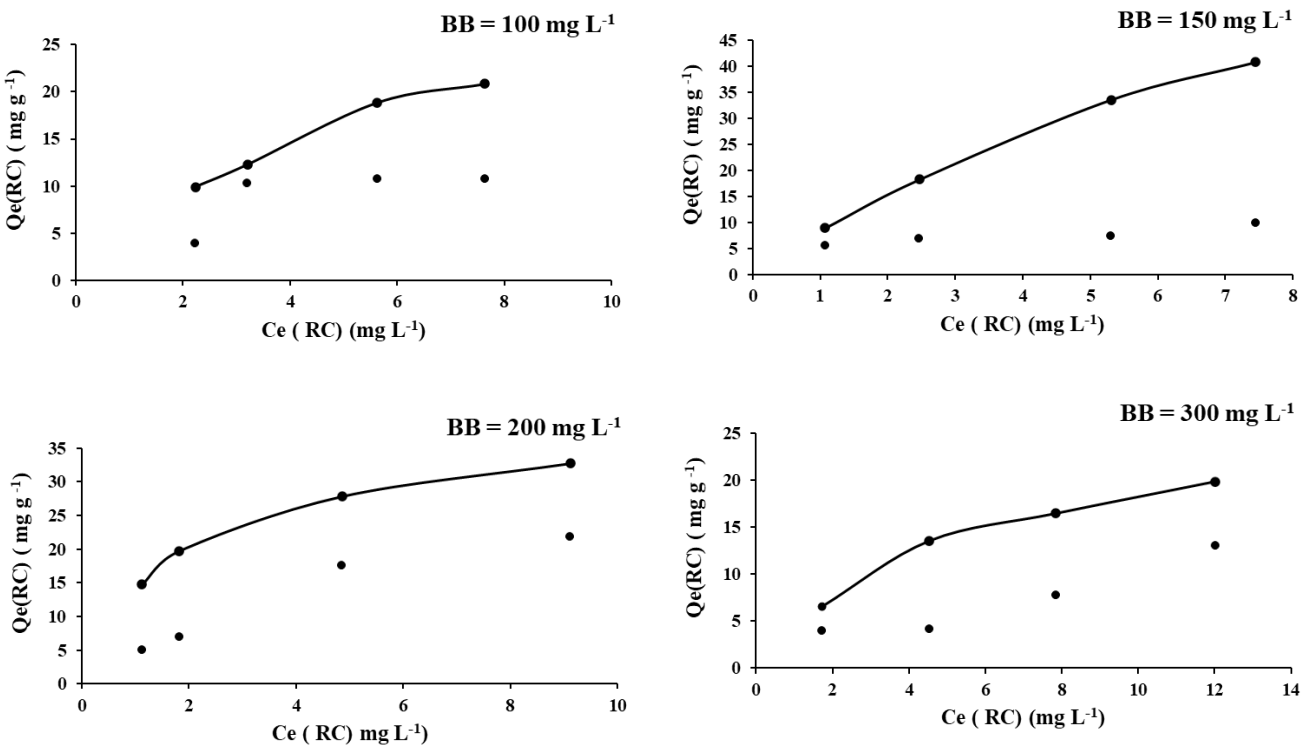


Figure IV.21: Isotherme d'adsorption du RC par B-8N à 55 °C en présence de BB : comparaison entre résultats expérimentaux (···) et valeurs calculées (—),

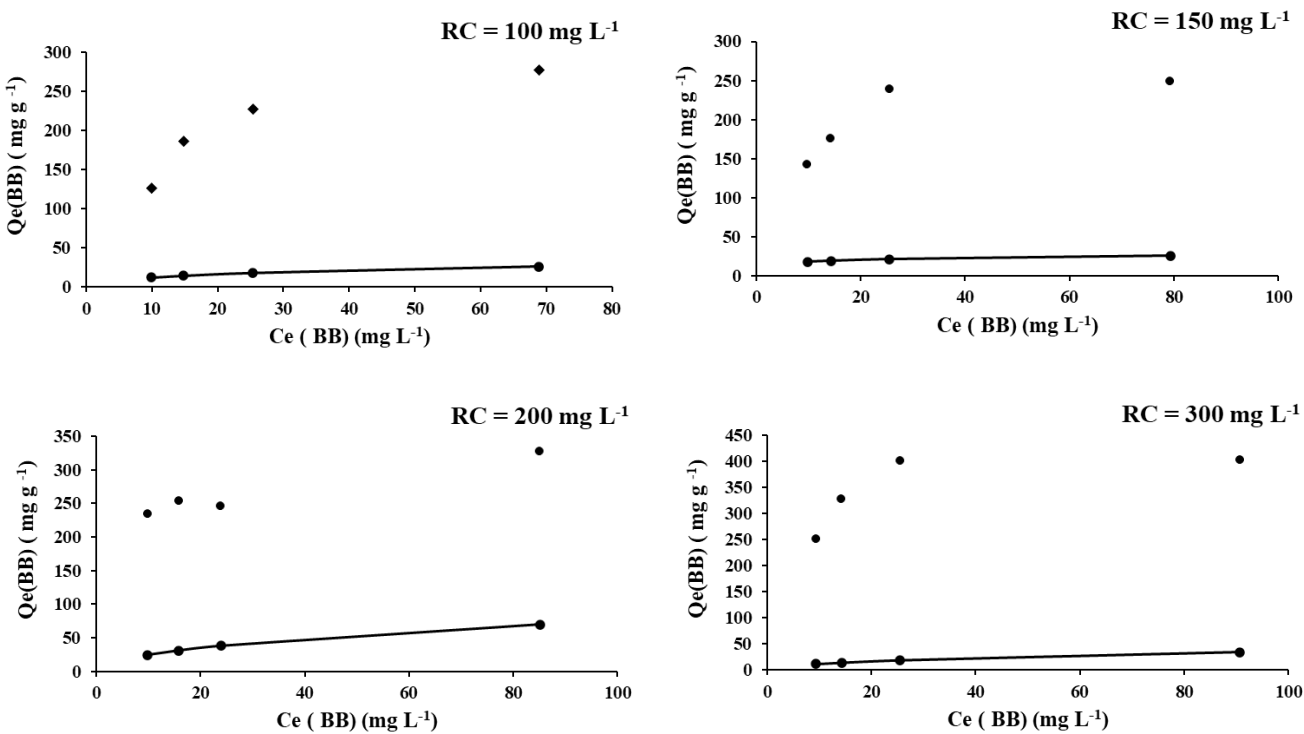


Figure IV.22: Isotherme d'adsorption du BB par B-8N à 55 °C en présence de RC : comparaison entre résultats expérimentaux (···) et valeurs calculées (—),

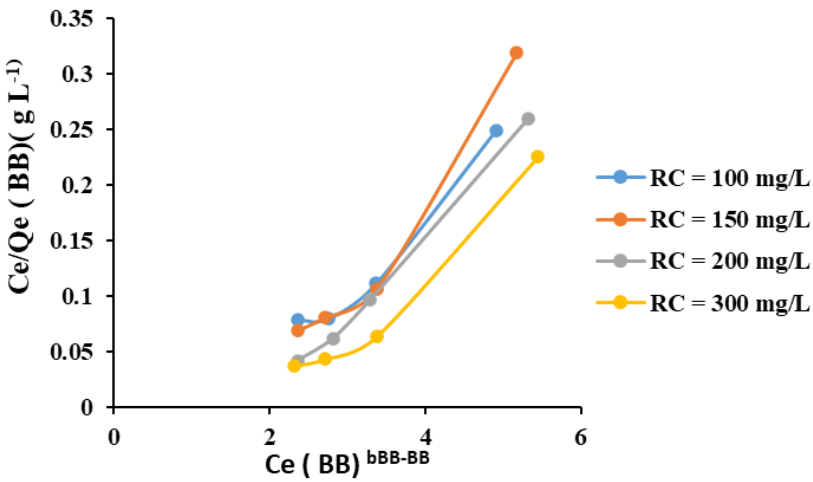
Les figures (IV.21 et IV.22) montrent que les modèles utilisés reproduisent partiellement les données expérimentales, mais présentent des écarts significatifs, en particulier à forte concentration.

Pour l’adsorption du rouge Congo en présence de bleu Bemacid, les valeurs calculées sous-estiment l’adsorption réelle à forte teneur en BB, indiquant une prise en compte insuffisante de la compétition. Cette tendance est encore plus marquée pour le bleu Bemacid en présence de rouge Congo, où le modèle prédit des valeurs nettement inférieures à celles observées expérimentalement.

Ces résultats soulignent les limites du modèle pour décrire à la fois la forte affinité du BB et la compétition dans le système binaire,

IV.7.2.4. Isotherme de Freundlich étendue (approche de Fritz et Schlunder)

L’adsorption compétitive dans les systèmes multi-solutés peut être décrite par un modèle qui généralise l’isotherme de Freundlich en intégrant des coefficients d’interaction spécifiques à chaque couple de solutés. Ce formalisme permet de mieux rendre compte des effets de compétition pour une même surface d’adsorption. Pour vérifier l’applicabilité de ce modèle, les données ont été représentées sous forme de graphiques de C_e/Q_e en fonction des concentrations pondérées par les puissances des coefficients d’interaction. Plus précisément, il s’agit de tracer $C_e(BB)/Q_e(BB)$ en fonction de $C_e(BB)^{b_{BB-BB}}$ lorsque la concentration de Rouge Congo est maintenue constante, et $C_e(RC)/Q_e(RC)$ en fonction de $C_e(RC)^{b_{RC-RC}}$ lorsque la concentration de BB est constante. Ces données sont présentées dans les figures (IV.23 et IV.24).



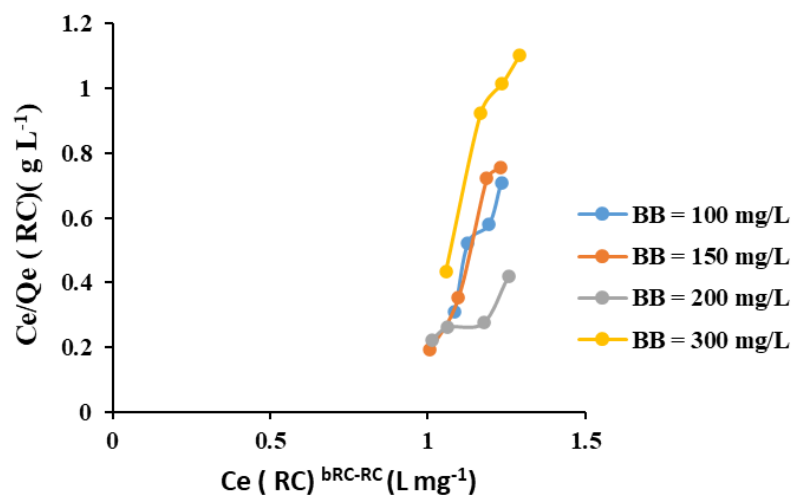


Figure IV.24: Tracé $C_e(RC)/Q_e(RC)$ en fonction de $C_e(RC)b_{RC-RC}$ avec concentration de BB fixée pour B-8N à 55 °C.

Les constantes du modèle de Freundlich étendu, compilées pour les températures de 25, 40 et 55 °C et pour les matériaux Be et B-8N, sont présentées dans les tableaux IV.33 à IV.35.

Tableau IV.33. Constantes du modèle de Freundlich étendu pour adsorption avec BB fixe en présence de RC, et avec RC fixe en présence de BB à 25 °C.

Conc. du rouge Congo constante					
Echantillon	a_{BB}	b_{BB}	b_{BB-BB}	a_{BB-RC}	b_{BB-RC}
Be	14,05	0,397	0,737	1,710	0,096
B-8N	14,55	0,238	0,646	0,554	0,1762
Conc. du BB constante					
Echantillon	a_{RC}	b_{RC}	b_{RC-RC}	a_{RC-BB}	b_{RC-BB}
Be	15,65	0,008	0,676	1,536	0,337
B-8N	14,54	1,163	0,318	0,002	0,100

Tableau IV.34. Constantes du modèle de Freundlich étendu pour adsorption avec BB fixe en présence de RC, et avec RC fixe en présence de BB à 40 °C.

Conc. Du rouge Congo constante					
Echantillon	a _{BB}	b _{BB}	b _{BB-BB}	a _{BB-RC}	b _{BB-RC}
Be	9,16	0,485	0,486	0,994	0,979
B-8N	24,23	0,031	0,948	1,793	2,800
Conc. du BB constante					
Echantillon	a _{RC}	b _{RC}	b _{RC-RC}	a _{RC-BB}	b _{RC-BB}
Be	4,62	0,290	0,108	0,001	0,0,076
B-8N	12,86	0,177	0,134	0,977	0,947

Tableau IV.35. Constantes du modèle de Freundlich étendu pour adsorption avec BB fixe en présence de RC, et avec RC fixe en présence de BB à 55 °C .

Conc. de rouge Congo constante					
Echantillon	a _{BB}	b _{BB}	b _{BB-BB}	a _{BB-RC}	b _{BB-RC}
Be	6,02	0,548	0,609	1,003	1,001
B-8N	14,33	0,160	0,376	0,845	0,824
Conc. de BB constante					
Echantillon	a _{RC}	b _{RC}	b _{RC-RC}	a _{RC-BB}	b _{RC-BB}
Be	5,16	0,359	0,125	0,048	0,702
B-8N	13,24	0,181	0,103	0,923	0,762

IV.8. CONCLUSION

Dans cette étude, la co-adsorption de deux colorants anioniques, le bleu Bemacid (BB) et le rouge Congo (RC), a été explorée sur deux types d'argiles : une argile brute de type 2:1 non modifiée (Be) et une argile modifiée chimiquement par traitement à l'HCl (B-8N). Les expériences ont été réalisées à pH 6,4, en conditions équimolaires et non équimolaires, et à différentes températures.

Les résultats ont montré une cinétique d'adsorption rapide, avec une saturation atteinte en environ quinze minutes, indépendamment de la nature de l'adsorbant ou du colorant. L'ajustement des données expérimentales aux modèles cinétiques a révélé une excellente concordance avec le modèle du pseudo-second ordre, comme l'indiquent les coefficients de

détermination R^2 proches de 1. L'analyse des mécanismes d'adsorption a mis en évidence que la diffusion intra-particulaire constitue un facteur clé, bien que la diffusion par film puisse également intervenir, notamment dans le cas des systèmes multi-étapes. Concernant l'influence de la température, le modèle d'Elovich a montré que l'adsorption des colorants est favorisée par des températures plus élevées. La modification acide de l'argile (B-8N) a amélioré les capacités d'adsorption, particulièrement à 55 °C, où les vitesses initiales d'adsorption (α) sont plus élevées et les valeurs de β plus faibles, reflétant ainsi une meilleure performance de l'adsorbant. L'analyse des isothermes a montré que l'adsorption du BB et du RC dépend de la nature de l'adsorbant, du mode d'adsorption (mono- ou binaire), de la température et des interactions entre les colorants. Sur B-8N, l'adsorption du BB en mono soluté est optimale à 55 °C, tandis que dans certains cas, le mode binaire a présenté de meilleures performances. Pour le RC, l'adsorption est plus efficace en mono soluté, la compétition entre les colorants étant plus marquée en mode binaire. B-8N a systématiquement montré de meilleures performances que Be, notamment à faible concentration de colorant.

Le profil d'adsorption du BB sur B-8N, en fonction de la température et du mode d'adsorption, suit l'ordre :

BB-mono 55 °C > BB-binaire 55 °C > BB-binaire 40 °C > BB-binaire 25 °C > BB-mono 40 °C > BB-mono 25 °C.

La compétition pour les sites d'adsorption est particulièrement marquée dans le système binaire à 55 °C, où la co-adsorption du BB domine. En mono soluté, cette compétition n'est pas observée. Pour Be, la co-adsorption suit le profil :

BB-binaire 55 °C > BB-binaire 40 °C > BB-binaire 25 °C > BB-mono 55 °C > BB-mono 40 °C > BB-mono 25 °C.

Bien que la co-adsorption soit favorable dans toutes les conditions, elle reste moins performante que sur B-8N. Les données d'équilibre ont été bien décrites par les modèles de Langmuir étendu et de Sips étendu pour les colorants RC et BB, respectivement. Dans le système binaire à 55 °C, le RC a atteint une capacité d'adsorption maximale de 247,72 mg/g. Ces observations sont corroborées par les résultats thermodynamiques, indiquant que l'adsorption des deux colorants est spontanée et endothermique, avec des entropies positives ($\Delta S > 0$), traduisant une augmentation du désordre à l'interface solide-solution. Les valeurs plus négatives de ΔG pour B-8N confirment une adsorption plus favorable par rapport à Be.

Les modèles de Langmuir étendu, Fritz-Schlunder et Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS) décrivent de manière satisfaisante les isothermes obtenues en conditions non équimolaires. Le modèle de Langmuir étendu s’est révélé particulièrement performant pour représenter le comportement global du système, tandis que le modèle SRS a permis de mieux appréhender les interactions compétitives entre les deux adsorbats. La compétition pour les sites d’adsorption apparaît plus marquée pour le BB, dont l’adsorption diminue en présence de concentrations croissantes de RC, alors que l’effet inverse reste moins prononcé, indiquant une affinité plus élevée du BB pour les sites actifs de B-8N.

REFERENCES

- [1] T. Shen, L. Wang, Q. Zhao, S. Guo, M. Gao, Single and simultaneous adsorption of basic dyes by novel organo-vermiculite: A combined experimental and theoretical study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 601 (2020): 125059. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125059>.
- [2] F. James, M. Sepúlveda, F. Charton, I. Quiñones, G. Guiochon, Determination of binary competitive equilibrium isotherms from the individual chromatographic band profiles. *Chemical Engineering Science* 54.11 (1999): 1677-1696. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(98\)00539-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(98)00539-9).
- [3] P. Monneyron, MH. Manero, JN. Foussard, Measurement and modeling of single- and multi-component adsorption equilibria of VOC on high-silica zeolites. *Environmental science & technology* 37.11 (2003): 2410-2414. <https://doi.org/10.1021/es026206c>.
- [4] S. Khan, S. Ajmal, T. Hussain, MU. Rahman, Clay-based materials for enhanced water treatment: adsorption mechanisms, challenges, and future directions." *Journal of Umm Al-Qura University for Applied Sciences* (2023): 1-16. <https://doi.org/10.1007/s43994-023-00083-0>.
- [5] E. Padilla-Ortega, R. Leyva-Ramos, JV. Flores-Cano, Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays. *Chemical Engineering Journal* 225 (2013): 535-546. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.04.011>.
- [6] CH. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." *Journal of colloid and interface science* 47.3 (1974): 755-765. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(74\)90252-5](https://doi.org/10.1016/0021-9797(74)90252-5).
- [7] A. Haseeb, MX. Fernandes, J. Samuelsson, Modelling the pH dependent retention and competitive adsorption of charged and ionizable solutes in mixed-mode and reversed-phase liquid chromatography, *Journal of Chromatography A* 1730 (2024): 465058. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2024.465058>.
- [8] N. Kaiblinger, R. Hahn, J. Beck, Y. Wang, G. Carta, Direct calculation of the equilibrium composition for multi-component Langmuir isotherms in batch adsorption, *Adsorption* 30.1 (2024): 51-56. <https://doi.org/10.1007/s10450-023-00429-4>.

- [9] H. E. Reynel-Avila, D. I. Mendoza-Castillo, A. A. Olumide, A. Bonilla-Petriciolet, A survey of multi-component sorption models for the competitive removal of heavy metal ions using bush mango and flamboyant biomasses, *Journal of Molecular Liquids*, 224, 2016, 1041-1054, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.10.061>.
- [10] A.R. Khan, T.A. Al-Bahri, A. Al-Haddad, Adsorption of phenol based organic pollutants on activated carbon from multi-component dilute aqueous solutions, *Water Res.* 31(8) (1997) 2102–2112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.08.025>.
- [11] G. McKay, B. Al Duri, Prediction of multicomponent biosorption equilibrium data using empirical correlations, *J. Chem. Eng.* 41(1) (1989) 9–23.
- [12] Edu I. Inam, Ubong J. Etim, Ememobong G. Akpabio, Saviour A. Umoren, Simultaneous adsorption of lead (II) and 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiazin-5-ium chloride from aqueous solution by activated carbon prepared from plantain peels, *Desalination and Water Treatment*, 57, March 2016, 6540-6553, <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1010236>.
- [13] J. N. Putro, S. P. Santoso a, S. Ismadji, Y-H Ju, Investigation of heavy metal adsorption in binary system by nanocrystalline cellulose – Bentonite nanocomposite: Improvement on extended Langmuir isotherm model, *Microporous and Mesoporous Materials*, 246, 2017, 166-177.
- [14] S. Ziane, F. Bessaha, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Single and binary adsorption of reactive black 5 and Congo red on modified dolomite: Performance and mechanism, *Journal of Molecular Liquids* 249 (2018) 1245–1253. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.11.130>.
- [15] M. Khelifa, S. Mellouk, GL. Lecomte-Nana, I. Batonneau-Gener, K. Marouf-Khelifa, A. Khelifa, Methodological approach to the chloramphenicol adsorption by acid-leached halloysites: Preparation, characterization, performance and mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials* 348 (2023): 112412. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112412>.
- [16] M. Zeeshan, T. Javed, C. Kumari, A. Thumma, M. Wasim, M. Babar Taj, I. Sharma, M. Nouman Haider, M. Batool, Investigating the interactions between dyes and porous/composite materials: A comprehensive study, *Sustainable Chemistry for the Environment* 9, 2025, 100217, <https://doi.org/10.1016/j.scenv.2025.100217>.
- [17] L. Pei, H. Zhu, S. Gong, W. Dong, L. Zhu, J. Wang, Comprehensive analysis of dye adsorption and supramolecular interaction between dyes and cotton fibers in non-aqueous

media/less water dyeing system, *Industrial Crops and Products*, 222, 15, 2024, 119955, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2024.119955>.

[18] M. Thamer, Abdullah A. Shaker, Meera Moydeen Abdul Hameed a, Abdullah M. Al-Enizi, Highly selective and reusable nanoadsorbent based on expansive clay-incorporated polymeric nanofibers for cationic dye adsorption in single and binary systems, *Journal of Water Process Engineering* 54, 2023, 103918, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.103918>.

[19] I. Marouani, W.H. Hassan, N.Singh, S. Singh, M. Hasan, A. Abduvokhidov, M. Karimov, A. Abilkasimov, I. Mahariq, M.A. Diab, Preparation of a novel reusable 2D-MXene with flower-like LDH composite for ultra-high adsorption of congo red and doxycycline: Stability and environmental application, *Journal of Water Process Engineering*, 76, 2025, <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2025.108288>.

[20] L. He, C. Li, H. Qin, Y. Xu, X. Wang, L. Wang, Montmorillonite/cellulose-chitosan foam for selective removal of methyl blue from wastewater based on electrostatic interaction and size matching effects, *International Journal of Biological Macromolecules*, 315, 2025, 144449, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.144449>.

[21] A. Aichour, A. Oussalah, H. Djafer Khodja, et al. Adsorption mechanism and behavior of methylene blue and Congo red dyes on modified bentonites. *Reac Kinet Mech Cat* (2025). <https://doi.org/10.1007/s11144-025-02865-5>.

[22] J.-F. Lambert, 7: Organic pollutant adsorption on clay minerals. In R. Schoonheydt, C. T. Johnston, & F. Bergaya (Eds.), in *Clay Science Serie Developments in clay science* (2018) 195–253. Amsterdam: Elsevier, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102432-4.00007-X>.

[23] H. Yang, Y. Zhang, J. Ouyang, Chapter 4. Physicochemical properties of halloysite. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F. (Eds.), *Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite*. Elsevier, 2016.

[24] B. Noroozi, GA. Sorial, Applicable models for multi-component adsorption of dyes: A review, *Journal of Environmental Sciences* 25.3 (2013): 419-429. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60194-6](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60194-6).

[25] Amrutha, G. Jeppu, CR. Girish, B. Prabhu, K. Mayer, Multi-component adsorption isotherms: Review and modeling studies, *Environmental processes* 10.2 (2023): 38. <https://doi.org/10.1007/s40710-023-00631-0>.

- [26] M. Singh, SG. Hakimabadi, PJ. Van Geel, GR. Carey, ALT. Pham, Modified competitive Langmuir model for prediction of multispecies PFAS competitive adsorption equilibria on colloidal activated carbon, Separation and Purification Technology 345 (2024): 127368.<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2024.127368>.
- [27] NM. Mahmoodi, J. Ghobadi, Extended isotherm and kinetics of binary system dye removal using carbon nanotube from wastewater, Desalination and Water Treatment 54.10 (2015): 2777-2793.<https://doi.org/10.1080/19443994.2014.903525>.
- [28] M. Gutierrez, HR. Fuentes, Modeling adsorption in multicomponent systems using a Freundlich-type isotherm, Journal of contaminant hydrology 14.3-4 (1993): 247-260.[https://doi.org/10.1016/0169-7722\(93\)90027-P](https://doi.org/10.1016/0169-7722(93)90027-P).
- [29] B. Al-Duri, G. Mckay, Prediction of binary systems for kinetics of batch adsorption using basic dyes onto activated carbon, Chemical engineering science 46.1 (1991): 193-204.[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(91\)80129-M](https://doi.org/10.1016/0009-2509(91)80129-M).

CONCLUSION GENERALE

La présente étude s'inscrit dans une démarche de valorisation d'un matériau argileux de type 2:1 par activation acide, réalisée à différentes normalités d'HCl (1N, 3N, 5N et 8N), conduisant à l'obtention de quatre matériaux modifiés (B-1N, B-3N, B-5N et B-8N), comparés à l'argile brute (Be). L'objectif principal était d'évaluer l'impact de cette modification sur les propriétés structurales et physico-chimiques de l'argile, ainsi que sur ses performances d'adsorption vis-à-vis de deux colorants anioniques, le Rouge Congo (RC) et le Bleu Bemacid (BB), en systèmes mono- et binaire.

Les analyses de caractérisation ont mis en évidence des transformations notables induites par le traitement acide. La diffraction des rayons X (DRX) révèle une désorganisation progressive de la structure cristalline, accompagnée d'une diminution de la taille des cristallites, traduisant l'obtention d'un matériau à caractère nano structuré. Pour le matériau B-8N, la taille moyenne des cristallites est estimée à environ 40 nm. L'analyse thermique (ATD/ATG) montre une bonne stabilité thermique jusqu'à 300 °C, suivie de phénomènes de déshydratation et de décarbonatation, indiquant une restructuration du réseau argileux sous l'effet de l'attaque acide.

Les observations par microscopie électronique à balayage (MEB), couplées à l'analyse EDS, révèlent une évolution morphologique marquée, caractérisée par une surface plus rugueuse et plus poreuse, ainsi que par la désagrégation des feuillets argileux. Ces transformations sont corroborées par les modifications de la composition élémentaire, notamment la diminution des cations échangeables et l'enrichissement en silicium. La spectroscopie infrarouge (FTIR) met en évidence l'apparition et le déplacement de bandes caractéristiques des groupements fonctionnels (Si-OH, Al-OH), témoignant d'une modification chimique de la surface. Les mesures du potentiel zêta confirment une augmentation de la charge négative de surface à pH élevé, favorisant les interactions électrostatiques avec les colorants anioniques. Par ailleurs, l'analyse BET révèle une amélioration significative des propriétés texturales, avec une augmentation de la surface spécifique de 15,83 m²/g pour Be à 86,75 m²/g pour B-8N, associée à une transition vers une structure mésoporeuse favorable à l'adsorption.

Les études d'adsorption en monosoluté ont permis d'identifier les conditions optimales pour chaque colorant : un pH de 5,3 pour le RC et de 6,4 pour le BB, avec des temps d'équilibre

respectifs de 120 et 100 minutes. La température optimale a été fixée à 55 °C pour les deux colorants. Les données cinétiques sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre, tandis que le modèle d'isotherme de Redlich–Peterson offre les meilleurs ajustements, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,97 et des erreurs relatives inférieures à 10 %. L'analyse thermodynamique met en évidence le caractère spontané, endothermique et entropiquement favorable du processus d'adsorption, traduisant l'implication de mécanismes multiples, incluant les interactions électrostatiques, les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes, particulièrement marquées dans le cas du RC.

Les essais de désorption montrent que la solution de NaOH constitue un éluant efficace, permettant une récupération de 86 % pour le RC et de 60 % pour le BB. Le matériau B-8N présente également une bonne stabilité sur cinq cycles successifs de régénération, confirmant son potentiel de réutilisation.

L'étude en système binaire met en évidence une compétition entre les deux colorants pour les sites actifs, phénomène qui s'intensifie à haute température. L'adsorption reste toutefois rapide, l'équilibre étant atteint en seulement 15 minutes, et les données cinétiques demeurent bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre. Dans toutes les conditions expérimentales, le matériau B-8N conserve une supériorité marquée par rapport à l'argile brute. Pour le Bleu Bemacid, l'influence combinée de la température et du mode d'adsorption est particulièrement prononcée sur B-8N, selon l'ordre suivant :

BB-mono 55 °C > BB-binaire 55 °C > BB-binaire 40 °C > BB-binaire 25 °C > BB-mono 40 °C > BB-mono 25 °C.

Sur Be, l'ordre observé diffère légèrement, mais les performances restent globalement inférieures.

Concernant le Rouge Congo, l'adsorption est globalement plus favorable en mode mono soluté, traduisant une plus grande sensibilité à la compétition en système binaire. Sur le matériau B-8N, le classement suivant est obtenu :

RC-mono 55 °C > RC-mono 40 °C > RC-mono 25 °C > RC-binaire 55 °C > RC-binaire 25 °C > RC-binaire 40 °C.

Sur l'argile brute Be, l'ordre d'adsorption du RC est le suivant :

RC-mono 55 °C > RC-mono 40 °C > RC-binaire 55 °C > RC-mono 25 °C > RC-binaire 40 °C > RC-binaire 25 °C.

Ces résultats confirment que l'activation acide améliore non seulement les capacités d'adsorption, mais également la résistance du matériau B-8N aux effets de compétition en système binaire, en particulier pour le Rouge Congo. Le mécanisme d'adsorption en système binaire demeure spontané, endothermique et associé à une variation d'entropie positive.

Les données d'équilibre en système binaire sont correctement décrites par les modèles de Langmuir étendu et de Sips étendu pour le RC et le BB, respectivement. En conditions non équimolaires, les modèles de Langmuir étendu, de Fritz–Schlunder et de Sheindorf–Rebhun–Sheintuch (SRS) offrent une description plus précise des équilibres d'adsorption, le modèle SRS permettant en outre une meilleure compréhension des effets compétitifs entre les solutés.

Dans l'ensemble, les résultats obtenus confirment l'effet structurant du traitement acide appliqué à l'argile de type 2:1, en particulier à forte normalité. Le matériau B-8N, issu de l'activation à 8 N, présente des propriétés texturales, morphologiques et de surface nettement améliorée, lui conférant un excellent potentiel en tant qu'adsorbant. Ses performances élevées en systèmes mono- et binaire, combinées à sa stabilité thermique et à sa bonne régénérabilité, soulignent son intérêt pour le traitement d'effluents organiques complexes. Cette étude met ainsi en évidence la pertinence des stratégies de modification chimique ciblées pour optimiser l'utilisation des matériaux argileux à des fins environnementales.

PERSPECTIVES

Les résultats obtenus dans cette étude ouvrent plusieurs axes de recherche prometteurs pour des travaux futurs. Dans un premier temps, l'extension du système à des mélanges multicomposants (plus de deux polluants) constitue une perspective importante afin de mieux se rapprocher des conditions réelles des effluents industriels et d'évaluer les effets de compétition entre espèces adsorbées.

Par ailleurs, le développement de modèles prédictifs avancés, tels que les réseaux de neurones artificiels (ANN), les approches de machine learning ou encore la dynamique moléculaire, permettrait d'améliorer la compréhension des mécanismes d'adsorption et de prédire le comportement du système dans différentes conditions opératoires. Une autre perspective concerne la modélisation avancée du procédé à l'aide d'outils numériques tels que Python, COMSOL Multiphysics ou Aspen Adsorption, afin de simuler plus finement les phénomènes de transfert de matière et d'optimiser les performances du système.

Enfin, l'étude de l'adsorption en régime dynamique en colonne continue représente une étape essentielle en vue d'un passage à l'échelle pilote et d'une éventuelle application industrielle du procédé.

=====



Sustainable remediation of an anionic dye in aqueous solutions using modified aluminosilicate as a highly efficient and reusable adsorbent

Hadjer Bousemat¹ · Samira Ziane-Hezil¹ · Fatiha Bessaha¹

Received: 3 November 2024 / Accepted: 3 January 2025
© Akadémiai Kiadó Zrt 2025

Abstract

This study aims to remove an anionic dye, namely Bemacid Blue (BB), from an aqueous solution using an aluminosilicate adsorbent. The adsorbent was characterized using XRD, SEM, Zeta potential, and BET analysis. The results show that BET analysis resulted in a significant increase in specific surface area (from 15.84 to 101.6 m² g⁻¹). Following the isoelectric point determination, zeta potential analysis revealed electrostatic interactions. The experimental results show that optimal adsorption occurs at a pH of 6.1 after 120 min of contact at 55 °C, with an adsorption capacity of 202.75 mg g⁻¹, allowing for the treatment of solutions containing up to 800 mg L⁻¹ of pollutant. The pseudo-second order and Elovich models had the highest correlation coefficients ($R^2 > 0.999$), indicating complex adsorption mechanisms. Adsorption isotherms fit the Langmuir–Freundlich model of heterogeneous adsorption. The scanning electron microscopy (SEM) analysis confirmed good adsorption, with pores filled after adsorption. The use of energy dispersive spectroscopy (EDX) revealed that adsorption mechanisms included hydrogen bonding, ion exchange, and hydrophobic and electrostatic interactions. Finally, material regeneration tests resulted in 60% desorption after five successful cycles. This study demonstrates the effectiveness and stability of this aluminosilicate in adsorption and regeneration processes, paving the way for potential applications in the treatment of highly polluted industrial effluents containing anionic toxic contaminants.

Keywords Aluminosilicate · Removal · Bemacid Blue · Isotherms · Kinetic · Textile

✉ Fatiha Bessaha
fatiha_bessaha@yahoo.fr

¹ Laboratory of Structure, Elaboration, and Applications of Molecular Materials (S.E.A.2M.), Faculty of Science and Technology, Department of Process Engineering, University of Mostaganem, Mostaganem, Algeria



OPEN

Experimental and modeling studies for the simultaneous removal anionic dyes in single and binary systems using activated clay

Hadjer Bousemat¹, Samira Ziane-Hezil¹, Saadiya Benatmane^{2,3}, Fatiha Bessaha^{1✉}, Gania Bessaha¹, Ali Çoruh⁴, Mika Sillanpää^{5,6} & Moonis Ali Khan^{7✉}

The treatment of dyes and pigments represents a significant environmental challenge worldwide. This study investigates the adsorption of Bemacid Blue (BB) and Congo Red (CR) using hydrochloric acid-activated bentonite clay treated at an 8 N concentration (B-8 N), in both single and binary dye systems. The adsorbent material was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). The processes of adsorption, desorption, and regeneration were examined. In binary systems at 55 °C, the adsorption capacity for CR (247.72 mg g⁻¹) exceeded that for BB (152 mg g⁻¹). The pseudo-second-order kinetic model, the Extended Sips and Extended Langmuir isotherms most accurately characterized the adsorption behavior of dyes in the binary system. Desorption with NaOH resulted in the release of 83.82% of CR and 55.23% of BB. The adsorbent maintained high performance over three successive regeneration cycles. Thermodynamic analysis confirmed that the binary adsorption process is spontaneous. The proposed adsorption mechanism suggests that electrostatic attraction and hydrogen bonding are the main interactions between the two dyes and the modified bentonite surface. This study underscores the potential of activated clay as a sustainable and highly efficient adsorbent for the removal of anionic dyes from industrial wastewater.

Keywords Binary system, Modified clay, Dyes, Extended sips, Extended langmuir

Many industrial and domestic pollutants do not meet water quality standards, posing a significant ecological challenge worldwide¹. Among the primary contaminants affecting global sustainability are pesticides, heavy metals, pharmaceuticals, and synthetic dyes that enter aquatic systems². The aromatic structure of organic dyes contributes to their chemical stability, rendering them resistant to biological degradation³. Exposure to anionic dyes in water can result in serious health effects in humans, including nausea, vomiting, skin irritation, genetic mutations, and damage to the liver and kidneys⁴.

Reactive dyes such as Bemacid Blue (BB) and Congo Red (CR) are particularly hazardous due to their potential to cause respiratory issues through the inhalation of airborne dye particles. In certain individuals, repeated exposure may lead to respiratory sensitization, a condition characterized by an exaggerated immune response upon subsequent exposure^{5,6}. Some reactive, and disperse dyes are also known skin sensitizers. Textile manufacturing further exacerbates the issue, with approximately 0.08 to 0.15 m³ of water required to produce one kilogram of fabric. Daily processing of 12 to 20 tons of textiles may result in the discharge of 1000 to 3000 m³ of wastewater^{7,8}. These effluents pose significant environmental and public health risks, as they often contain persistent and toxic substances, including carcinogenic and non-biodegradable dyes⁹.

¹Laboratory of Structure, Elaboration and Applications of Molecular Materials (S.E.A.2M.), University of Abdelhamid Ibn Badis, Mostaganem, Algeria. ²Faculty of Sciences and Technology, Department of Science and Technology, BP227 Abdelhamid Ibn Badis University, Mostaganem 27000, Algeria. ³Laboratory of Modelling and Simulation of Materials Science, Djillali Liabès University of Sidi Bel-Abbes, Sidi Bel-Abbes 22000, Algeria. ⁴Department of Physics, Sakarya University, 54147-Kampus, Sakarya, Turkey. ⁵Zhejiang Rongsheng Environmental Protection Paper Co. LTD, Pinghu Economic Development Zone, NO.588 East Zhennan Road, 314213 Jiaxing, Zhejiang, P.R. China. ⁶Faculty of Sciences, Department of Chemistry, Biochemistry and Environmental Protection, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad 21000, Republic of Serbia. ⁷Department of Chemistry, College of Science, P.O. Box 2455, Riyadh 11451, Saudi Arabia. ✉email: fatiha_bessaha@yahoo.fr; mokhan@ksu.edu.sa