



Department of Process Engineering  
Ref :...../U.M/F.S.T/2025

قسم هندسة الطرائق  
رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

## MEMOIRE DE FIND'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés de l'environnement

### Thème

Etude d'adsorption de deux colorants cationique « Bleu de Méthylène et Rhodamine B » par un matériau argileux

Présenté par :

SLAMANI FERYEL

Soutenu le 25/06/ 2025 devant le jury composé de :

Président :	BENYEKKOU Nabila	MCB	Université de Mostaganem
Examineur :	SALAA Fahima	MCB	Université de Mostaganem
Encadreur :	LARBI Nour El Houda	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2024/2025

## **REMERCIEMENTS**

*Du fond du cœur, je tiens tout d'abord à exprimer ma gratitude infinie à **Dieu**, source de lumière et de force, dont la présence bienveillante a guidé chacun de mes pas et illuminé les moments d'incertitude. Sans Sa grâce, ce chemin n'aurait pu être accompli.*

*Ma reconnaissance la plus tendre et la plus admirative va à ma **directrice de mémoire, LARBI Nour El Houda**. Ma guide et inspiratrice, Merci du fond du cœur pour votre précieuse lumière. Votre patience, cette douce forteresse, et vos conseils ciselés ont transformé l'incertitude en passion. Votre soutien fut plus qu'un accompagnement : un souffle vital pour mon esprit. Cette aventure porte à jamais l'empreinte de votre bienveillance.*

*Je tiens à chaleureusement remercier **madame la présidente du jury, BENEYKKOU Nabila**, ainsi que **les membres du jury, SALAA Fahima**, pour l'honneur que vous m'avez fait en acceptant d'évaluer mon travail. Votre bienveillance, vos remarques constructives et votre écoute attentive auront le plus grand intérêt de ma part et vos conseils seront suivis.*

## ***Dédicaces***

*Je dédie ce modeste travail à :*

### ***'Mes Parents'***

*Vous êtes la raison pour laquelle je donne le meilleur de moi-même chaque jour.*

*Grace a vous je suis la personne que je suis aujourd'hui, je me considère infiniment chanceuse de vous avoir à mes cotes.*

*Alhamdoulilah, ce travail vous est dédié, du fond du cœur, et je souhaite qu'il ne soit que le début d'une série de réussite qui vous rendront fiers.*

### ***'Omrane'***

*Il n'est pas facile de mettre en mots toute la gratitude que je ressens envers toi. Ton soutien constant, ta patience infinie et ta présence rassurante ont été essentiels tout au long de ce travail.*

*Tu as su être là, sans jamais compter ton temps, avec bienveillance, écoute et encouragement.*

*Je suis profondément reconnaissante de t'avoir comme frère. Plus qu'un appui, tu es une force tranquille, un repère, une chance précieuse dans ma vie.*

*Ce mémoire est aussi un peu le tien.*

### ***'Kader'***

*Merci d'avoir toujours été là, à chaque étape, avec des mots d'encouragement et une foi inébranlable en moi.*

*Tu as su, me rappeler que j'étais capable de surmonter chaque obstacle et d'atteindre mes objectifs.*

*Ta présence m'a portée dans les moments de doute.*

*Ce mémoire est aussi le reflet de ton soutien.*

### ***'Amina'***

*Ma perle rare, mon rayon de lumière au quotidien.*

*Tu es toujours là, dans les éclats de rire comme dans les silences plus lourds, avec ton amour, ta présence et ton soutien indéfectible.*

*Merci de m'avoir accompagnée, sans jamais faillir, dans cette aventure et bien au-delà.*

*Ce mémoire te revient autant qu'à moi*

### ***'Mes Amies'***

*Merci pour votre présence, vos mots doux, vos rires partagés et votre soutien constant.*

*Dans les moments de doute comme dans les éclats de joie, vous avez été là.*

*Je suis reconnaissante de vous avoir dans ma vie.*

*Et enfin un précieux dédicace pour notre petite*

### ***'MASHA'***

## Table des matières

INTRODUCTION.....	3
CHAPITRE I.....	2
GENERALITES.....	2
I.1. ADSORPTION.....	3
I.1.1 Description du mécanisme d'adsorption.....	3
I.1.2 Types d'adsorption.....	4
I.1.2.1. Adsorption physique.....	4
I.1.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption : .....	5
I.1.3. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption.....	6
I.1.4. Isothermes d'adsorption.....	6
I.1.4.1. Adsorption à partir d'une solution.....	7
I.1.4.2. Le déroulement théorique d'une isotherme d'adsorption .....	8
.....	8
I.1.4.3. L'isotherme d'adsorption : reflet du comportement d'un solide vis-à-vis d'un adsorbat .....	9
I.1.4.4. Modèles des isothermes .....	10
I.1.4.4.1. ISOTHERME DE LANGMUIR.....	10
I.1.4.4.2. ISOTHERME DE FREUNDLICH.....	11
I.1.5. Cinétique d'adsorption.....	12
I.1.5.1. Modèle pseudo-ordre 1 .....	12
I.1.5.2. Modèle pseudo-ordre 2 .....	13
I.1.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire.....	13
I.2. MATERIAUX ET ADSORBANTS.....	14
I.2.1. Les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux.....	14
I.2.2. Les Argiles.....	14
I.2.2.1. STRUCTURE DES ARGILES.....	15
I.2.2.2. Classification schématique des minéraux argileux.....	16
► Description des grandes catégories : .....	16
I.2.2.2.1. Minéraux de type TO :.....	16
I.2.2.2.2. Minéraux de type TOT : .....	17
I.2.2.2.3. Minéraux type TOTO : .....	17
I.2.2.2.4. Bentonite : .....	18

I.3. COLORANTS.....	19
I.3.1. Définition .....	19
I.3.2. Types des colorants.....	20
I.3.3. Utilisation et application des colorants .....	21
I.3.4. Toxicité des colorants .....	21
Chapitre II.....	23
RESULTATS & ANALYSES .....	23
► Etude expérimentale .....	24
II.1 MATERIAUX UTILISES .....	24
II.1.1 Adsorbats utilisés.....	24
II.1.1.1 Bleu de Méthylène (BM) .....	24
II.1.1.2 Rhodamine B (RHB) : .....	24
II.1.2 Elimination des colorants .....	25
II.1.2.1 Conditions opératoires .....	25
II.1.3 BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE.....	26
II.2. CINETIQUE D'ADSORPTION .....	28
II.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	30
II.2.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	32
II.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....	34
II.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	37
II.3.1 Modélisations.....	38
II.3.1.1. Isotherme de Langmuir.....	39
Conclusion.....	44

## Liste des figures :

<b>Figure I.1 :</b> Quelques Termes De Base Utilises Dans La Technologie De L'adsorption. -----	4
<b>Figure I.2 :</b> schéma de l'adsorption physique.-----	4
<b>Figure I.3 :</b> Représentation De L'adsorption chimique.-----	5
<b>Figure I.4 :</b> les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après gilles et al.-----	7
<b>Figure I.5 :</b> les différentes régions d'une isotherme d'adsorption. -----	8
<b>Figure I.6 :</b> Classification Généralement Admise Des Isothermes d'adsorption/Désorption.--	9
<b>Figure I.7 :</b> Schéma de la structure générale d'une argile. -----	15
<b>Figure I.8 :</b> Minéral argileux de type 1:1 -----	16
<b>Figure I.9 :</b> Minéral argileux de type 2 :1 -----	17
<b>Figure I.10 :</b> Minéraux argileux type 2 :1 :1. -----	18
<b>Figure I.11 :</b> Structure De l'argile Bentonite.-----	18
<b>Figure II.1 :</b> Structure moléculaire de bleu de méthylène.-----	24
<b>Figure II.2:</b> Structure moléculaire de la Rhodamine B. -----	25
<b>Figure II.3:</b> Evolution du spectre d'absorption de BM et RHB en fonction de la longueur d'onde à pH4. -----	26
<b>Figure II.4 :</b> la courbe d'étalonnage de BM a 600 nm.-----	27
<b>Figure II.5:</b> la courbe d'étalonnage de RHB a 556 nm.-----	27
<b>Figure II.7:</b> Evolution de la quantité adsorbée de BM, en fonction du temps et la température. -----	29
<b>Figure II.8:</b> Evolution de la quantité adsorbée de RHB, en fonction du temps et la température. -----	29
<b>Figure II.9:</b> Cinétique de BM selon le modèle pseudo-premier ordre.-----	30
<b>Figure II.10:</b> Cinétique de RHB selon le modèle pseudo-premier ordre.-----	30
<b>Figure II.11:</b> BM selon le modèle de pseudo-seconde ordre.-----	32
<b>Figure II.12:</b> RHB selon le modèle pseudo-seconde ordre. -----	32
<b>Figure II.13:</b> BM selon le modèle de diffusion intra-particulaire. -----	35
<b>Figure II.14 :</b> RHB selon le modèle de diffusion intra-particulaire.-----	35
<b>Figure II.15:</b> Isothermes d'adsorption de BM par le matériau argileux.-----	38
<b>Figure II.16:</b> Isothermes d'adsorption de RHB par le matériau argileux. -----	38
<b>Figure II.17:</b> Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Bleu de méthylène. 39	
<b>Figure II.18:</b> Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B. ---	39
<b>Figure II.19:</b> Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Bleu de méthylène. -----	41
<b>Figure II.20 :</b> Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Rhodamine B.----	42

## Liste des tableaux

<b>Tableau I. 1</b> : Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ...	5
<b>Tableau I. 2</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes [29].....	20
<b>Tableau II. 1</b> : Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-premier ordre .....	31
<b>Tableau II. 2</b> : Paramètres cinétiques de RHB selon le modèle de pseudo-premier ordre. ....	31
<b>Tableau II. 3</b> : Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-second ordre.....	33
<b>Tableau II. 4</b> : Paramètres cinétiques de RHB selon le modèle de pseudo-second ordre.....	33
<b>Tableau II. 5</b> : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (BM).....	36
<b>Tableau II. 6</b> : Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (RHB).....	36
<b>Tableau II. 7</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au Bleu de méthylène .....	40
<b>Tableau II. 8</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs à la Rhodamine B .....	40
<b>Tableau II. 9</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au BM .....	42
<b>Tableau II. 10</b> : Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au RHB.....	42

## Liste des équations

<i>(EqI.1)</i> .....	10
<i>(EqI.2)</i> .....	11
<i>(EqI.3)</i> .....	11
<i>(EqI.4)</i> .....	12
<i>(EqI.5)</i> .....	12
<i>(EqI.6)</i> .....	13
<i>(EqI.7)</i> .....	13
<i>(EqI.8)</i> .....	13
<i>(EqI.9)</i> .....	13
<i>(EqII.1)</i> .....	26

## *Résumé*

Ce mémoire étudie l'efficacité d'un matériau argileux comme **adsorbant** pour l'élimination de deux **colorants cationiques** (le Bleu de Méthylène et la Rhodamine B) en solution aqueuse. Le phénomène d'**adsorption**, qui consiste à fixer des **adsorbats** à la surface d'un solide, est analysé à travers plusieurs paramètres : la **cinétique**, les **modèles d'isothermes** (Langmuir et Freundlich), et les conditions opératoires (pH, température, concentration). Les résultats montrent que l'adsorption suit une cinétique de pseudo-second ordre et que le modèle de Freundlich s'ajuste mieux aux données expérimentales, indiquant une surface hétérogène et une adsorption favorable. L'argile utilisée s'avère donc un **adsorbant** efficace, écologique et peu coûteux pour traiter les eaux polluées par des **colorants** synthétiques.

**MOTS CLÉS** : Adsorption, Matériau argileux, Colorants, Bleu de Méthylène, Rhodamine B, Isotherme d'adsorption, cinétique d'adsorption.

## *Summary*

This study investigates the effectiveness of a clay-based **adsorbent** in removing two cationic **dyes** (Methylene Blue and Rhodamine B) from aqueous solutions. The **adsorption** process, involving the fixation of **adsorbates** on the surface of a solid, is examined through kinetic studies and **adsorption isotherm** models (Langmuir and Freundlich). Experimental analysis reveals that the adsorption follows pseudo-second-order **kinetics**, and the Freundlich model fits the data best, suggesting a heterogeneous surface and favorable adsorption. The results confirm that the clay material used is an efficient, eco-friendly, and low-cost **adsorbent** for removing synthetic **dyes** from contaminated water.

**KEYWORDS**: Adsorption, Clay material, Dyes, Methylene Blue, Rhodamine B, Adsorption isotherm, Adsorption kinetics.

## ملخص

تبحث هذه الرسالة في فعالية مادة طينية كمادة ماصة لإزالة صبغتين كاتيونيتين (أزرق الميثيلين ورودامين ب) من محلول مائي. يتم تحليل ظاهرة الامتزاز، التي تتكون من التصاق المواد الممتزة بسطح مادة صلبة، باستخدام عدة معايير: الحركية، ونماذج تساوي درجة الحرارة (لانغموير وفرويندليش)، وظروف التشغيل (الرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة، والتركيز). تُظهر النتائج أن الامتزاز يتبع حركية شبه ثنائية، وأن نموذج فرويندليش يناسب البيانات التجريبية بشكل أفضل، مما يشير إلى سطح غير متجانس وامتصاص مناسب. وبالتالي، يُثبت الطين المستخدم أنه مادة ماصة فعالة وصديقة للبيئة وغير مكلفة لمعالجة المياه الملوثة بالأصبغ الاصطناعية.

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، مادة طينية، أصباغ، أزرق الميثيلين، رودامين ب، تساوي درجة حرارة الامتزاز، حركية الامتزاز.

# ***INTRODUCTION***

La pollution des eaux et des sols par des substances chimiques qu'elle soit accidentelle ou intentionnelle liée aux rejets industriels (hydrocarbures, phénols, colorants) ou agricoles (pesticides, engrais), représente une menace environnementale majeure, suscitant une préoccupation mondiale croissante.

L'eau, ressource vitale pour l'humanité, doit non seulement être disponible en quantité suffisante, mais aussi présenter une qualité irréprochable pour assurer la santé publique et la durabilité des écosystèmes. Or, les produits chimiques, même à l'état de traces, sont souvent toxiques et cancérigènes, nécessitant une élimination rigoureuse.

De nombreuses méthodes et techniques de dépollution de l'eau sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, nous citons les procédés de précipitation chimique, l'oxydation avancée, la floculation, l'échange d'ion, l'électrolyse, les procédés membranaires ...etc. Si ces traitements conventionnels montrent une certaine efficacité contre ces micropolluants, leur coût élevé limite leur utilisation à grande échelle. En revanche, l'adsorption émerge comme une solution prometteuse, exploitant des interactions solide-liquide pour éliminer les composés organiques. Les recherches actuelles ciblent des matériaux naturels et économiques : déchets agricoles (sciures de bois), charbons actifs, alumine activée, résines macromoléculaires, et surtout les argiles, combinant performance, abondance et faible coût. C'est dans ce cadre-là que s'inscrit notre travail.

Le matériau utilisé comme adsorbant dans notre démarche expérimental est un matériau argileux, il a été employé sur l'adsorption de deux colorants appartenant à la même famille, des colorants xanthines, la Rhodamine B (RHB), le Bleu de méthylène (BM). Deux colorants très utilisés comme molécules modèles pour tester l'efficacité des différents procédés d'élimination de composés organiques en solution aqueuses.

Ce travail a été divisé en trois parties :

- . Une partie bibliographique qui présente des généralités sur l'adsorption.
- . Matériaux et colorants utilisés.
- . Résultats et discussion.

# ***CHAPITRE I***

**GENERALITES**

## I.1. ADSORPTION

Adsorption est un phénomène chimique où les molécules d'un gaz ou d'un liquide se fixent à la surface d'un solide. Ce n'est pas un simple mélange mais un processus où une substance appelée adsorbant attire et retient des molécules appelées adsorbats sur sa surface.

Quand une substance envahit un solide et que ses molécules sont capturées à la surface du solide, il s'agit du mécanisme d'adsorption. Cela se passe généralement grâce aux forces de Van der Waals ou par des liaisons chimiques, selon le type d'adsorption.

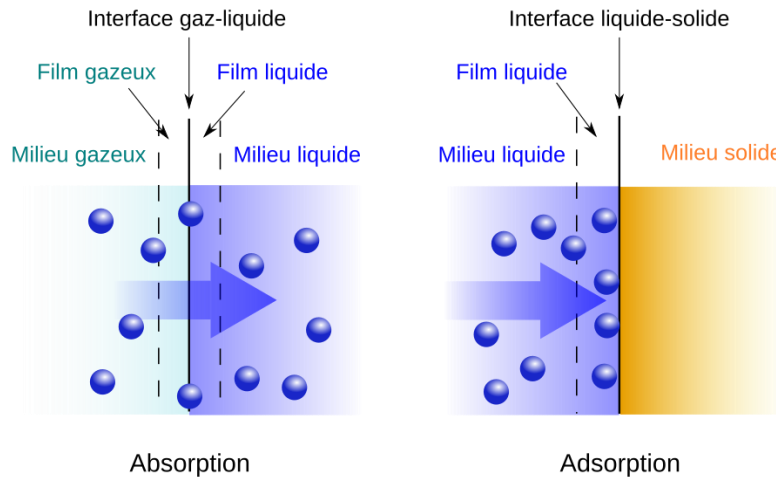
Forces de Van der Waals : Ces forces sont responsables de l'adsorption physique (physisorption), un processus généralement réversible et exothermique.

Liaisons chimiques : Dans l'adsorption chimique (chemisorption), l'adsorbant et l'adsorbat forment une liaison chimique, souvent irréversible [1].

### I.1.1 Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide. Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile [1].



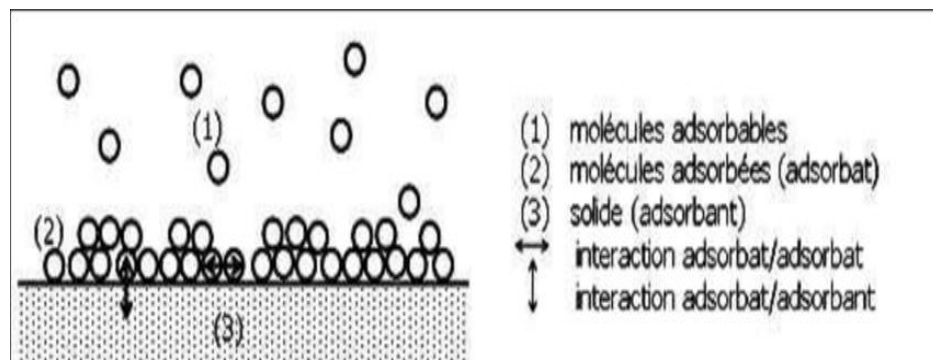
**Figure I.1 :** Quelques Termes De Base Utilises Dans La Technologie De L'adsorption.

## I.1.2 Types d'adsorption

Deux types d'adsorption peuvent se produire selon la façon positionnement des molécules de fluide à la surface du support : \* Adsorption physique. \* Adsorption chimique.

### I.1.2.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (Physisorption) elle est non spécifique (elle est générale). Elle est similaire au processus de condensation, phénomène réversible. Les forces attirant les molécules fluides à la surface du solide sont relativement faibles et la chaleur libérée durant le processus d'adsorption (exothermique) est de 0,5 à 5 Kcal/mol. L'équilibre entre la surface du solide et les molécules de gaz est atteint rapidement. Dans ce type d'adsorption, la durée d'accumulation de la substance adsorbée est courte et la surface de l'adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé (Interactions par Forces de van der Waals) [2].

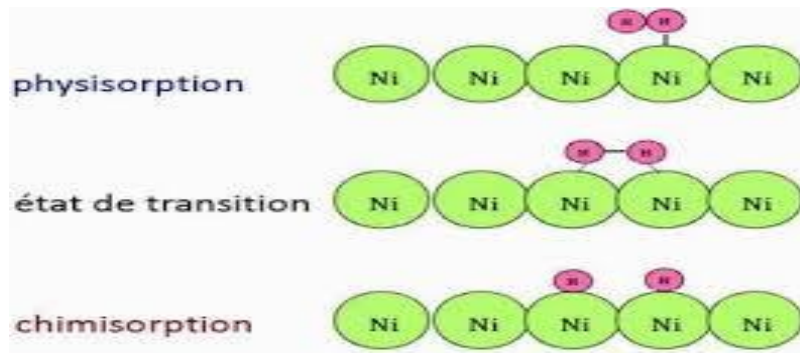


**Figure I.2 :** schéma de l'adsorption physique.

**I.1.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption :**

L'adsorption chimique est une interaction chimique qui est due à la formation de forte liaisons chimiques, entre l'adsorbat et l'adsorbant. Par rapport à l'adsorption physique, selon Langmuir, les molécules adsorbées sont retenues à la surface par le même type de forces que celles ayant lieu entre les atomes dans les molécules. A cause de la chaleur d'adsorption élevée, l'énergie possédée par les molécules chimisorbées est différentes de celles des molécules isolées.

Chimisorption : Formation de nouvelles liaisons chimiques (il y a réaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat) le processus est alors beaucoup moins réversible.



**Figure I.3 :** Représentation De L'adsorption chimique.

**Tableau I. 1 :** Principales Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
<i>Energie d'adsorption</i>	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
<i>Température de processus</i>	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
<i>Nature de liaison</i>	Physique (Van der Waals)	Chimique
<i>Désorption</i>	Plus ou moins parfaite	Difficile
<i>Energie d'activation</i>	Non appréciable	Peut être mise en jeu
<i>Cinétique</i>	Très rapide	Lente
<i>Etat de surface</i>	Formation de multicouches	Conduit tout ou plus à Une monocouche

## I.1.3. Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption

Les facteurs influençant le phénomène d'adsorption sont nombreux et peuvent inclure :

1. Nature de l'adsorbant et de l'adsorbat : Les propriétés chimiques et physiques de l'adsorbant (telles que sa surface spécifique, sa polarité, sa charge électrique) et de l'adsorbat (comme sa taille, sa polarité, sa solubilité) déterminent leur affinité et leur capacité d'adsorption.

2. Température : En général, l'adsorption physique augmente avec la baisse de la température, tandis que l'adsorption chimique peut être influencée de manière plus complexe par les changements de température.

3. Pression : Pour l'adsorption gazeuse, une augmentation de la pression peut généralement augmenter la quantité d'adsorption, en particulier pour l'adsorption physique

4. pH : Le pH de la solution peut affecter la charge de surface de l'adsorbant et l'ionisation de l'adsorbat, influençant ainsi l'efficacité de l'adsorption.

5. Concentration initiale de l'adsorbat : En règle générale, une augmentation de la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution entraîne une augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à un certain point, après quoi une saturation peut être atteinte.

6. Temps de contact : Le temps pendant lequel l'adsorbant est en contact avec la solution d'adsorbat peut influencer la quantité d'adsorption atteinte, en particulier pour l'adsorption cinétique.

7. Taille des particules d'adsorbant : Une taille de particule plus petite peut augmenter la surface spécifique de l'adsorbant, augmentant ainsi la capacité d'adsorption.

8. Présence d'autres espèces dans la solution : La compétition entre les différents composants de la solution pour les sites d'adsorption peut influencer l'efficacité de l'adsorption [3].

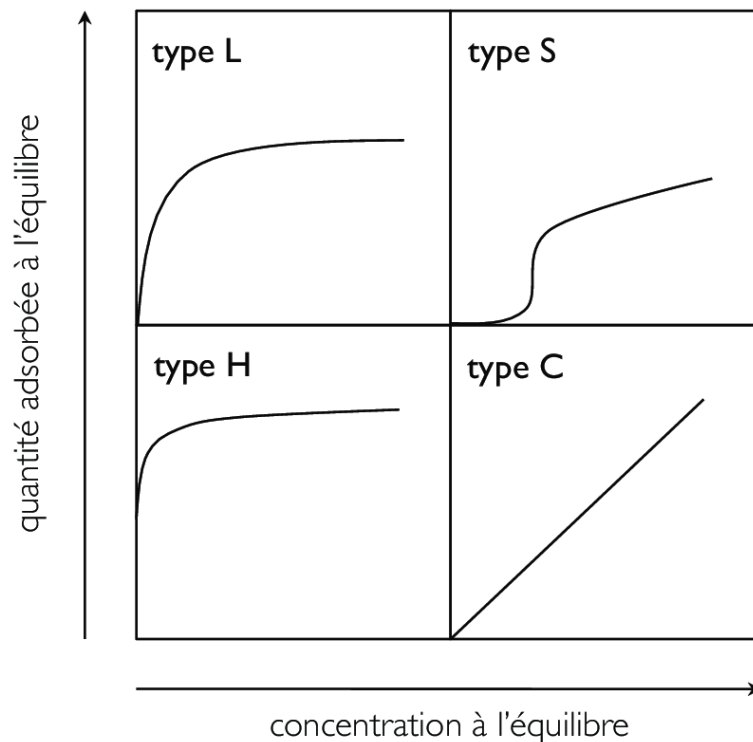
## I.1.4. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption constitue le principe de base de la science d'adsorption. Il fait apparaître la relation d'équilibre entre la quantité de substance adsorbée et la pression ou la concentration dans la phase fluide à température constante (typiquement à la température critique de la substance adsorbée ou proche de celle-ci).

L'exploitation des courbes d'isotherme d'adsorption permet de dégager des renseignements bien particuliers concernant le mécanisme d'adsorption rattaché aux interactions entre adsorbat-adsorbant afin de mesurer rigoureusement les performances des adsorbants industriels destinés à la séparation, à la purification...etc [4].

#### I.1.4.1. Adsorption à partir d'une solution

L'adsorption apparente d'un soluté à l'interface liquide/solide au moment où il est amené au contact de l'adsorbant est estimée par la mesure de la baisse de sa concentration dans la phase liquide. Le tracé de l'adsorption apparente du soluté en fonction de la concentration à l'équilibre c'est bien l'isotherme d'adsorption à partir de la solution. Selon Giles et al (Giles et al., 1974b), les isothermes d'adsorption établies pour des solutions à faible concentration ainsi que ses sous-groupes pour des hautes concentrations, sont classées dans le tableau et la figure :



**Figure I.4** : les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après gilles et al.

Type d'isotherme	Explication
<b>Type S (Sigmoide)</b>	La courbe présente un aspect convexe puis concave par rapport à l'axe de concentration (similaire aux types III ou V de l'IUPAC). Le mouvement ascendant sur la première partie de l'isotherme d'adsorption est justifié par le mécanisme d'adsorption "coopératif" entraîné par un équilibre entre les interactions adsorbat-adsorbant et adsorbat-adsorbat.[43]
<b>Type L (Langmuir)</b>	La courbe possède un aspect concave par rapport à l'axe de concentration (semblable au type I de l'IUPAC) avec un palier prolongé lié à l'adsorption en monocouche du soluté et à une très faible concurrence du solvant en raison de la saturation des sites de la surface d'adsorbant. [43]
<b>Type H (Haute affinité)</b>	La courbe révèle une interception apparente en ordonnée qui s'explique par des forces d'attraction considérables entre l'adsorbat et le substrat c'est à dire une forte affinité qui se traduit par une capacité d'adsorption élevée dans le cas des solutions diluées. Si les molécules participant à la compétition se dirigent en grande quantité du solvant vers le solide, l'adsorption est donc 'coopérative' [41]
<b>Type C (Partition constante)</b>	La courbe est linéaire se comprend par la pénétration des micropores du solide par le soluté, avec ou sans solvant, en offrant de tous nouveaux sites d'adsorption, l'inflexion évidente vers un palier est constatée par la pratique [41]

#### I.1.4.2. Le déroulement théorique d'une isotherme d'adsorption

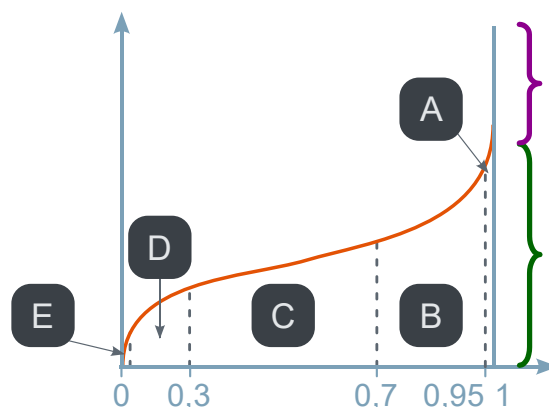
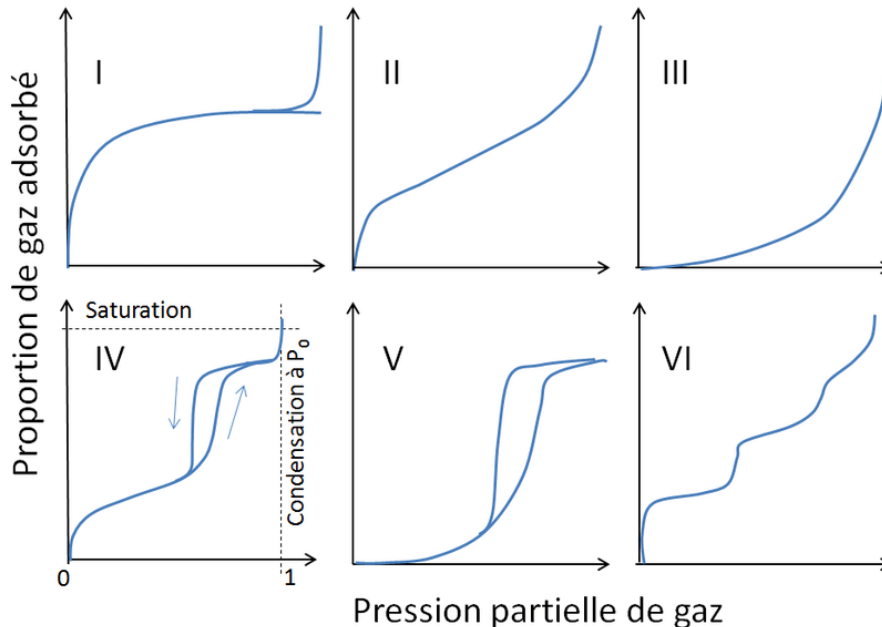


Figure I.5 : les différentes régions d'une isotherme d'adsorption.

### I.1.4.3. L'isotherme d'adsorption : reflet du comportement d'un solide vis-à-vis d'un adsorbat

L'isotherme d'adsorption est ainsi le reflet des interactions entre un solide et un adsorbat. On admet généralement la classification suivante [5]:



**Figure I.6 :** Classification Généralement Admise Des Isothermes d'adsorption/Désorption.

•**Type I :** la courbe a une allure concave par rapport à l'axe de la pression relative. Elle est en nette progression à faible pression relative et tend vers un palier horizontal dans la mesure où des pressions de gaz sont très fortes, cela suppose que la quantité adsorbée par unité de masse de solide rapproche une valeur maximale, dès que la pression relative est voisine de 1 marquant la formation de très larges micropores. Ce type peut être représenté par l'équation de Langmuir.

•**Type II :** l'allure du courbe est concave par rapport à l'axe de la pression relative, puis quasi linéaire et enfin convexe. La première partie de courbe indique l'adsorption en monocouche sur les matériaux mésoporeux à basse pression jusqu'au point d'inflexion qui reflète le remplissage de la monocouche et le départ de l'adsorption en multicouche sans limitation à haute pression qui se déroule en deuxième partie de la courbe. Ce type décrit la non-porosité ou la macroporosité du matériau adsorbant avec un diamètre de pore > 50 nm.

•**Type III :** la courbe est convexe par rapport à l'axe de la pression relative sur toute la plage. Les interactions adsorbant-adsorbat sont faibles sur un adsorbant non poreux ou macroporeux en comparant par adsorbat-adsorbant. Ce type se manifeste par le fait que les interactions adsorbat-adsorbant sont inférieures aux celles adsorbant-adsorbant sur un matériau adsorbant non poreux ou macroporeux.

- **Type IV** : la courbe est analogue à celle du type II avec la présence d'une boucle d'hystérésis associée au remplissage et au drainage des mésopores par condensation capillaire.
- **Type V** : la courbe est typique à celle du type III avec la formation d'une boucle d'hystérésis similaire au type IV signifiant le changement de phase vers une condensation capillaire des mésopores.
- **Type VI** : La courbe implique des points d'inflexion attribués aux étapes d'adsorption en multicouches sur une surface uniforme non poreuse qui se produisent en fonction du système et de la température d'adsorption.

#### I.1.4.4. Modèles des isothermes

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques, que l'on nomme « isothermes ». On peut classer les équations d'adsorption en mode statique selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées.

##### I.1.4.4.1. ISOTHERME DE LANGMUIR

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption des molécules au contact d'une surface sur laquelle ils peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes :

- Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber ;
- Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche ;
- L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption ;
- Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

Dans ce cas d'adsorption en monocouche, l'équation de Langmuir à l'équilibre s'écrit :

$$Q_e = Q_m * \frac{KlC_e}{1 + KlC_e} \quad (\text{EqI.1})$$

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

$Q_m$  : quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$K_L$  : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

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

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{EqI.2})$$

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées :

Une droite :  $\frac{C}{Q_e} = f(C_e)$

Pente :  $\frac{1}{Q}$

Ordonnée à l'origine :  $\frac{1}{Q_m \times K_L}$

#### I.1.4.4.2. ISOTHERME DE FREUNDLICH

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien qu'empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme [6] [7] :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{EqI.3})$$

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

$C_e$  : concentration du soluté à l'équilibre (mg/L)

$K_f$  : constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

$n$  : constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de  $n > 1$ , indiquent une adsorption favorable, des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption. Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\ln K_f$ .

La forme exploitée est le tracé en échelle logarithmique des variations de  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  [6] [7]:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n \cdot \ln C_e} \quad (\text{EqI.4})$$

. Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption ; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant. Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croît par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés [8].

### **I.1.5. Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique a une importance certaine pour définir l'efficacité temporelle et le mécanisme d'un procédé. Lors de réaction fluide-solide, plusieurs étapes déterminent séquentiellement la vitesse de la réaction. La modélisation, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbée sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Quatre modèles sont utilisés pour corrélérer les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des systèmes considérés, à savoir les modèles de pseudo-ordre 1, pseudo-ordre et la diffusion intra particulaire [9] [10].

#### **I.1.5.1. Modèle pseudo-ordre 1**

Le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898 et utilisé encore aujourd'hui. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la vitesse peut être écrite par :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_1 * (Q_e - Q(t)) \quad (\text{EqI.5})$$

$Q(t)$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ , et  $k_1$  la constante cinétique. Après intégration on obtient :

$$\ln (Q_{eq} - Q(t)) = \ln (Q_{eq}) - K_1 \cdot t \quad (\text{EqI.6})$$

Le tracer permet d'obtenir la constante de vitesse [11].

### I.1.5.2. Modèle pseudo-ordre 2

Développé par Y.S. Ho et G. McKay, pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation :

$$\frac{dQ(t)}{dt} = K_2 \cdot (Q_{eq} - Q(t))^2 \quad (\text{EqI.7})$$

$K_2$  : constante cinétique. Après intégration, on obtient l'équation [12] :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \cdot \log(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \cdot \log t \quad (\text{EqI.8})$$

$\alpha$ : Taux initial d'adsorption en  $mg \cdot g^{-1} \cdot m^{-1}$ .

$\frac{1}{\beta}$ : est lié au nombre d'emplacements disponibles pour l'adsorption en  $mg \cdot g^{-1}$ .

### I.1.5.3. Modèle de diffusion intra particulaire

Lorsque l'adsorption n'est pas limitée par l'interaction entre le soluté et le site actif mais par la diffusion du soluté à l'intérieur du matériau, Allen et Coll. [Allen et al. (1989)]. Ont montré que la quantité de soluté adsorbée varie en fonction de la racine carrée du temps.

$$Q_t = K_d \cdot t^{1/2} \quad (\text{EqI.9})$$

$K_d$  : est la constante de diffusion, elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la grosseur des pores [13].

## I.2. MATERIAUX ET ADSORBANTS

Tous les solides agissants comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature minérale : argile, bauxite, alumine et gel de silice soit d'origine organique (noir animal, charbons végétaux, résine synthétique) [14]. Ils sont employés tels directement ou après un traitement d'activation ayant pour but l'augmenter la porosité [15].

### I.2.1. Les adsorbants les plus utilisés dans le traitement des eaux

#### ► *Les charbons actifs :*

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils ont diverses applications notamment dans les domaines de purification de l'eau, et de l'air. Le pouvoir d'adsorption des charbons actifs est attribué à la porosité, la surface spécifique, et les groupements fonctionnels de surface [16].

#### ► *Les gels de silice :*

Sont des hydroxydes de silicium  $\text{Si}(\text{OH})_4$  polymères d'acide silicique préparé à partir de silicate de sodium. Il existe deux types de gels de silice : les microporeux, assez hydrophiles, et macroporeux, versatiles, qui diffèrent par la taille des pores comme le nom l'indique.

#### ► *Les alumines :*

Sont des adsorbants amorphes, moyennement polaires et hydrophiles, ce sont des oxydes d'aluminiums de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ils sont représentés par des solides blancs inodores insolubles dans l'eau. Ils ont une surface spécifique de  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ .

#### ► *Les zéolites :*

Sont des adsorbants de squelette cristallin aluminosilicate tridimensionnel de formule  $(\text{AlO}_2)_m, n\text{SiO}_2$ . Ils sont sous forme de poudre, granulés ou extrudés.

### I.2.2. Les Argiles

Les argiles, en raison de leurs propriétés uniques et polyvalentes, occupent une place importante dans divers domaines tels que la céramique, la construction, l'industrie chimique, l'industrie pharmaceutique, et l'environnement. La modification des argiles permet d'améliorer leurs propriétés intrinsèques et d'élargir leurs applications potentielles. Ce travail se concentre sur le

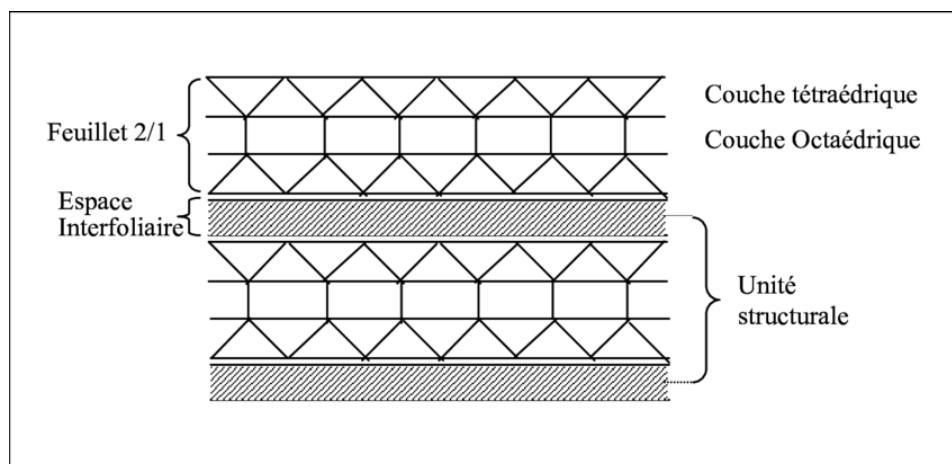
traitement et la modification d'une argile algérienne en vue d'optimiser ses caractéristiques pour des usages ciblés.

L'argile est une roche sédimentaire composée principalement de minéraux, tels que les silicates d'alumine et/ou de magnésie plus ou moins hydratés, cristallisée en très petites particules minérales. Les argiles sont des aluminosilicates hydratés appartenant à la famille des phyllosilicates. Elle se présente sous forme de particules minérales de dimensions très fines, inférieures à 2 micromètres, ce qui lui confère une grande surface spécifique et des propriétés physico-chimiques particulières. Cette structure en couches planes lui permet de retenir l'eau et les ions. Les argiles sont divisées en deux classes :

- Argile résiduelle : elles se trouvent sur le lieu d'origine et sont formées par l'altération de surface ;
- Argile transportée : également connue sous le nom d'argile sédimentaire, retirée du lieu d'origine par l'érosion et déposée dans une position nouvelle et peut-être éloignée [17].

### I.2.2.1. STRUCTURE DES ARGILES

Les argiles se caractérisent principalement par une structure en feuillets, ces feuillets sont composés de couches tétraédriques et octaédriques, séparés par des espaces inter foliaires. Ces derniers peuvent être vides ou occupés par divers cations. L'ensemble feuillet-espace inter foliaire est appelé "unité structurale" [18] (figure I.7) :



**Figure I.7** : Schéma de la structure générale d'une argile.

### I.2.2.2. Classification schématique des minéraux argileux

#### ► Description des grandes catégories :

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimique et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux [19] :

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O) [19].

#### I.2.2.2.1. Minéraux de type TO :

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type TO ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogène inter feuillets stabilisent alors l'empilement [20].

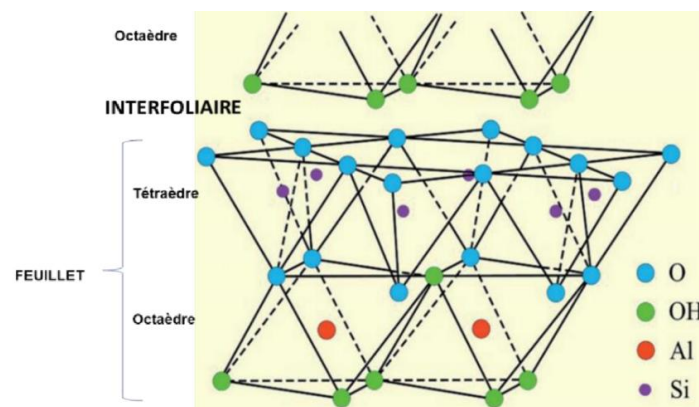
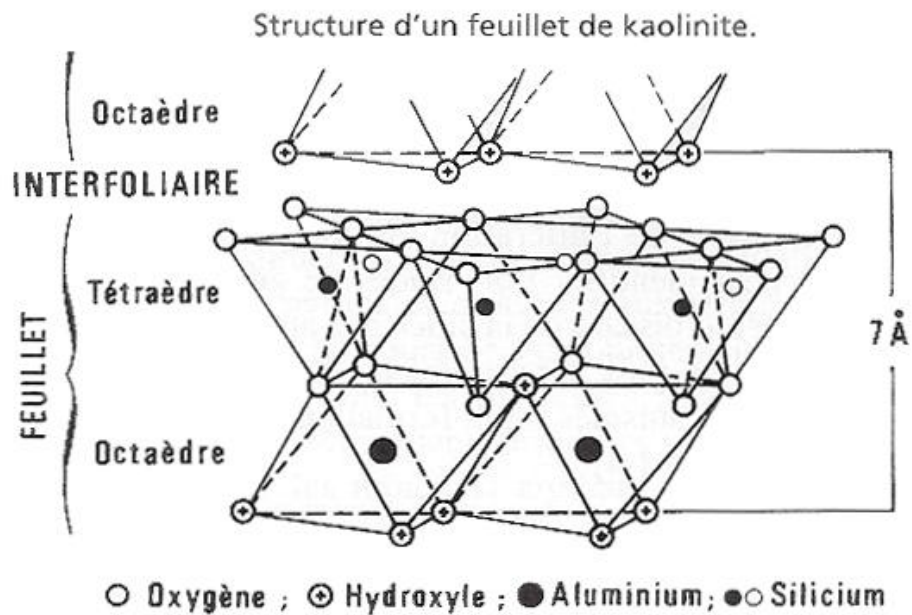


Figure I.8 : Minéral argileux de type 1:1

**I.2.2.2.2. Minéraux de type TOT :**

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédrique. Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relie, multiplie les espèces chimiques et modifie les propriétés physicochimiques des minéraux [21].



**Figure I.9 :** Minéral argileux de type 2 : 1

**I.2.2.2.3. Minéraux type TOTO :**

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensée par une couche inter foliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å°, à ce type correspond le groupe du chlorite. [22].

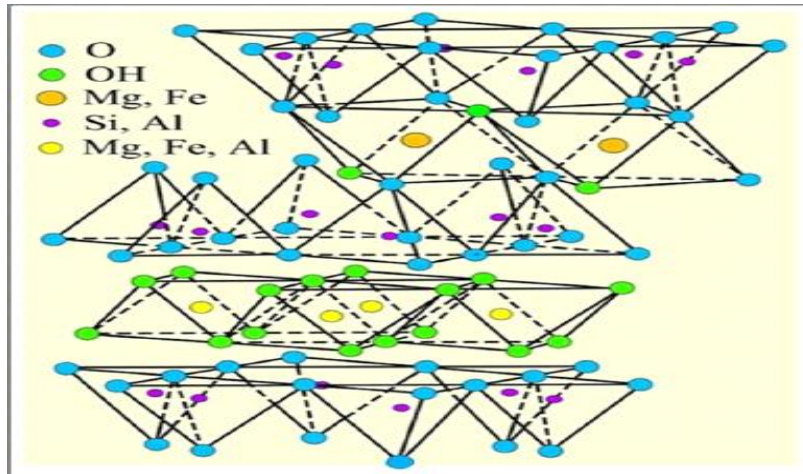


Figure I.10 : Minéraux argileux type 2 :1 :1.

#### I.2.2.2.4. Bentonite :

La bentonite est une argile d'origine volcanique découverte en 1888 provient de la dévitrification des couches volcaniques sous l'influence des eaux à réaction alcaline ou acide, Celle-ci étant des silicates d'alumine hydratés contient plus de 75% de montmorillonite et le reste réparti entre des minéraux argileux (kaolinite, illite,) et quelque impureté sous forme de gypses, de carbonates, etc... [23].

La bentonite est une roche argileuse, friable, tendre et onctueuse au toucher, sa teinte dépend des composés minéraux et impuretés (matière organique et oxydes des métaux) qui lui sont étroitement associés. Elle est blanche, grise ou légèrement jaune. Elle se caractérise par une capacité élevée d'adsorption, d'échange ionique et de gonflement [27].

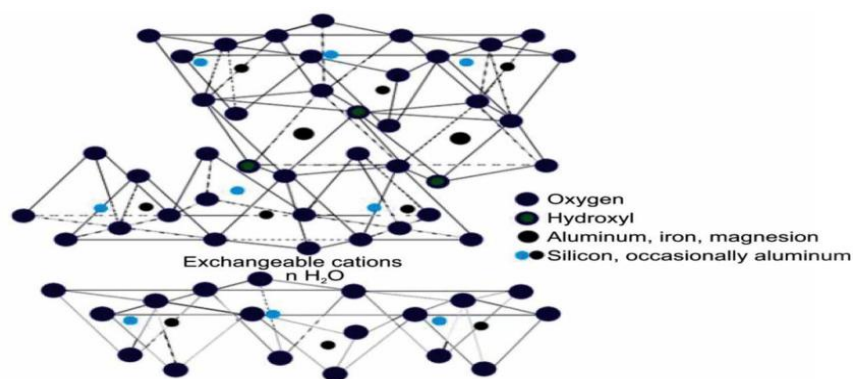


Figure I.11 : Structure De l'argile Bentonite.

## I.3. COLORANTS

Aujourd'hui, les colorants utilisés pour teindre les textiles proviennent majoritairement de synthèses chimiques industrielles, issues du goudron et du pétrole. Pourtant, depuis l'aube de l'humanité, les colorants ont joué un rôle essentiel dans divers aspects de la vie quotidienne, que ce soit pour la peinture, la teinture du papier, des étoffes ou même de la peau. Jusqu'au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, ces colorants étaient principalement d'origine naturelle : des pigments minéraux comme l'oxyde de manganèse ou l'hématite, ainsi que des composés aromatiques extraits de plantes, tels que l'alizarine et l'indigo.

L'ère des colorants synthétiques a véritablement débuté en 1856, lorsque le chimiste anglais William Henry Perkin, en cherchant à synthétiser de la quinine artificielle pour lutter contre la malaria, découvrit par hasard le premier colorant synthétique, la *mauve* (un dérivé de l'aniline). Perkin breveta son invention et lança sa production à grande échelle, ouvrant ainsi la voie à une industrie florissante. Cette avancée fut accélérée par la découverte de la structure moléculaire du benzène par Kekulé en 1865. Dès le début du XX<sup>e</sup> siècle, les colorants synthétiques avaient presque entièrement remplacé leurs équivalents naturels [28].

### I.3.1. Définition

Un colorant est une substance capable d'imprégner un matériau pour lui conférer une couleur durable, contrairement à un pigment qui se contente de recouvrir sa surface. Son action consiste à teindre de manière permanente une ou plusieurs parties de l'objet. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores, et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes, et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible de (380 à 750nm) en lumière colorée [29].

**Tableau I. 2** : Principaux groupements chromophores et auxochromes [29]

Groupements Chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino(-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O) Vinyl	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
(-C=C-) Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Hydroxyl (-OH)
Sulphure (>C=S)	Alkoxy (-OR) Groupements donneurs d'électrons

### I.3.2. Types des colorants

- Colorants réactifs :

Les colorants réactifs se caractérisent par deux propriétés principales :

. Des groupes chromophores, principalement dérivés des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines, responsables de leur couleur.

. Une fonction chimique réactive (triazinique ou vinylsulfone), permettant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres textiles.

De plus, ces colorants présentent une bonne solubilité dans l'eau, facilitant leur application en milieu aqueux. [30]

- Colorants directs :

Les colorants directs sont capables de former des charges positives ou négative sélectro statiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leurs molécules. [31]

- Colorants dispersés :

Les colorants dispersés (ou dispersifs) sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

- Colorants à mordants :

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [32].

- Les colorants de cuve :

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau et ils sont utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradations.

### **I.3.3. Utilisation et application des colorants**

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants [33] [34] :

L'industrie textile de la fourrure, du cuir, textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).

L'industrie de matières plastiques (pigments).

L'industrie du bâtiment : peintures (pigments).

L'industrie pharmaceutique (colorants).

L'industrie des cosmétiques.

L'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).

Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.

L'imprimerie (encre, papier).

### **I.3.4. Toxicité des colorants**

Actuellement de nombreuses stations d'épuration des industries textiles rejettent des quantités importantes d'eau et des boues colorées dans la nature. Ces rejets peuvent se transmettre à l'être humain par :

- Action du vent (poussière en été)
- Infiltration du colorant dans les nappes phréatiques

- La chaîne alimentaire (végétaux, animaux).

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers.

Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, leur très faible biodégradabilité

# *Chapitre II*

**RESULTATS & ANALYSES**

## ► Etude expérimentale

Le but de ce chapitre est d'étudier : L'application de différents modèles pour la description des résultats expérimentaux d'isothermes de l'adsorption qui permet de préciser la validité et sur toutes les limites d'application des modèles afin de générer une base de données de l'adsorption en termes de capacités de l'adsorption. Aussi, cette modélisation permet d'identifier les mécanismes d'adsorption du colorant (BM) et le colorant (RHB) par l'adsorbant, dont les modèles de Langmuir et Freundlich sont les plus utilisés.

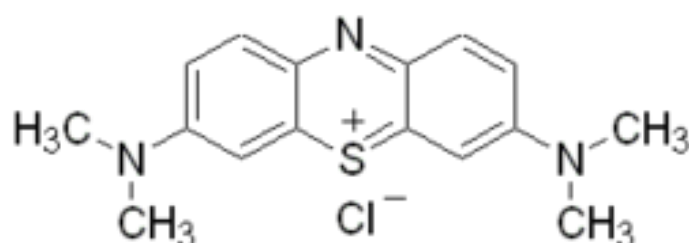
## II.1 MATERIAUX UTILISES

### II.1.1 Adsorbats utilisés

#### II.1.1.1 Bleu de Méthylène (BM)

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides, et pour déterminer leur surface spécifique.

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci-dessous [35] :



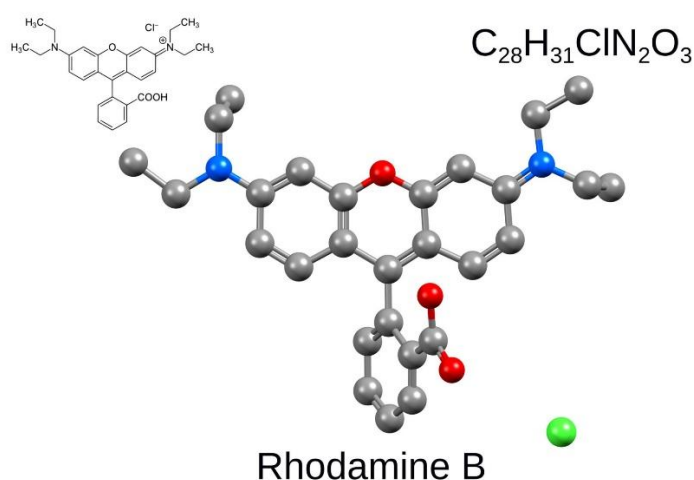
**Figure II.1** : Structure moléculaire de bleu de méthylène.

#### II.1.1.2 Rhodamine B (RHB) :

La Rhodamine B (RhB) est un colorant xanthénique basique, se présentant sous forme de cristaux vert foncé. Ce composé, de formule brute  $C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$  (masse molaire : 479,02 g/mol), possède un pKa de 3,7, reflétant son caractère faiblement acide.

Application industrielles et scientifiques :

- Industrie textile et alimentaire : Utilisée comme colorant en raison de sa stabilité et de sa teinte vive.
- Hydrologie : Employée comme traceur fluorescent pour étudier les écoulements des eaux souterraines (débit, direction).
- Recherche scientifique : Composé modèle fréquemment choisi pour évaluer l'efficacité des procédés de dégradation des polluants organiques (photocatalyse, adsorption) [36].



**Figure II.2:** Structure moléculaire de la Rhodamine B.

## II.1.2 Elimination des colorants

### II.1.2.1 Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption effectuée par le biais d'un procédé de bain thermostaté, 20 mg matériau sont combinés à 20 mL de solution colorante, selon la concentration requise.

Le bain présente une fluctuation de températures d'environ  $\pm 0,5$  K.

Après l'équilibre atteint, la suspension subit une centrifugation et la quantité adsorbée est calculée en soustrayant les concentrations initiales et finale.

Divers facteurs ont été pris en compte : le pH, la proportion solide/solution, la durée d'implication et la température du bain.

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

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

Où :

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

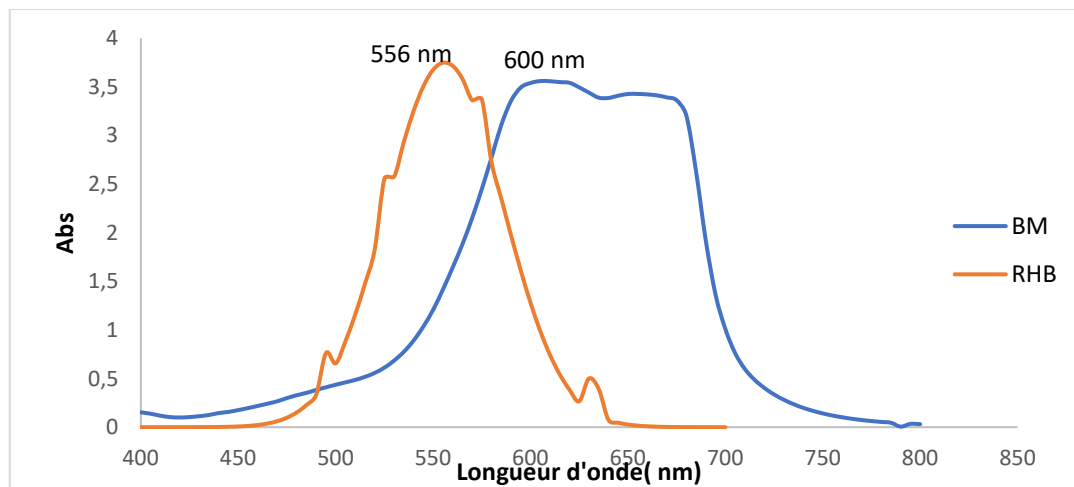
$C_e$  : Concentration finale de colorant (mg/L)

$V$  : Volume de la solution (L)

$M$  : Quantité d'adsorbant (g)

### II.1.3 BALAYAGE ET COURBE D'ETALONNAGE

Avant d'établir les courbes d'étalonnages de bleu de méthylène et de la rhodamine B, un balayage spectral entre 300 et 750 nm a été réalisé à pH 4 pour déterminer leurs longueurs d'onde d'absorption maximale. Les spectres d'absorbance en fonction de la longueur d'onde sont présentés sur la figure II.3.

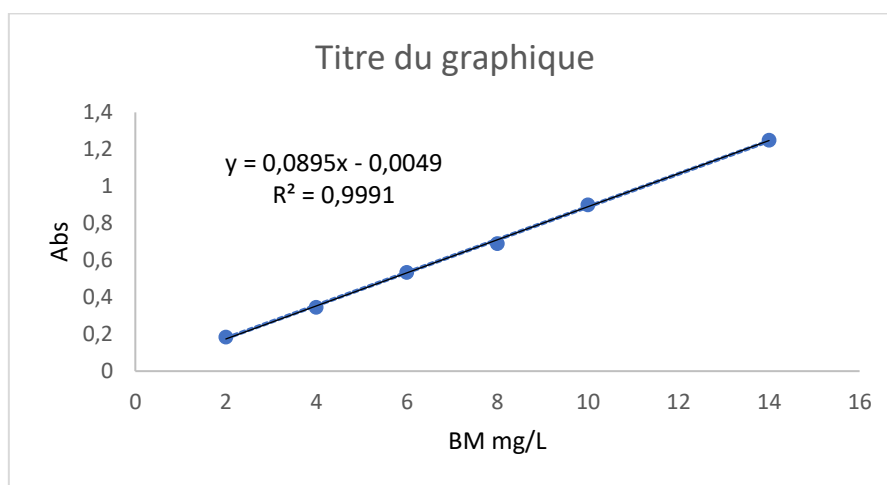


**Figure II.3:** Evolution du spectre d'absorption de BM et RHB en fonction de la longueur d'onde à pH4.

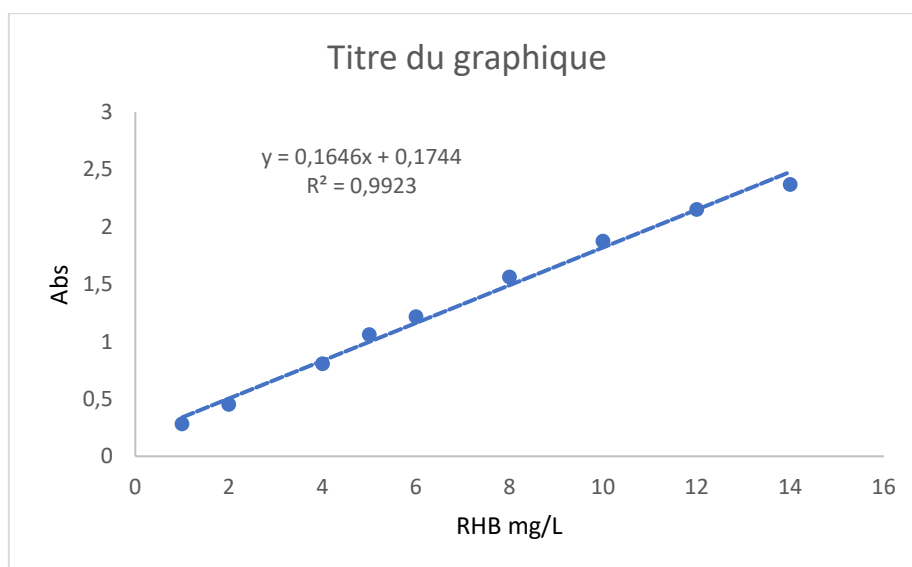
Les spectres d'absorption du bleu de méthylène et rhodamine B présentent une bonne homogénéité, avec des maxima d'absorption situés respectivement à 600 nm et 556 nm. Ces valeurs de  $\lambda_{max}$  seront utilisées pour :

- établir les courbes d'étalonnage spécifiques à chaque colorant,
- poursuivre les analyses ultérieures.

Une solution mère de concentration connue a été préparée, puis diluée de manière séquentielle pour obtenir des solutions filles. L'analyse spectrophotométrique de ces solutions a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu 1240 UV-Vis. Les courbes d'étalonnage résultantes sont présentées dans les figures :



**Figure II.4** : la courbe d'étalonnage de BM a 600 nm.



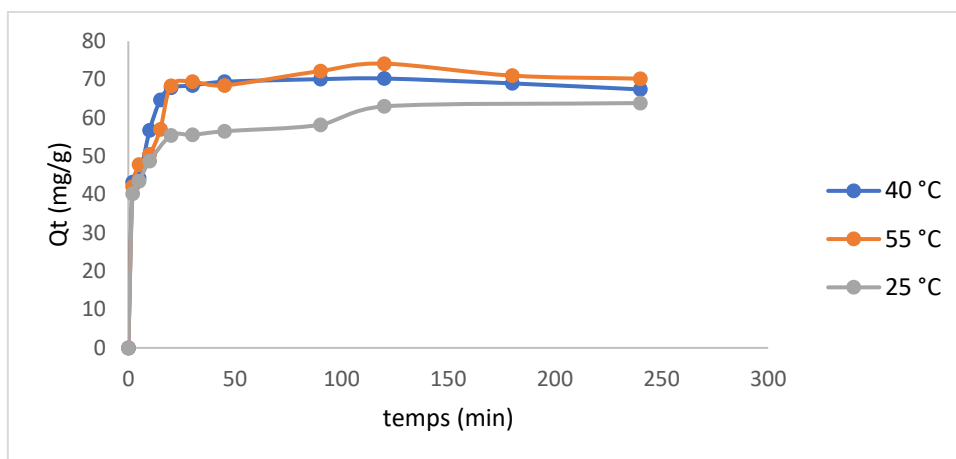
**Figure II.5**: la courbe d'étalonnage de RHB a 556 nm.

L'évolution de la densité optique est linéaire pour les deux colorants, avec des coefficients de détermination,  $R^2$ , égaux à 0,9998 et 0,9923 pour le bleu de méthylène et la rhodamine B, respectivement. [1]

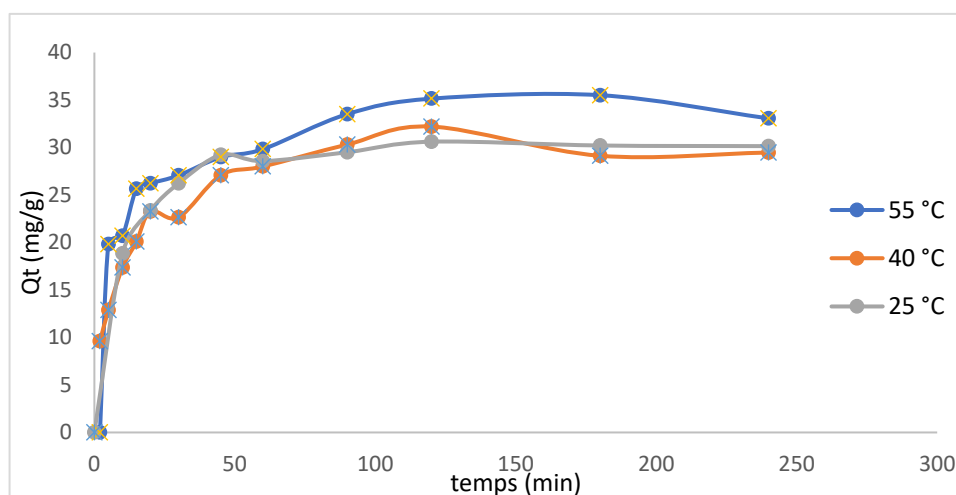
### II.2. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude cinétique revêt une importance capitale pour l'application industrielle d'un adsorbant, représentant un paramètre clé dans l'évaluation de son efficacité. Cette cinétique se quantifie par le taux de rétention du soluté en fonction du temps de contact. La rapidité d'atteinte de l'équilibre thermodynamique dépend principalement de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et la nature des interactions adsorbat-adsorbant.

L'évolution temporelle de la capacité d'adsorption de BM et de la RHB en fonction du temps et en trois différentes températures (25,40,55) est illustrée par les courbes présentées dans les figures (II.7 et II.8) :



**Figure II.7:** Evolution de la quantité adsorbée de BM, en fonction du temps et la température.

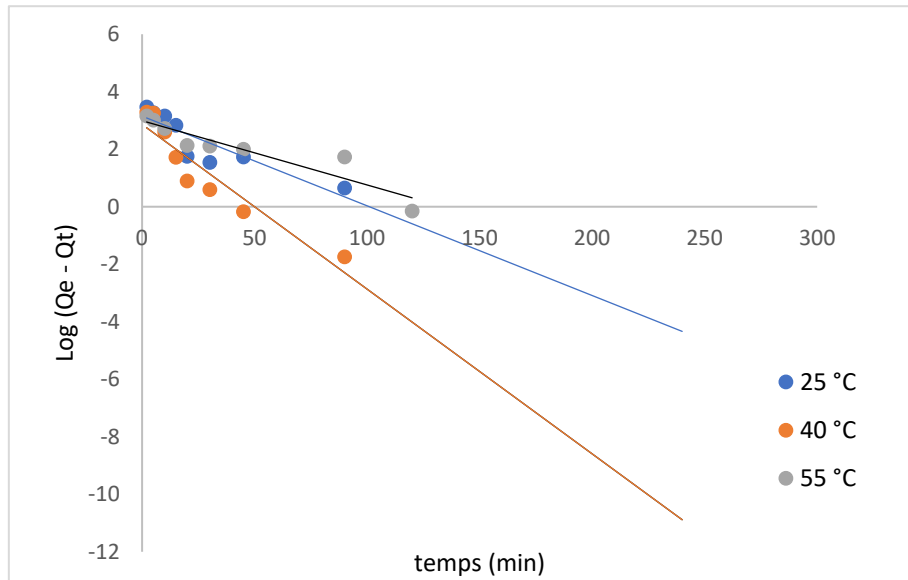


**Figure II.6:** Evolution de la quantité adsorbée de RHB, en fonction du temps et la température.

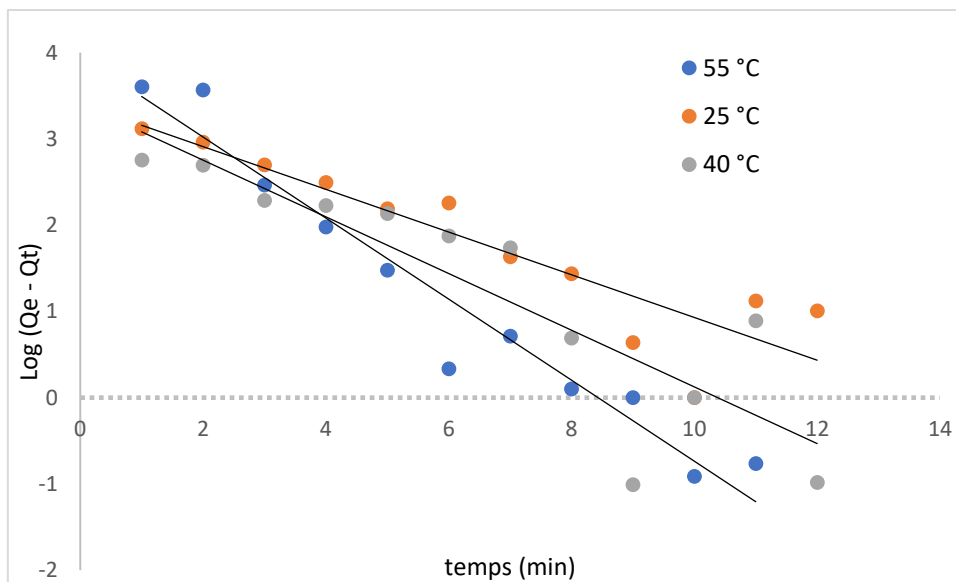
L'adsorption de Bleu de méthylène et la rhodamine B est très rapide au cours des dix premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de 90 minutes de contact, car, au-delà, la variation n'est plus significative. [38].

### II.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

Les deux modèles cinétiques ont été utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption de BM et RHB :



**Figure II.8:** Cinétique de BM selon le modèle pseudo-premier ordre.



**Figure II.9:** Cinétique de RHB selon le modèle pseudo-premier ordre.

Suivant le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de  $\log(Qe - Qt)$  est une droite de pente  $-K/2,303$ . Les paramètres de linéarisation figurent dans les tableaux (II.1 et II.2) :

**Tableau II. 1 :** Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	T (°C)	Q <sub>eexp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (m <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
ARGL	25	63,869	980,84	0,513	0,86020
	40	70,272	727,612	0,131	0,8882
	55	74,152	1414,816	0,071	0,7927

**Tableau II. 2 :** Paramètres cinétiques de RHB selon le modèle de pseudo-premier ordre.

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre				
	T (°C)	Q <sub>eexp</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Q <sub>ecal</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>1</sub> (m <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
ARGL	25	30,6136	9149,555	1,081	0,9489
	40	32,2053	2545,071	0,570	0,8296
	55	35,5103	2574,5420	0,756	0,7768

Nous constatons que pour les deux colorants ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec l'ensemble des résultats, car, au lieu de droites, nous obtenons des courbes. Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q<sub>eexp</sub>, et calculées, Q<sub>ecal</sub>

(tableaux II.1et II.2). L'évolution du coefficient de détermination, de quelques résultats, confirme également la non validité de ce modèle.

### II.2.2. Modèle de pseudo-second ordre

Les deux modèles cinétiques ont été utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption de BM et RHB :

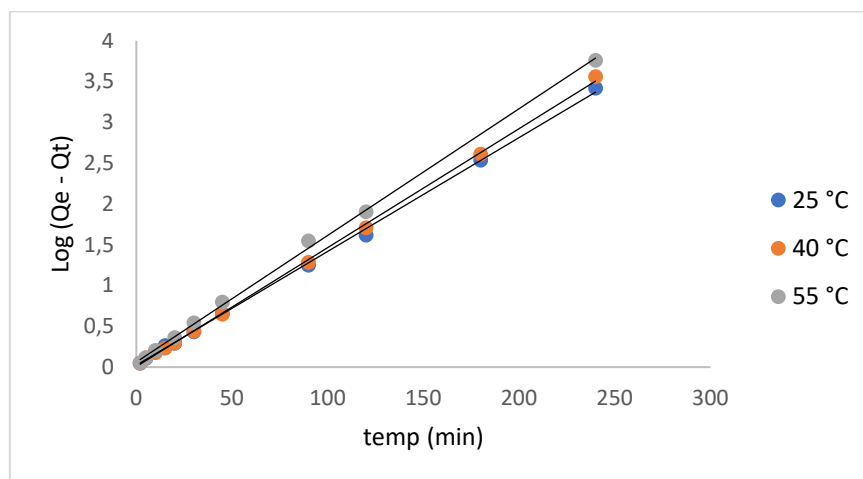


Figure II.10: BM selon le modèle de pseudo-seconde ordre.

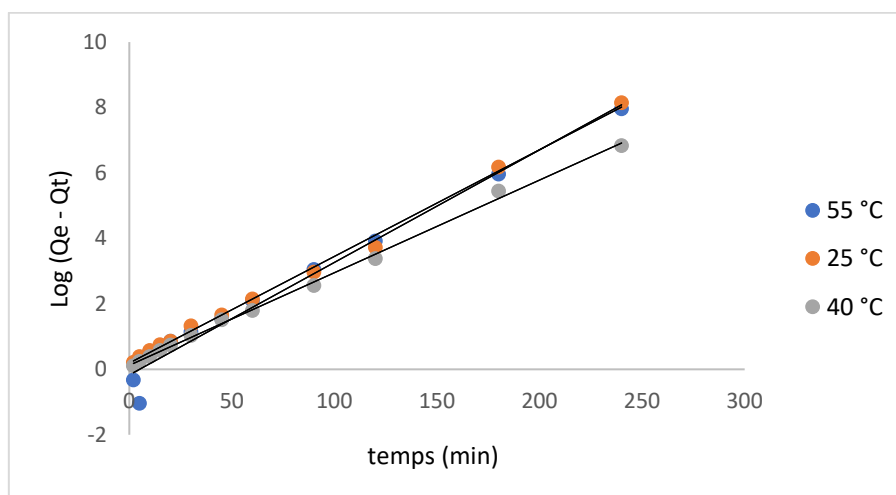


Figure II.11: RHB selon le modèle pseudo-seconde ordre.

h, Qe et K2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de t/Qt en fonction de t. Les paramètres sont présentés dans les tableaux (II.3 et II.4) :

**Tableau II. 3 :** Paramètres cinétiques de BM selon le modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	T (°C)	Qeexp (mg.g <sup>-1</sup> )	Qecal (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	h (mg/g.m)	R <sup>2</sup>
ARGL	25	63,869	64,516	0,0039	16,313	0,999
	40	70,272	68,493	0,030	144,927	0,9993
	55	74,152	71,942	0,00833	43,110	0,9989

**Tableau II. 4 :** Paramètres cinétiques de RHB selon le modèle de pseudo-second ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre					
	T (°C)	Qeexp (mg.g <sup>-1</sup> )	Qecal (mg.g <sup>-1</sup> )	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> .m <sup>-1</sup> )	h (mg/g.m)	R <sup>2</sup>
ARGL	25	30,613	29,069	0,00688	5,173	0,9788
	40	32,205	30,675	0,0055	5,235	0,9966
	55	35,510	35,335	0,00655	8,190	0,9977

Les résultats montrent que l'adsorption de Bleu de méthylène et la Rhodamine B suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination,  $R^2$ , sont  $> 0,99$ . Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il a été appliqué avec succès dans un certain nombre de systèmes adsorbant–bleu de méthylène et adsorbant–rhodamine B.

### II.2.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

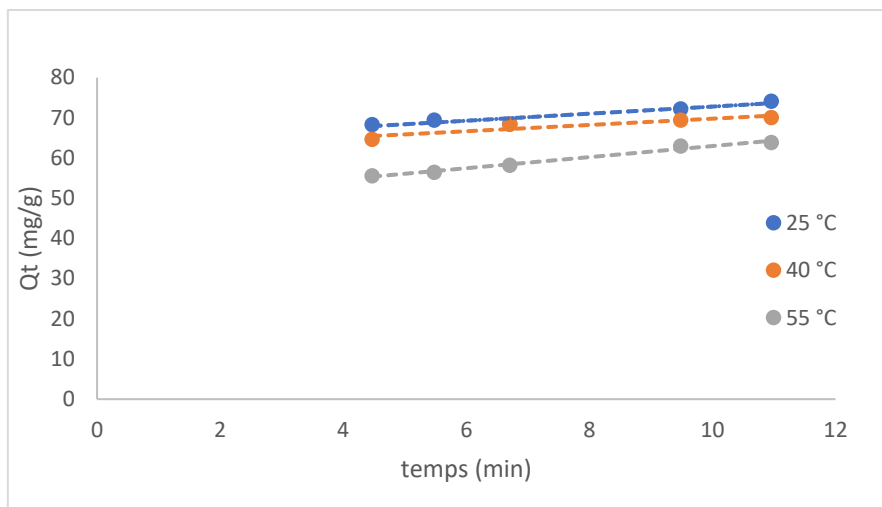
Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux passe par plusieurs étapes :

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

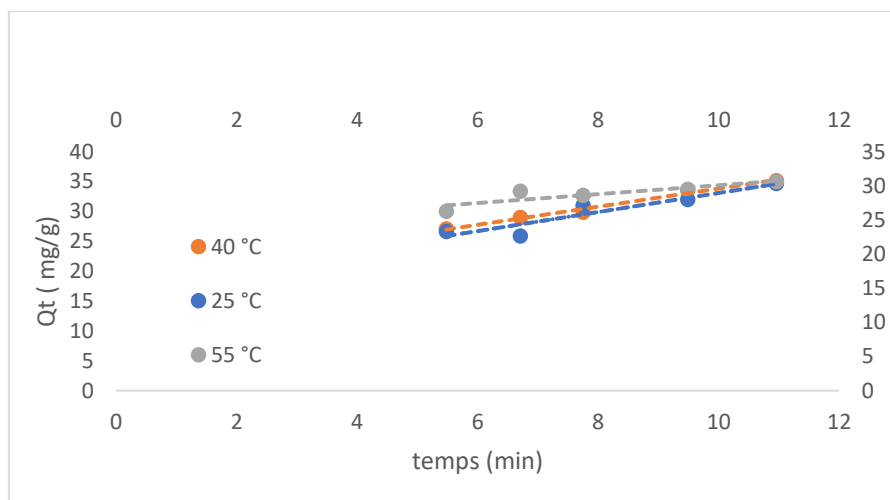
La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions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

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores [42].

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire pour les colorants BM et RHB des différentes températures (25, 40 et 55) sont présentés dans les figures ci-dessous :



**Figure II.12:** BM selon le modèle de diffusion intra-particulaire.



**Figure II.13 :** RHB selon le modèle de diffusion intra-particulaire.

Les paramètres du modèle de diffusion intra-particulaire de BM et RHB sont représentés sur les tableaux, II.5 et II.6, respectivement.

**Tableau II. 5 :** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (BM)

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	K <sub>i</sub> (mg/g m <sub>2</sub> <sup>1</sup> )	l (mg/g)	l <sub>moy</sub>	R <sup>2</sup>
ARGL	25	63,869	0,5879	52,579		0,982
	40	70,272	0,3479	66,603	61,296	0,970
	55	74,152	0,8357	64,707		0,986

**Tableau II. 6 :** Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire (RHB)

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire					
	T (°C)	Q <sub>exp</sub> (mg/g)	K <sub>i</sub> (mg/g m <sub>2</sub> <sup>1</sup> )	l (mg/g)	l <sub>moy</sub>	R <sup>2</sup>
ARGL	25	30,613	0,783	22,140		0,981
	40	32,205	1,389	17,296	19,875	0,988
	55	35,510	1,621	20,190		0,986

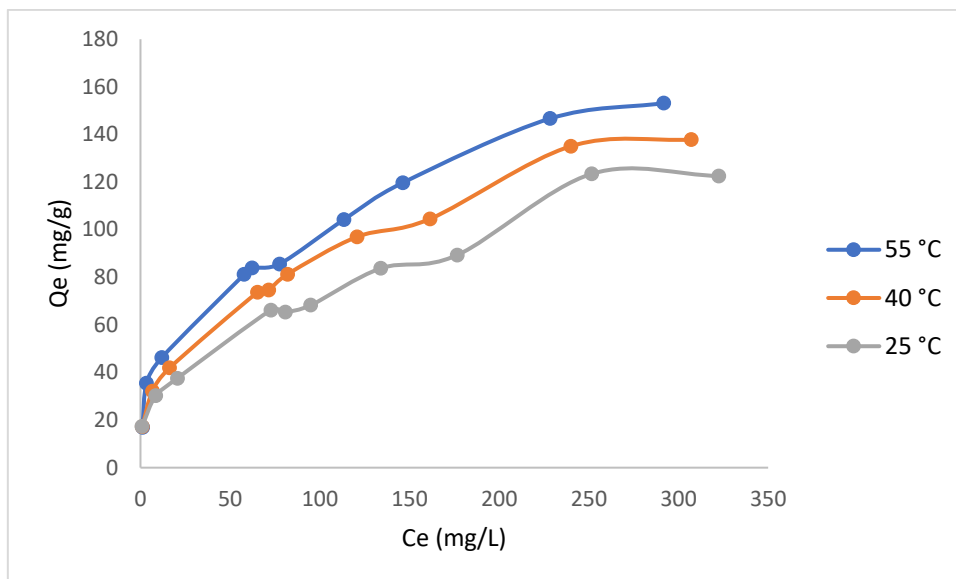
Pour Les deux colorants BM et RHB, les coefficients de détermination, représentés dans les tableaux II.5 et II. 6, sont globalement  $\geq 0,92$ . Ils confirment bien la diffusion intraparticulaire. La pente caractérise la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, K<sub>id</sub>, l'ordonnée à l'origine, l, représentant l'épaisseur de la couche limite.

L'augmentation de  $l$  révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [39].

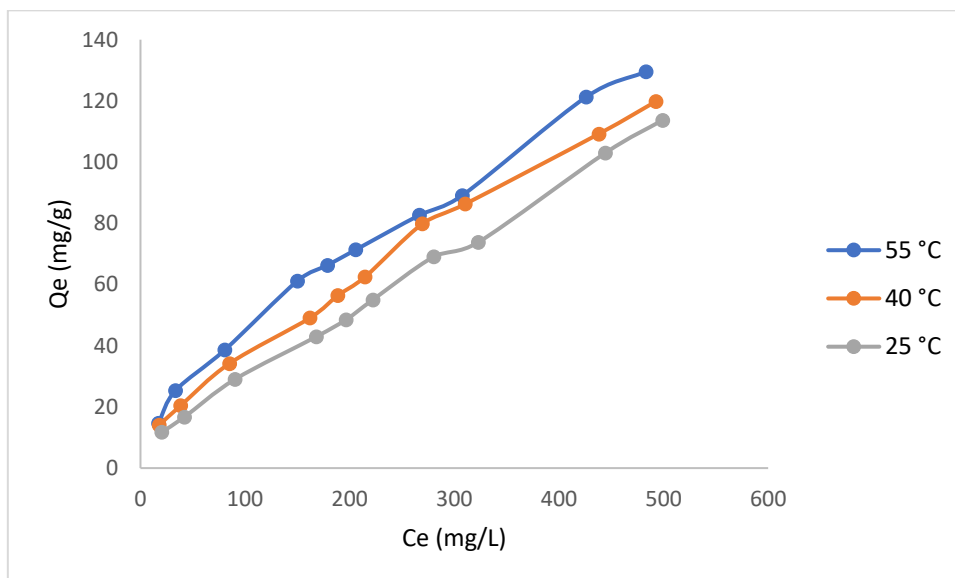
### II.3 ISOTHERMES D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption décrit l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle représente la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant ( $Q_e$ , mg/g) en fonction de la concentration résiduelle en solution à l'équilibre ( $C_e$ , mg/L). Les figures (II.19 et II.20) illustrent les isothermes du Bleu de Méthylène et de la Rhodamine B sur notre matériau argileux à 25, 40 et 55°C. Conformément à l'étude cinétique antérieure, un temps d'équilibre de 90 min a été retenu.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al [40], en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations de soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L (Langmuir). Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.



**Figure II.14:** Isothermes d'adsorption de BM par le matériau argileux.



**Figure II.15:** Isothermes d'adsorption de RHB par le matériau argileux.

### II.3.1 Modélisations

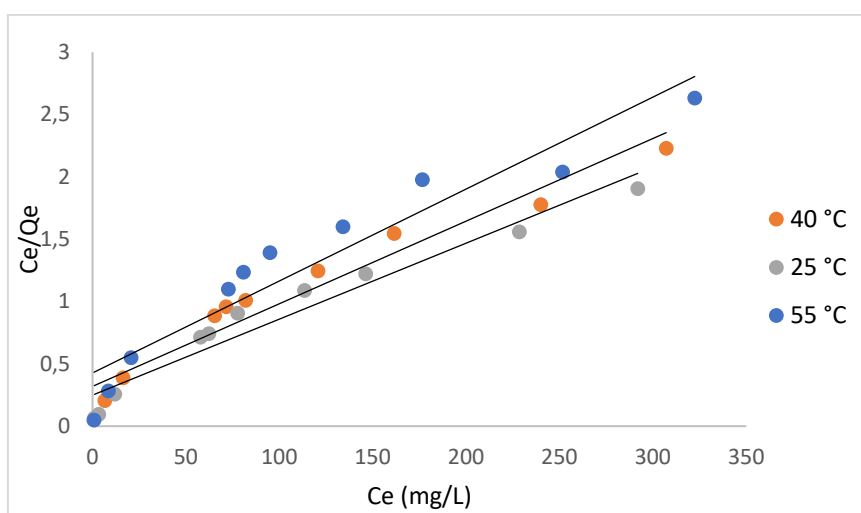
L'ajustement des isothermes expérimentales par des modèles théoriques constitue une étape essentielle de l'analyse. La corrélation des données d'équilibre à l'aide d'équations, qu'elles soient empiriques ou théoriques, permet de simuler efficacement les systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et Freundlich sont largement privilégiés, notamment en raison de la facilité avec laquelle ils se linéarisent par la méthode des moindres

carrés. Ces deux modèles classiques seront examinés pour interpréter les isothermes expérimentales.

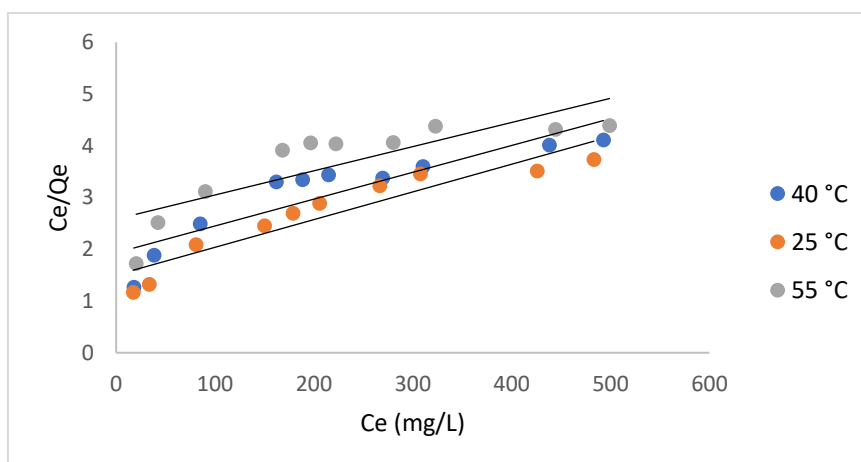
### II.3.1.1. Isotherme de Langmuir

Le modèle de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes : surface homogène, sites d'adsorption localisés, énergétiquement équivalents et sans interactions mutuelles.

Les applications du modèle de Langmuir pour l'adsorption des deux colorants sont présentées dans les figures II.17 et II.18 :



**Figure II.16:** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de Bleu de méthylène.



**Figure II.17:** Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption de la Rhodamine B.

Les paramètres de linéarisation relatifs à BM et RHB figurent dans les tableaux II.7 et II.8, respectivement.

**Tableau II. 7 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs au Bleu de méthylène

Adsorbant	T (°C)	Qm (mg/g)	Kl (L/mg)	R <sup>2</sup>
ARGL	25	135,135	0,0173	0,915
	40	151,515	0,0206	0,945
	55	163,934	0,0244	0,946

**Tableau II. 8 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir relatifs à la Rhodamine B

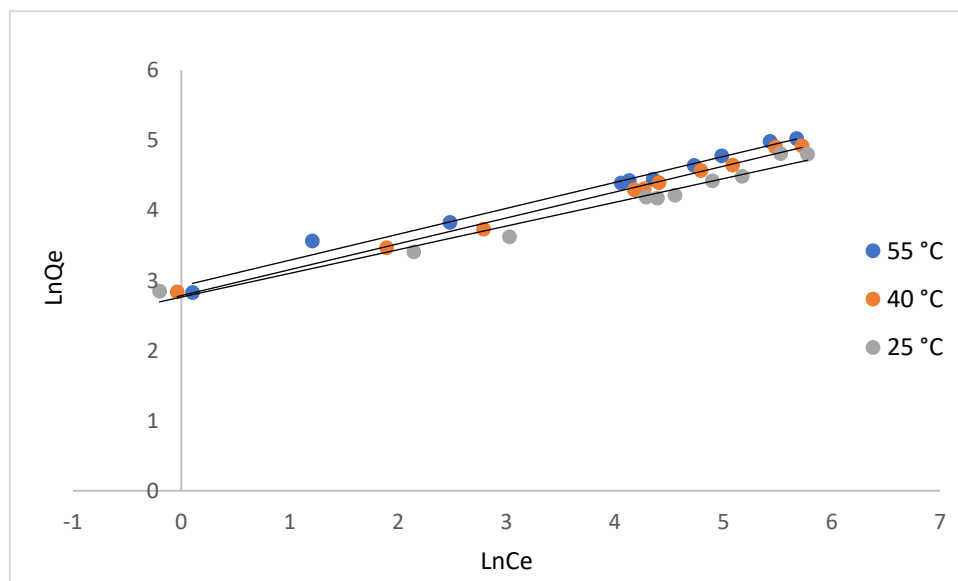
Adsorbant	T (°C)	Qm (mg/g)	Kl (L/mg)	R <sup>2</sup>
ARGL	25	212,765	0,00182	0,691
	40	192,307	0,00269	0,809
	55	185,185	0,00359	0,879

Les faibles valeurs des coefficients de détermination ( $R^2 < 0.95$ ) obtenues pour la forme linéarisée du modèle de Langmuir indiquent une divergence systématique entre les données expérimentales et les prédictions théoriques. Cet écart révèle que les hypothèses fondamentales du modèle sont incompatibles avec la réalité physique de l'adsorption de ces colorants. (BM/RHB).

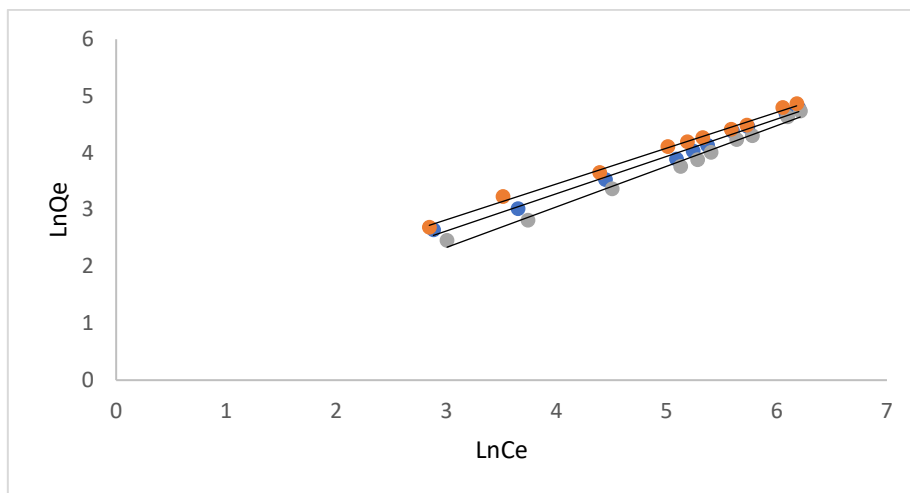
### II.3.1.2. Isotherme de Freundlich

Selon Freundlich, la surface d'un adsorbant présente différents types de sites caractérisés par des énergies d'adsorption variables. Cette hétérogénéité des sites se traduit par une distribution exponentielle des chaleurs d'adsorption, expliquant ainsi la gamme des énergies d'interaction possibles.

Bien que largement utilisé de manière empirique pour décrire les systèmes solution-solide, le modèle de Freundlich présente une limitation importante : il ne prévoit pas de saturation maximale (limite supérieure). Cette caractéristique restreint son application pratique principalement aux milieux dilués.



**Figure II.18:** Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption de Bleu de méthylène.



**Figure II.19 :** Application du modèle de Freundlich pour l’adsorption de Rhodamine B.

Le tracé de  $\ln Q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  est une droite de pente  $1/n$  et d’ordonnée à l’origine  $\ln K_f$ .  
Les paramètres de linéarisation sont représentés dans les tableaux II9 et II10 :

**Tableau II. 9 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au BM

Adsorbant	T (°C)	Kf	n	R <sup>2</sup>
Matériau argileux	25	15,880	2,958	0,969
	40	16,227	2,707	0,993
	55	18,578	2,702	0,984

**Tableau II. 10 :** Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich relatifs au RHB

Adsorbant	T (°C)	Kf	n	R <sup>2</sup>
Matériau argileux	25	1,213	1,400	0,988
	40	1,929	1,523	0,991
	55	2,543	1,587	0,995

Les résultats enregistrés dans les tableaux (II.7) montrent que les coefficients de détermination obtenus en appliquant l'équation de Freundlich ( $0,98 \leq R^2 \leq 0,99$ ) sont beaucoup mieux satisfaisantes comparativement au modèle de Langmuir.

Le paramètre  $n$  lié à l'intensité de l'adsorption indique que l'adsorption est favorable (l'intensité de l'adsorption est élevée). Les valeurs de  $n$  sont supérieures à 1 ( $n \geq 1,56$ ), cela signifie que l'adsorption du BM et RHB est favorable indiquant une bonne adsorption avec la formation des liaisons fortes entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les valeurs de  $K_f$  sont élevées, cela indique une bonne capacité d'adsorption.

### Conclusion

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'adsorption sur l'élimination des colorants. Elle concerne l'adsorption des colorants (Bleu de Méthylène et la Rhodamine B) sur une argile préparée au laboratoire suivie d'une optimisation de la capacité d'adsorption par la planification des expériences en utilisant les analyses spectroscopiques (UV-vis).

Nous avons étudié l'influence du temps de contact, la concentration initiale du colorant, et le pH de la solution sur le processus d'adsorption des colorant Bleu de Méthylène et la Rhodamine B sur le matériau préparé. Les résultats montrent une bonne élimination du polluant organique choisi. L'élimination des BM et RHB par l'argile est rapide pendant les premières minutes de contact jusqu'à l'obtention d'un palier qui correspond à l'équilibre au bout de 90 minutes. L'étude de l'effet du pH montre que l'efficacité de fixation de colorant atteinte son maximum à un pH égal à 4.

L'adsorption des deux colorants (BM, RHB) sur l'argile a été modélisée en utilisant les isothermes les plus courants, le modèle de Langmuir et Freundlich.

L'isotherme qui décrit mieux les différents tests d'adsorptions est celui de Freundlich, avec des valeurs  $n$  supérieures à 1 ( $n \geq 1,56$ ), et des coefficients de corrélation entre (0,98 et 0,99).

Dans le domaine du traitement et de la dépollution des eaux, l'adsorption sur notre matériau reste une technique très répandue et facile à implémenter. On constate notamment qu'il constitue un adsorbant efficace et à faible coût pour retirer les colorants anioniques des eaux usées.

- [1] <https://www.studysmarter.fr/resumes/ingenierie/genie-chimique/adsorption/>
- [2] [https://elearning.univ-eloued.dz/pluginfile.php/44305/mod\\_resource/content/1/Ph%C3%A9nom%C3%A8ne%20d%E2%80%99adsorption%20%20.pdf](https://elearning.univ-eloued.dz/pluginfile.php/44305/mod_resource/content/1/Ph%C3%A9nom%C3%A8ne%20d%E2%80%99adsorption%20%20.pdf)
- [3] G. Feng, B. Zhou, R. Yuan, S. Luo, N. Gai, and H. Chen, "Influence of soil composition and environmental factors on the adsorption of per- and polyfluoroalkyl substances: A review," *Science of The Total Environment*, vol. 925, p. 171785, 2024.
- [4] (Dabrowski, 2001).
- [5] (Al-Ghouti and Da'ana, 2020; Rouquerol et al., 2014).
- [6]. Hardiljeet K. Boparai \*, Meera Joseph, Denis M. O'Carroll. *Materials Kinetics and thermodynamics of cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles*, Volume 186, Issue 1, Page458-465, 15 February (2011).
- [7] Ayawei N, Ekubo A. T, Wankasi D, Dikio E. D. Adsorption of Congo Red by Ni/Al-CO<sub>3</sub>: Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Studies, *Orient J Chem* (2015);31(3).
- [8] <https://www.univ-usto.dz/faculte/fac-chimie/wp-content/uploads/2022/04/Procedes-dAdsorption-ADSORPTION.ppt-M1GPE-2020-Partie-3.pdf>
- [9] Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89: 31-59, 1963.
- [10] Weber, W.J. *Adsorption in physical process for water quality control*, Ed. by Metacalf R.L. and PITTS J.N., Willey - Interscience, New York, Chap. 5: 199-259, (1972)

- [11] Kavita, D., Namasivayam, C., Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption b coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98: 14-21, 2007.
- [12] Weber, W.J., Morris, J.C., Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89: 31-59, 1963.
- [13] Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Ozdemir, C., Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 194-203, 2007.
- [14] Belkebir. Z, Valorisation des déchets agro-alimentaires cas des grignons d'olives, Mémoire de Magister, Université de Boumerdes, (2007)
- [15] E. KOLLER, Génie chimique, Edition Dunon, (2001).
- [16] Gharbi Hanane kheira, Guentrah Khadidja, Isothermes d'adsorption d'un polluant de l'industrie textile, Mémoire de Master, Génie chimique université de Mostaganem (2021).
- [17] N. Kumari, C. Mohan, Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 24 (2021) 1-29.
- [18] N. Kumari, C. Mohan, Basics of clay minerals and their characteristic properties. *Clay Clay Miner*, 24 (2021) 1-29.
- [19] A. Inagawa, K. Saito, A. Sasaki, and N. Uehara, "Dataset for reproducing absorption spectra of methyl orange from the RGB values of microscopic images," *Data Br.*, vol. 31, p. 105998, 2020.
- [20] S. Lagergren, "About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances.," *K. Sven. Vetenskapsakademiens Handl.*, vol. 24, pp. 1–39, 1898.

- [21] <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/20039/M%C3%A9moire%20PDF.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [22] G. Cao, M. Gao, T. Shen, S. Guo, B. Zhao, and Q. Zhao, “Asymmetric gemini surfactants modified vermiculite- and silica nanosheets- based adsorbents for removing methyl orange and crystal violet,” *Colloids Surfaces A*, vol. 596, no. January, p. 124735, 2020.
- [23] A. A. A. Darwish, M. Rashad, and H. A. Al-aoh, “Methyl orange adsorption comparison on nanoparticles: Isotherm, kinetics, and thermodynamic studies,” *Dye. Pigment.*, pp. 1– 32, 2018.
- [27] J. Tang, L. Zong, B. Mu, Y. Zhu, and A. Wang, “Preparation and cyclic utilization assessment of palygorskite / carbon composites for sustainable efficient removal of methyl violet,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 161, pp. 317–325, 2018.
- [28] Daneshvar N., Salari, D., Khataee, A.R., *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 157 (2003) 111.
- [29] A. Inagawa, K. Saito, A. Sasaki, and N. Uehara, “Dataset for reproducing absorption spectra of methyl orange from the RGB values of microscopic images,” *Data Br.*, vol. 31, p. 105998, 2020.
- [30] M, Boumelik. Etude d'adsorption d'un polluant sur des matériaux de la région de Béchar. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister, Université de sciences et de la technologie d'Oran Mouhamed Boudiaf. p. 11. 2016.
- [31] G. Cao, M. Gao, T. Shen, S. Guo, B. Zhao, and Q. Zhao, “Asymmetric gemini surfactants modified vermiculite- and silica nanosheets- based adsorbents for removing methyl orange and crystal violet,” *Colloids Surfaces A*, vol. 596, no. January, p. 124735, 2020

- [32] Z. Zhang, G. Wang, W. Li, L. Zhang, T. Chen, and L. Ding, "Degradation of methyl orange through hydroxyl radical generated by optically excited biochar: Performance and mechanism," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, p. 125034, 2020.
- [33] G. Ho, Y. S. McKay, "Pseudo-second order model for sorption process," *ProcessBiochem.*, vol. 34, pp. 451–465, 1999.
- [34] Tunay O., Kabdasli I., Ohron D., Cansever G., Use and mineralization of water in leathertanning processes, *Water Sci. Technol.*, 40; 1999: 237-44.
- [35] Hunger, K. *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications*. Weinheim (Allemagne): Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA,(éd.) 2003.
- [36] NAIT M. *Application des tiges de dattes dans l'adsorption des polluants organiques*. Mémoire magister, Université de Souk Ahras, 2014.
- [37] T. Tanaka, K. Tsuzuki, *Chemical Organic Matter in Secondary Treated Municipal Wastewater By Using Methods Involving Ozone, Ultraviolet Radiation And Tio2 Catalyst*, *Water Science And Technology* 43, 259-302, 200.
- [38] <https://dspace.univ-ouargla.dz/jspui/bitstream/123456789/25084/1/Hocine.pdf>
- [39] E. Bulut, M. Ozacar, I.A. Sengil, *Microporous Mesoporous Mater.* 115 234–246, (2008).
- [40] C.A. Basar, *J. Hazard. Mater. B* 135,232–241. (2006).
- [41] C.H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.*, 93 (1960) 3973.
- [42] <http://e-biblio.univ-mosta.dz/bitstream/handle/123456789/985/CD24.pdf?sequence=1&isAllowed=y>.
- [42] Rouquerol et al., 2014.