



## Mémoire de Master

Présenté par :

- **SADOUNE Dyna**

*En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie*

*Spécialité : Chimie des matériaux*

**Thème :**

***Etude comparative de l'élimination du sel de sodium Orange II dans une solution aqueuse***

**Soutenu le :**

**Devant le jury composé de :**

<b>Nom &amp; Prénom</b>	<b>Département d'affiliation</b>	<b>Qualité</b>
AZOUZ L'hachemi	Chimie	Président
HAYOUN Bahdja	Chimie	Examinatrice
BOUNOURI Yassine	Chimie	Encadrant

**2023-2024**

## *Remerciements*

*Je remercie dieu de m'avoir donné la volonté et la patience d'accomplir ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon encadrant **Mr BOUNOURI Yassine**, pour sa confiance et son soutien qui ont été une source de motivation et d'inspiration. Je le remercie pour sa précieuse guidance, ses conseils, et son accompagnement avec bienveillance tout au long de ce travail.*

*Je remercie également les membres de jury, pour leur temps et leur intérêt pour ce mémoire.*

*Je suis reconnaissante à Mme **SIFAOUI** et Mme **HABI** pour leur gentillesse.*



**Dédicaces**

*Je dédie ce travail*

*A l'âme de mon père, que dieu lui accorde le paradis.*

*A ma chère mère pour son amour, son encouragement, et sa sagesse infinie.*

*A mon cher frère, mes chères sœurs, et mes chers neveux.*

*A mon cher mari pour sa présence et son soutien.*

*A toute personne aimée.*

## Sommaire

Liste d'abréviations, de sigles et de symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

**INTRODUCTION**.....1

### **PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE**

**I.1. Les colorants** .....3

I.1.2. Classification des colorants.....3

I.1.2.1. Classification chimique.....3

I.1.2.2. Classification tinctoriale.....4

I.1.3. Utilisation des colorants .....5

I.1.4. Toxicité des colorants .....5

I.1.5. Procédés de traitement des colorants .....6

**I.2. L'adsorption** .....8

I.2.1. Adsorption physique .....8

I.2.2. Adsorption chimique .....9

I.2.3. Paramètres influant sur l'adsorption .....9

I.2.4. Mécanisme d'adsorption .....10

I.2.5. Cinétique d'adsorption .....11

I.2.5.1. Cinétique de pseudo premier ordre .....11

I.2.5.2. Cinétique de pseudo second ordre .....11

I.2.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire .....12

I.2.6. Isothermes de l'adsorption.....12

I.2.7. Principaux modèles d'isothermes d'adsorption .....15

I.2.7.1. Isotherme de Langmuir .....15

I.2.7.2. Isotherme de Freundlich .....15

I.2.7.3. Isotherme de Temkin .....16

I.2.7.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich .....17

I.2.8. Les adsorbants .....17

I.2.8.1. Le charbon actif .....18

I.2.8.2. Les argiles .....19

I.2.8.3. Les zéolites .....22

I.2.8.4. Les adsorbants synthétiques .....23

**PARTIE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

II.1. Matériels utilisés .....	24
II.2. Réactifs.....	23
II.2.1. Le charbon actif .....	23
II.2.2. L'argile .....	23
II.2.3. Sel de sodium Orange II .....	25
II.3. Techniques de caractérisation .....	26
II.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	26
II.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) .....	26
II.3.3. Mesures texturales (Méthode BET) .....	27
II.3.4. Spectroscopie UV-visible .....	28
II.3.5. Détermination du pH de point de charge nulle (pHpzc) .....	29
II.4. Protocole expérimental d'adsorption .....	30
II.5. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination .....	30

**PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION**

III.1. Caractérisation physico-chimique des adsorbants .....	32
III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) .....	32
III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	33
III.1.3. Propriétés texturales.....	34
III.1.4. Détermination du pH à charge nulle ( <i>pHPCZ</i> ).....	34
III.2. Résultats d'adsorption de l'orange II .....	35
III.2.1. Influence de la masse d'adsorbant.....	37
III.2.2. Influence du pH.....	37
III.2.3. Influence du temps de contact et de la concentration initiale du colorant.....	38
III.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	40
III.2.4.1. Modèle cinétique du second ordre.....	40
III.2.4.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire .....	42
III.2.5. Isotherme d'adsorption.....	44
III.2.5.1. Types d'isothermes d'adsorption.....	44
III.2.5.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	45
III.2.6. Influence de la vitesse d'agitation.....	47
III.2.7. Influence de la température.....	47
III.2.8. Etude thermodynamique de l'adsorption.....	48
<b>CONCLUSION</b> .....	51

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## LISTE DES SYMBOLES ET SIGLES

$\alpha$	Pente de la droite transformée BET
$\beta$	Ordonnée à l'origine de la droite transformée BET.
$\Delta G$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation de l'enthalpie libre.
$\Delta G^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation de l'enthalpie libre standard
$\Delta H$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation d'enthalpie
$\Delta H^\circ$ (kJ. mol <sup>-1</sup> )	Variation d'enthalpie standard
$\Delta S$ (J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	Variation d'entropie
$d_{hkl}$ (nm)	Distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire hkl)
$\theta$	Angle d'incidence des Rayons X
$\lambda$ (nm)	Longueur d'onde des rayons X.
$\lambda_{\max}$ (nm)	Longueur d'onde maximale
$\sigma$ (Å <sup>2</sup> )	Surface occupée par une molécule de vapeur.
w (trs. min <sup>-1</sup> )	Vitesse d'agitation
A	Absorbance
C	Constante BET caractéristique du système gaz – solide étudié
$C_e$ (mg. L <sup>-1</sup> )	Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre
$C_i$ (mg. L <sup>-1</sup> )	Concentration initiale du colorant
$C_t$ (mg. L <sup>-1</sup> )	Concentration du colorant dans le surnageant à l'instant t
% élimination	Taux d'élimination
$K_F$	Coefficient de Freundlich
$K_L$ (L. mg <sup>-1</sup> )	Constante de Langmuir caractéristique
$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse du premier ordre
$k_2$ (mg. g <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	Constante de vitesse du second ordre
$k_d$ (mg .g <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire
$K_d$	Coefficient de distribution
1/n	Paramètre de Freundlich
P (atm)	Pression
$P_0$ (atm)	Pression de vapeur saturation.
P/P <sub>0</sub>	Pression relative
m (g)	Masse de l'adsorbant
$q_e$ (mg. G <sup>-1</sup> )	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre

$q_{\max}$ (mg. g <sup>-1</sup> )	Capacité maximale d'adsorption
$q_t$ (mg. g <sup>-1</sup> )	Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t
R (J. mol <sup>-1</sup> . K <sup>-1</sup> )	Constante des gaz parfaits
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique calculée par la méthode BET
S <sub>mic</sub> (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	Surface microporeuse
S <sub>ext</sub> (m <sup>2</sup> . g <sup>-1</sup> )	Surface spécifique externe
t (min)	temps de contact
T (°C ou K)	Température
V (ml)	Volume de la solution
V <sub>ads</sub> (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Volume adsorbé
V <sub>M</sub> (l/mol)	Volume molaire
V <sub>mic</sub> (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Volume des micropores
V <sub>tot</sub> (cm <sup>3</sup> . g <sup>-1</sup> )	Volume total

### **Sigles**

DRX	Diffraction des Rayons X
IRTF	Infrarouge à Transformée de Fourier
BET	Brunauer Emmett et Teller
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
UV	Ultra – Violet

## Liste des figures

<b>Figure I.1.</b> Schématisation du phénomène d'adsorption.....	8
<b>Figure I.2.</b> Etapes du mécanisme d'adsorption.....	10
<b>Figure I.3.</b> Les différents types des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.....	13
<b>Figure I.4.</b> Charbon actif en poudre et en grain actif en grain.....	18
<b>Figure I.5.</b> Les différentes formes de l'argile.....	19
<b>Figure I.6.</b> Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.....	20
<b>Figure I.7.</b> Différents types de structures zéolitiques.....	22
<b>Figure I.8.</b> Adsorbants synthétiques.....	23
<b>Figure II.1.</b> Spectrophotométrie UV-visible SHIMADZU 1800 UV UV piloté par un ordinateur.....	28
<b>Figure II.2.</b> Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.....	30
<b>Figure III.1.</b> Spectre DRX des deux adsorbants.....	32
<b>Figure III.2.</b> Spectres IRTF des deux adsorbants.....	33
<b>Figure. III.3.</b> Détermination du point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ ) des adsorbants.....	35
<b>Figure. III.4.</b> Spectre UV-visible du de l'Orange II.....	36
<b>Figure. III.5.</b> Courbe d'étalonnage.....	36
<b>Figure III.6.</b> Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'orange II.....	37
<b>Figure III.7.</b> Influence du pH sur l'adsorption de l'orange II.....	38
<b>Figure III.8.</b> Evaluation de la quantité de l'orange II adsorbée sur le charbon en fonction du temps de contact et de la concentration.....	39
<b>Figure III.9.</b> Evaluation de la quantité de l'orange II adsorbée sur l'argile en fonction du temps de contact et de la concentration.....	37
<b>Figure III.10.</b> Représentation du modèle du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'Orange II sur le charbon à différentes concentrations à $T = 25^{\circ}C$ .....	41
<b>Figure III.11.</b> Représentation du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'Orange II sur l'argile à différentes concentrations à $T = 25^{\circ}C$ .....	41
<b>Figure III.12.</b> Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'Orange II sur le charbon à différentes concentrations à $T = 25^{\circ}C$ .....	43
<b>Figure III.13.</b> Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'Orange II sur l'argile à différentes concentrations à $T = 25^{\circ}C$ .....	43
<b>Figure III.14.</b> Isothermes d'adsorption de l'Orange II.....	44
<b>Figure III.15.</b> Variation de $1/q_e$ en fonction de $1/C_e$ .....	45
<b>Figure III.16.</b> Variation de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln C_e$ .....	45
<b>Figure III.17.</b> Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'orange II.....	47
<b>Figure III.18.</b> Influence de la température sur l'adsorption de l'orange II.....	48
<b>Figure III.19.</b> Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'orange II.....	49



## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Principaux groupes chromophores et auxochromes.....	3
<b>Tableau I.2.</b> Classification chimiques des colorants.....	4
<b>Tableau I.3.</b> Taux de fixation et de rejet pour les différentes classes de colorants.....	5
<b>Tableau I.4.</b> Avantages et Inconvénients de procédés de traitements des colorants.....	7
<b>Tableau I.5.</b> Comparaison entre physisorption et chimisorption.....	9
<b>Tableau I.6.</b> Classification des isothermes selon Giles et al.....	14
<b>Tableau I.7.</b> Principales caractéristiques du charbon actif.....	19
<b>Tableau I.8.</b> Les principales classes des argiles.....	21
<b>Tableau II.1.</b> Composition chimique de l'argile.....	25
<b>Tableau II.2.</b> Caractéristiques physico-chimiques de l'Orange II .....	25
<b>Tableau III.1</b> Propriétés structurelles de l'argile.....	34
<b>Tableau III.2.</b> Constantes de vitesse $k_2$ et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) de l'Orange II sur les deux adsorbants .....	42
<b>Tableau III.3.</b> Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.....	46
<b>Tableau III.4.</b> Résultats de l'étude thermodynamique.....	50

## INTRODUCTION

Le terme « pollution » signifie l'introduction de substances toxiques dans l'environnement. La pollution par certains produits chimiques d'origine industrielle (comme les hydrocarbures et les colorants) ou agricole (tels que les engrais et les pesticides) [1] affecte tous les aspects de notre environnement : le sol, l'air et l'eau [2]. L'eau, essentielle pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes, est la ressource la plus précieuse de notre planète. La pollution de l'eau est devenue une préoccupation majeure en raison de la rareté des ressources en eau et de l'augmentation des volumes d'eaux usées produits par divers secteurs d'activité.

La pollution des sources d'eau est le résultat du rejet des eaux usées insuffisamment traitées, en particulier, les effluents industriels qui présentent un caractère toxique beaucoup plus prononcé [3]. Ces rejets représentent une menace à long terme pour la production d'eau potable. Pour cela, il est impératif de réduire ces émissions polluantes.

La contamination des eaux par divers polluants, notamment les colorants, constitue un problème majeur. Ces colorants, couramment utilisés dans de nombreux secteurs tels que l'automobile, la chimie, les cosmétiques et le textile, font partie des effluents industriels les plus fréquemment rejetés dans l'environnement [4]. En particulier, l'industrie textile est considérée comme l'un des principaux pollueurs des réservoirs d'eau. Les rejets industriels contenant des colorants synthétiques sont souvent déversés directement dans les milieux aquatiques sans traitement préalable, aggravant ainsi la pollution de l'eau [5].

La présence d'eau fortement contaminée par des substances toxiques, comme les colorants, représente un danger pour l'équilibre écologique [6], même à de très faibles concentrations. En raison de leur grande stabilité et de leur difficulté à se biodégrader, ces substances causent de sérieux problèmes environnementaux et sanitaires, étant potentiellement cancérigènes et mutagènes. Il est donc essentiel de réduire et de limiter ces polluants organiques de manière écologique et durable en adoptant des méthodes de traitement appropriées [7]. Plusieurs techniques de dépollution, telles que la coagulation-floculation [8], l'oxydation chimique [9], la flottation en mousse [10], l'électrolyse [11], la photocatalyse [12], l'adsorption [13], les membranes [14] et la dégradation biologique [15] ont été largement étudiées dans le but d'éliminer les colorants des eaux usées. Parmi ces différentes méthodes, une attention considérable a été accordée aux technologies d'adsorption pour la décoloration des effluents d'eaux usées. Cette méthode non destructive et à faible consommation d'énergie est très efficace, flexible, peu coûteuse, ne nécessite pas de solvants organiques toxiques et peut être réalisée à l'aide de matériaux respectueux de l'environnement [16,17]. L'application de cette technique est basée sur l'utilisation de différents adsorbants, tels que le charbon actif [18], les biomasses

végétales [19], les argiles [20], les zéolithes [21], les nanotubes de carbone modifiés [22] et l'hydroxyde double stratifié [23].

L'objectif principal de cette présente étude est de comparer l'efficacité de l'élimination d'un polluant organique (sel de sodium Orange II) dans une solution aqueuse par l'argile et le charbon actif. En analysant les performances d'adsorption de ces deux matériaux dans des conditions expérimentales contrôlées.

Ce travail est structuré en trois parties :

La première partie est une synthèse bibliographique qui présente des généralités sur les colorants ainsi que leur impact sur l'environnement et sur les différentes techniques utilisées pour l'élimination des polluants organiques notamment l'adsorption, et les différents adsorbants utilisés.

La deuxième partie expose le matériel et les différentes méthodes de caractérisation ainsi que le protocole expérimental utilisé dans cette étude.

Pour la troisième partie, elle est consacrée à la présentation de l'ensemble des résultats obtenus et leur discussion.

Cette étude est complétée par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives d'études.

## PARTIE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. Les colorants

Un colorant est un composé chimique (organique) qui colore de façon permanente une substance [24]. Il se caractérise par sa capacité d'adsorber des radiations lumineuses dans le spectre visible (400 à 800 nm). Les matières colorantes possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur appelés chromophores et des groupements qui permettant leur fixation appelés auxochromes. Le [tableau I. 1](#) représente le classement des groupements chromophores et auxochromes [25].

**Tableau I.1.** Principaux groupes chromophores et auxochromes [26].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO= ou N-OH)	Méthylamine (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (-C=O)	Diméthylamine (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (C=C)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou NO <sub>3</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C-S)	Groupement donneurs d'électrons

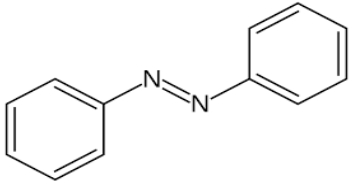
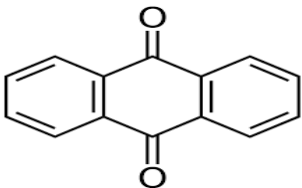
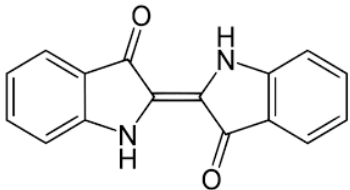
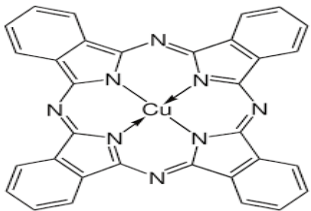
## I.1.2. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés en fonction de leur mode d'application sur les substrats ou leur structure chimique [27]. Nous distinguons deux catégories de classification :

## I.1.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore. Le [tableau I. 2](#) rassemble les groupes de colorants les plus importants [28].

Tableau I.2. Classification chimique des colorants.

Colorants	Description
 <p>Azoïques</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 50 % de la production mondiale de matières colorantes ;</li> <li>- 10 à 15 % sont rejetés dans le réseau d'assainissement ;</li> <li>- Des composés organiques cancérogènes et nocifs pour la santé humaine.</li> </ul>
 <p>Anthraquinoniques</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- 23 % de la production des colorants synthétiques ;</li> <li>- Stabilité à la lumière et aux agents chimiques ;</li> <li>- Permet l'obtention des nuances : orange, rouge, vert et bleu ;</li> </ul>
 <p>Indigoïdes</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solidité à la lumière ;</li> <li>- Résistance au traitement de lavage.</li> </ul>
 <p>Phtalocyanines</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Grande stabilité et très utilisé ;</li> <li>- Structure complexe basée sur l'atome central du cuivre.</li> </ul>

### I.1.2.2. Classification tinctoriale

Le classement des colorants est renseigné sur leur solubilité, leur affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Cette force varie en fonction de la liaison entre le colorant et le substrat [29]. Les différentes catégories qui sont classées en fonction de la nature du groupe auxochrome sont [30, 31] :

- **Les colorants anioniques** : solubles dans l'eau grâce à leur groupement sulfonate ou carboxylate, permettant de teindre les fibres animales (soie) et les fibres acryliques (nylon).

- **Les colorants cationiques** : ils ont une bonne solubilité dans l'eau, ils sont reconnus pour leurs nuances brillantes. Les liaisons se forment entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.
- **Les colorants de cuve** : ils sont insolubles dans l'eau, ils sont couramment employés sur le coton et le lin, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation.
- **Les colorants à mordants** : ils contiennent un ligand fonctionnel capable de réagir avec un sel d'aluminium, de cuivre ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- **Les colorants dispersés** : peu solubles dans l'eau, ils sont utilisés dans la teinture des fibres manufacturées.
- **Les colorants réactifs** : c'est des substances hydrosolubles qui renferment principalement des groupes chromophores provenant des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. Il s'agit de la dernière catégorie de colorant qui a fait son apparition sur le marché.

Le [tableau I. 3](#) résume le taux de fixation et de rejet pour les différentes classes de colorants

**Tableau I.3.** Taux de fixation et de rejet pour les différentes classes de colorants [32].

Classe de colorants	Fixation (%)	Rejet (%)
Anionique	80-93	7-20
Cationique	97-98	2-3
De cuve	80-95	5-20
A mordant	80-92	8-20
Dispersé	60-70	30-40
Réactif	50-80	20-50

### I.1.3. Utilisation des colorants

De nos jours, l'industrie des colorants joue un rôle crucial en raison de leur utilisation massive dans divers secteurs. Les colorants sont largement employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs et des matières plastiques. Ils sont également employés pour la fabrication de peintures, d'encre d'imprimerie, comme additifs pour la coloration de produits alimentaires et pharmaceutiques. De plus les colorants sont employés dans l'industrie des cosmétiques, de la photographie [33].

### I.1.4. Toxicité des colorants

Bien que les colorants améliorent notre quotidien, la plupart présentent des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement. Ils peuvent engendrer une pollution

visuelle et générer des effluents persistants et toxiques, nuisant aux écosystèmes aquatiques [34].

De nombreuses études ont mis en évidence les effets néfastes de certains colorants, notamment des réactions allergiques, des troubles respiratoires, des effets mutagènes et cancérigènes.

Ces constats soulignent la nécessité d'une réglementation stricte et de poursuivre les efforts de recherche pour identifier des alternatives de colorants plus sûres et écologiques. Une meilleure compréhension des mécanismes de toxicité des colorants est essentielle pour minimiser les risques liés à leur utilisation à grande échelle [35].

### **I.1.5. Procédés de traitement des colorants**

Une quantité considérable de colorants est rejetée dans l'environnement, ce qui suscite l'intérêt des chercheurs pour développer des méthodes de traitement efficaces afin d'éliminer ces polluants et de réduire leurs impacts néfastes. Ces méthodes de dépollution se répartissent en trois catégories [36- 39] :

- **Les méthodes chimiques** : elles utilisent des réactifs et des processus chimiques pour dégrader ou transformer les molécules de colorants. On distingue l'oxydation chimique classique (les contaminants sont transformés en produits moins nocifs et plus faciles à éliminer), et l'oxydation chimique avancée qui repose sur l'utilisation de techniques et de réactifs plus puissants et spécifiques visant à parvenir à une élimination complète.

- **Les méthodes physiques** : elles séparent physiquement les colorants de l'eau par coagulation-floculation, filtration membranaire, adsorption, ou électrochimie.

- **Les méthodes biologiques** : elles exploitent les capacités métaboliques de micro-organismes ou de plantes pour décomposer et décolorer les effluents contaminés. Le traitement peut être aérobique (en présence de l'oxygène), ou anaérobique (avec absence d'oxygène).

Le choix de la meilleure approche dépend de plusieurs facteurs, comme l'efficacité de traitement, les coûts, la complexité de mise en œuvre et l'adaptabilité aux conditions locales. Une combinaison de plusieurs méthodes peut parfois être nécessaire.

Le [tableau I. 4](#) regroupe les avantages et les inconvénients des différents procédés utilisés pour le traitement des colorants [33].

Tableau I.4. Avantages et Inconvénients de procédés de traitements des colorants.

<b>Technologies</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b><i>Coagulation/ Floculation</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Equipement simple</li> <li>- Décoloration relativement rapide</li> <li>- Réduction significative de la demande chimique en oxygène</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation de boues</li> <li>- Coagulants non réutilisables</li> <li>- Réduction spécifique de la couleur</li> </ul>
<b><i>Filtration sur membranes</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Utilisation simple et rapide</li> <li>- Pas de produit chimique</li> <li>- Faible besoin énergétique</li> <li>- Réduction significative de la couleur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Investissement important</li> <li>- Sélectif</li> </ul>
<b><i>Adsorption</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Méthode simple</li> <li>- Réduction efficace de la couleur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Coûts de fonctionnement élevés (pour les adsorbants synthétiques)</li> <li>- Lent et limité en volume</li> </ul>
<b><i>Oxydation chimique classique</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mise en œuvre facile</li> <li>- Utilise des oxydants puissants et variés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Formation des sous-produits de chloration</li> <li>- Efficacité limitée pour certains colorants</li> </ul>
<b><i>Oxydation chimique avancée</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Traitements de gros volumes</li> <li>- Opération simple</li> <li>- Réduction efficace de la couleur</li> <li>- Destruction effective des composés organiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Investissement et coûts de fonctionnement très élevés</li> </ul>
<b><i>Traitement aérobie/ anaérobie</i></b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Approprié pour les colorants insolubles</li> <li>- Réduction de la couleur</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Spécifique à certains colorants</li> <li>- Produits de dégradation inconnus</li> <li>- Grande quantité de boues générées</li> </ul>



## I.2. L'adsorption

L'adsorption est une technique de traitement particulièrement bien adaptée pour éliminer une grande variété de composés toxiques présents dans l'environnement. Elle est largement utilisée dans le traitement et la purification des eaux usées, se présentant comme une méthode prometteuse grâce à sa facilité d'emploi et à son faible coût par rapport à d'autres procédés de traitement des colorants [40].

L'adsorption constitue aujourd'hui l'une des techniques de séparation les plus répandues dans de nombreux domaines. Ce processus consiste en la fixation de molécules contenues dans un fluide (gaz ou liquide), appelées adsorbat, à la surface d'un solide poreux, appelé adsorbant (figure I.1). Il s'agit d'un phénomène de modification de la concentration à l'interface grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau et les polluants, formant ainsi une liaison physique ou une interaction chimique. La nature de ces liaisons (physique ou chimique) permet de distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique [41].

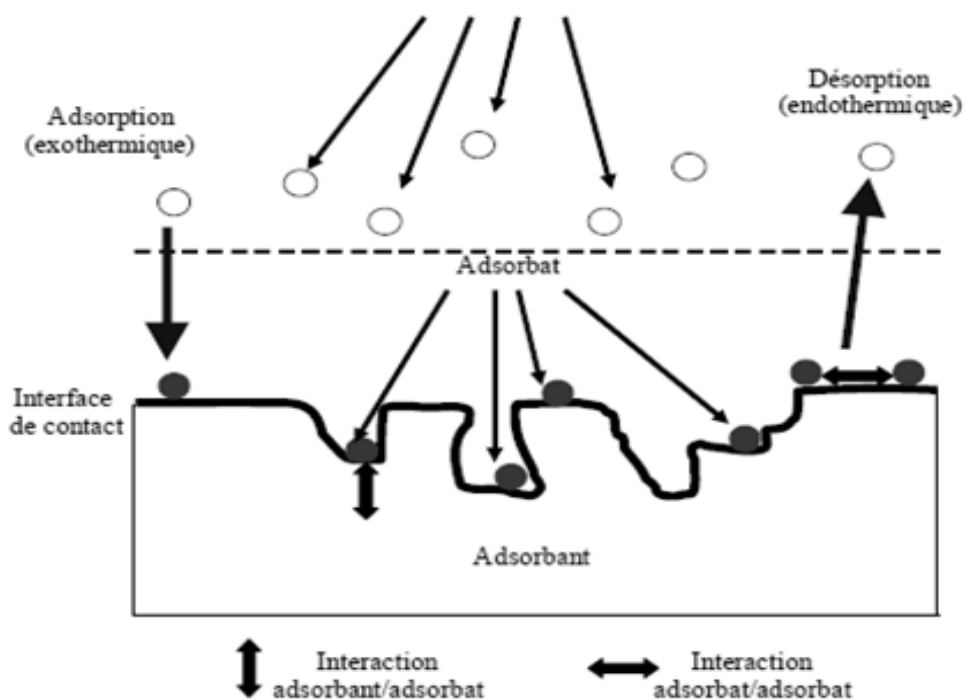


Figure I.1. Schématisation du phénomène d'adsorption.

### I.2.1. Adsorption physique

C'est un processus instantané, caractérisé par une vitesse d'adsorption rapide qui se produit à des températures relativement basses. Ce mécanisme représente l'adhérence des polluants aux surfaces externes des substances particulières, principalement par l'action de faibles forces, telles que les forces de Van der Waals [42].

### I.2.2. Adsorption chimique

La chimisorption se distingue de l'adsorption physique par les interactions impliquées, elle forme des liaisons chimiques entre les molécules adsorbées et les sites actifs de l'adsorbant, contrairement aux forces de Van der Waals de l'adsorption physique. Ce processus est généralement plus lent, souvent nécessitant une activation thermique, et est souvent irréversible en raison de la difficulté à rompre les liaisons chimiques [42].

Le [tableau I. 5](#) présente une comparaison entre les deux types d'adsorption.

**Tableau I.5.** Comparaison entre physisorption et chimisorption [43].

Paramètres	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	Entre 5 et 40 KJ/mol	Elevée > 80 KJ/mol
Nature de liaison	Van Der Waals	Covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Température	Relativement basse	Relativement Plus élevé
Réversibilité	Réversible pour les solides non poreux	Irréversible
Cinétique	Très rapide	Très lente
Nature de couche	Formation de monocouche et multicouches	Formation d'une monocouche

### I.2.3. Paramètres influant sur l'adsorption

Le processus d'adsorption est influencé par plusieurs paramètres, notamment [44] :

- **La surface spécifique** : La capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus la quantité de molécules adsorbées est grande.
- **La structure de l'adsorbant** : La distribution et la taille des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus de l'adsorption.
- **Porosité** : La porosité est liée à la répartition de la taille des pores, elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux.
- **La nature de l'adsorbant** : Les propriétés chimiques et physiques de l'adsorbant (sa structure poreuse, la densité et la nature des groupements fonctionnels) jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption.
- **La nature de l'adsorbat** : Règle de LUDELUIS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

- **pH** : Le pH du milieu est l'un des plus importants paramètres contrôlant l'adsorption en raison de son influence sur la structure de l'adsorbant et l'adsorbat.
- **Température** : une augmentation de température peut favoriser ou défavoriser l'adsorption selon le caractère exothermique ou endothermique du processus.
- **Temps de contact** : Un temps de contact plus long favorise l'adsorption et renforce la liaison entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.
- **Concentration des substances à adsorber** : L'équilibre d'adsorption dépend de la concentration initiale des substances à adsorber.
- **La masse et la taille moléculaire** : Des particules plus petites offrent une plus grande surface spécifique par unité de masse, augmentant ainsi la capacité d'adsorption.

#### I.2.4. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption est décomposé en plusieurs étapes, on distingue les plus importantes [45] :

- ✓ Etape 1 : transfert de matière de la solution vers la couche limite entourant la particule (très rapide).
- ✓ Etape 2 : transfert de la couche limite vers la surface de l'adsorbant (diffusion externe), elle est rapide.
- ✓ Etape 3 : transfert de la surface vers les sites d'adsorption (diffusion intra-particulaire dans le solide et dans les micropores et les macropores), elle est lente.
- ✓ Etape 4 : fixation et précipitation des solutés (très rapide).

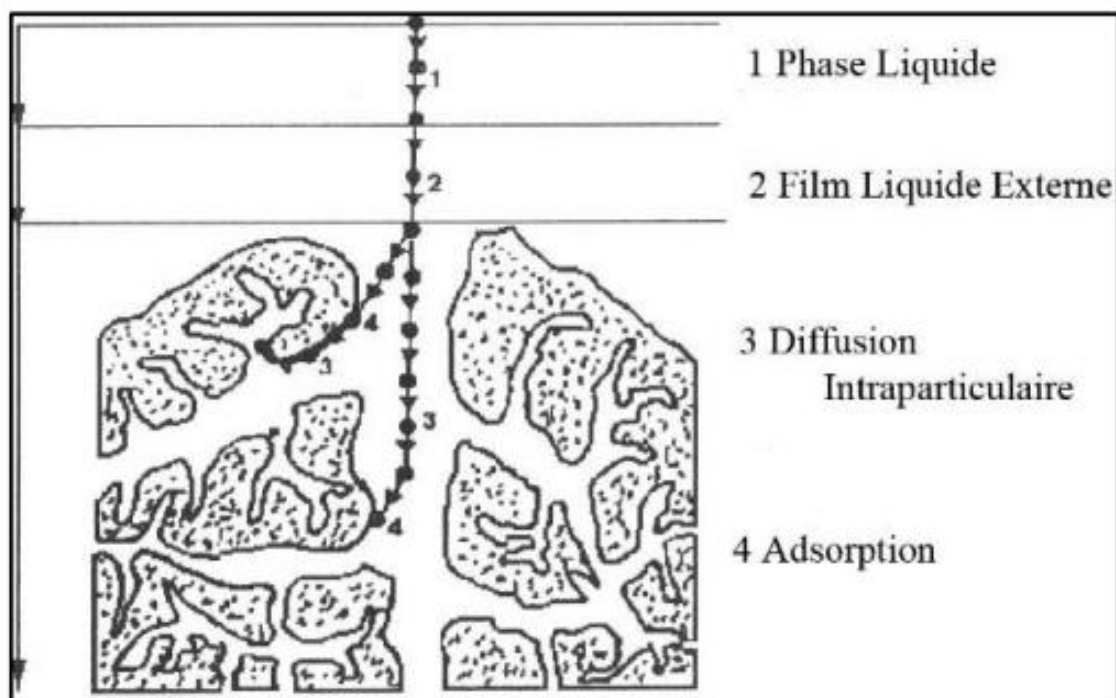


Figure I.2. Etapes du mécanisme d'adsorption.

### I.2.5. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption, qui est exprimée en termes de quantité de soluté adsorbée en fonction du temps de contact, fournit des informations sur les mécanismes d'adsorption et le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide [46]. La vitesse globale du processus d'adsorption est généralement limitée par l'étape la plus lente. Plusieurs modèles cinétiques sont mentionnés dans la littérature, mais les modèles suivants sont les plus courants pour l'adsorption de solutés en solution liquide :

#### I.2.5.1. Cinétique de pseudo premier ordre

Il s'agit du modèle cinétique le plus ancien, proposé par Lagergen en 1898 [47]. Ce modèle suppose que l'adsorption se produit selon un mécanisme de pseudo premier ordre par rapport à la concentration de l'adsorbat en solution.

L'équation cinétique de ce modèle s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{I.1})$$

Avec :

$q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_1$  : Constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ )

En intégrant l'équation (I.1) on obtient [47] :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (\text{I.2})$$

On peut vérifier l'application de ce modèle à un système donné en observant la linéarité de la droite obtenue en portant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$ . La constante de vitesse  $k_1$  et  $q_e$  théorique peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue.

#### I.2.5.2. Cinétique de pseudo second ordre

Ce modèle est très répandu pour décrire les processus d'adsorption. Contrairement au modèle de pseudo premier ordre, il suppose que l'adsorption suit un mécanisme de pseudo second ordre par rapport à la concentration de l'adsorbat. L'équation du modèle est la suivante [48] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{I.3})$$

Avec :

$K_2$  : constante de vitesse de second ordre ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ )

Après l'intégration de l'équation (I.3), on obtient la forme linéarisée :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{I.4})$$

La représentation de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  dans un système répondant à la cinétique de second ordre donne une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente permettent de calculer la constante de vitesse  $k_2$  et  $q_e$  théorique.

### I.2.5.3. Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle, également appelé modèle de diffusion dans les pores, est l'un des modèles cinétiques utilisés pour décrire l'étape de diffusion interne lors du processus d'adsorption. L'équation associée à ce modèle s'écrit [49] :

$$q_t = K_d \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{I.5})$$

Où

$K_d$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ( $\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$ ).  $C$  ( $\text{mg/g}$ ) est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite.

Pour appliquer ce modèle, on trace  $q_t$  en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ). Si la régression linéaire obtenue passe par l'origine ( $C = 0$ ), cela signifie que la diffusion intra-particulaire est l'étape limitante du processus d'adsorption.

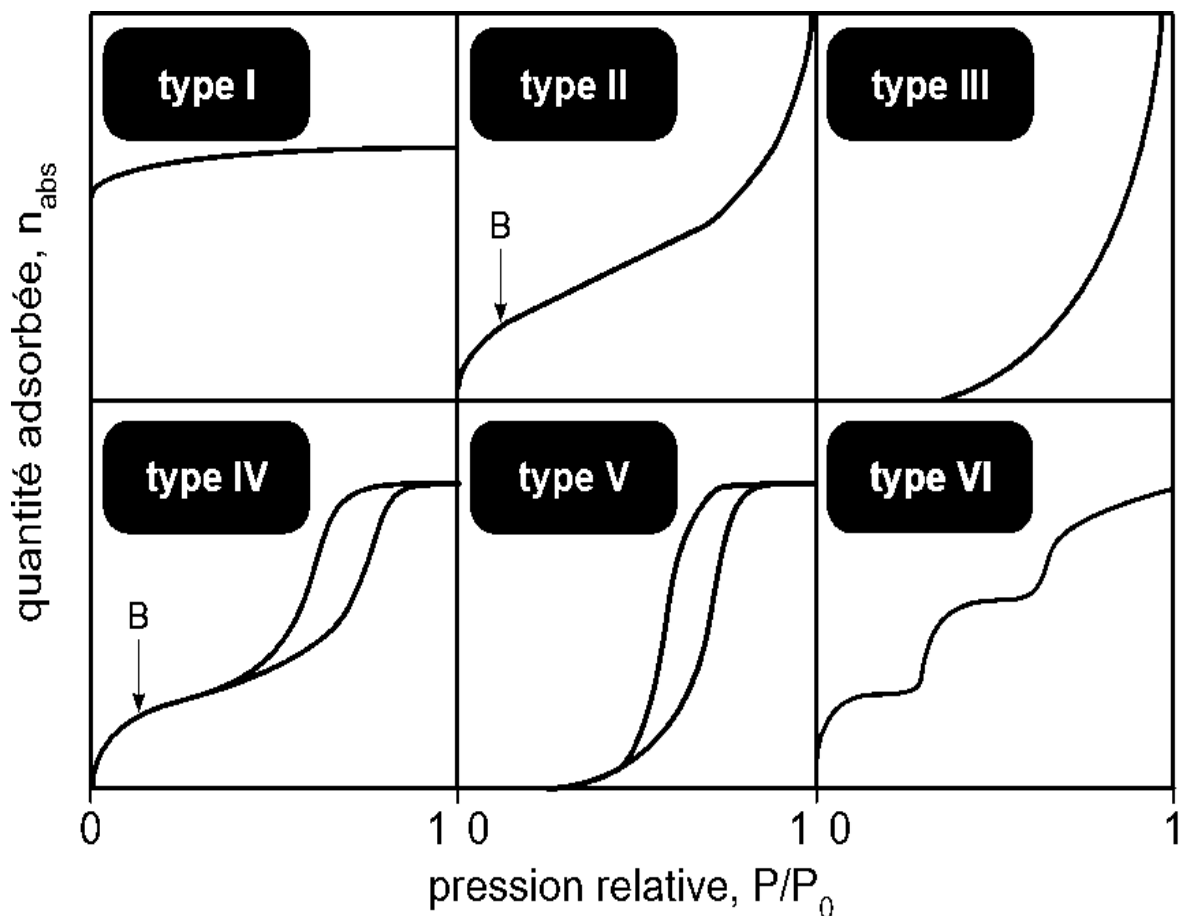
### I.2.6. Isothermes de l'adsorption

En analysant expérimentalement les variations de concentration d'un composé, on peut établir les isothermes d'adsorption spécifiques. Les isothermes d'adsorption sont des représentations graphiques qui décrivent la relation entre la quantité de soluté adsorbée par un adsorbant et la concentration du soluté en solution à l'équilibre, à une température donnée. La compréhension des caractéristiques d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat est essentielle pour concevoir et dimensionner efficacement les procédés d'adsorption.

L'IUPAC a proposé une classification des isothermes d'adsorption en six catégories principales (figure I. 3), offrant un cadre pour obtenir des informations détaillées sur la porosité, la texture et les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant dans le système étudié. En comparant l'allure des isothermes expérimentales à ces types théoriques, il est possible d'identifier le mécanisme d'adsorption prédominant. Les six catégories sont [50]:

- **Les isothermes de type I (Langmuir)** : obtenus avec des adsorbants microporeux. Ils sont typiques d'une adsorption en monocouche (isotherme de Langmuir), elles sont caractéristiques de l'adsorption sur le charbon actif et les zéolithes.
- **Les isothermes de type II (Sigmoïdale)** : caractéristique des adsorbants non poreux ou macroporeux, elle indique une adsorption en multicouches.

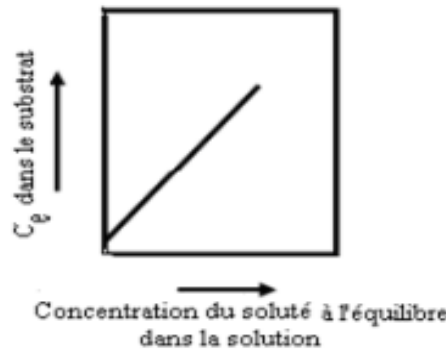
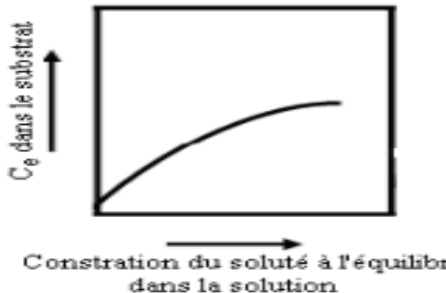
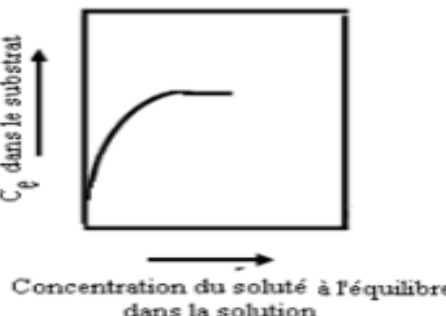
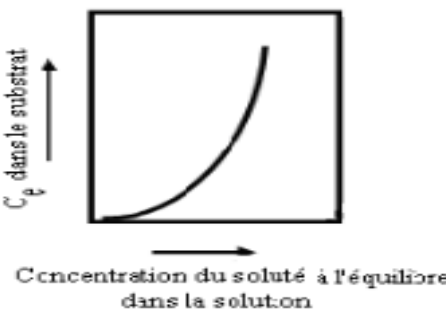
- **Les isothermes de type III** : se caractérise par la formation de deux couches multimoléculaires dès le début de l'adsorption. Les interactions adsorbat-adsorbant sont faibles.
- **Les isothermes de type IV** : caractéristique des adsorbants mésoporeux homogènes. Cette isotherme résulte de la formation de deux couches successives d'adsorbat sur la surface du solide, et elle se caractérise par la présence de condensation capillaire dans les mésopores.
- **Les isothermes de type V** : similaires à l'isotherme de type III, mais avec condensation capillaire (hystérésis), caractérisées par l'existence de mésopores et une faible interaction adsorbat/adsorbant.
- **Isotherme de type VI (Marche)** : se distingue par l'adsorption de plusieurs couches sur une surface non poreuse homogène, avec la formation d'une nouvelle couche adsorbée à chaque étape.



**Figure I.3.** Les différents types des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

En plus de la classification IUPAC basée sur la forme générale de l'isotherme, Giles et al [51], ont établi une autre classification qui se concentre sur la forme initiale de l'isotherme. Elle est divisée en quatre classes principales (S, L, H et C) ainsi que de nombreux sous-types. Cette classification met l'accent sur les interactions adsorbat-adsorbant et les affinités relatives. Le [tableau I.6](#) regroupe les différentes caractéristiques des quatre isothermes.

Tableau I.6. Classification des isothermes selon Giles et al [52].

Type de l'isotherme	Description	Allure de l'isotherme
<p><b>Type C</b> (partition constante)</p>	<p>Décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour les adsorbants. Cela signifie que le rapport entre la concentration du composé retenu sur la phase liquide et celle en solution est constante.</p>	<p style="text-align: center;">C</p> 
<p><b>Type L</b> (Langmuir)</p>	<p>Suggère une saturation progressive du solide. Permette d'expliquer les interactions chimiques ou physiques entre les molécules de soluté et l'adsorbant.</p>	<p style="text-align: center;">L</p> 
<p><b>Type H</b> (haute affinité)</p>	<p>Décrit une interaction forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ce cas a été distingué pour représenter les situations où le composé a une grande affinité pour la phase solide.</p>	<p style="text-align: center;">H</p> 
<p><b>Type S</b> (Sigmoïde)</p>	<p>Les molécules s'attirent par des forces de Van Der Waals et se regroupent en ilots dans lesquels elles se tracent les unes contre les autres. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption intérieure d'autres molécules.</p>	<p style="text-align: center;">S</p> 

### I.2.7. Principaux modèles d'isothermes d'adsorption

Les principaux modèles d'isothermes d'adsorption qui expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée sur des surfaces solides sont les suivants :

#### I.2.7.1. Isotherme de Langmuir

C'est un modèle mathématique qui est largement utilisé pour comprendre et quantifier les processus d'adsorption dans divers systèmes. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses fondamentales : il suppose que la surface de l'adsorbant est homogène, avec des sites d'adsorption identiques et équivalents. L'adsorption se fait en monocouche, ce qui signifie qu'une fois qu'une molécule adsorbée occupe un site, aucun autre adsorbant ne peut se fixer à ce site. De plus, il n'y a aucune interaction entre les molécules adsorbées. Enfin, il existe un équilibre dynamique entre l'adsorption et la désorption des molécules, permettant ainsi un échange constant jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint [53]. L'équation de Langmuir est exprimée comme suit :

$$q_e = q_m \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{I.6})$$

Où :

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_m$  : capacité maximale d'adsorption en monocouche ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

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

$K_L$  : constante de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

Pour vérifier l'adéquation du modèle de Langmuir aux données expérimentales, l'équation de Langmuir (I.6) peut être transformée en une forme linéaire :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m} \Rightarrow \frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{C_e K_L q_m} \quad (\text{I.7})$$

Cette forme linéaire nous permet de déterminer graphiquement les deux constantes  $K_L$  et  $q_m$  en traçant  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$ , ce qui produit une droite dont la pente est  $1/q_m$  et l'ordonnée à l'origine est  $1/K_L q_m$ . Alternativement, en traçant  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ , on obtient une droite avec une pente de  $1/K_L q_m$  et une ordonnée à l'origine de  $1/q_m$ .

Les caractéristiques essentielles du modèle de Langmuir peuvent être exprimées en termes de  $R_L$ , de facteur de séparation ou de paramètre d'équilibre  $R_L$  (constante sans dimension), exprimé par l'équation (I.8) [95] :



$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0}$$

Le paramètre  $R_L$  est considéré comme un indicateur plus fiable de l'adsorption et peut prendre quatre valeurs : pour une adsorption favorable  $0 < R_L < 1$ , pour une adsorption défavorable  $R_L > 1$ , pour une adsorption linéaire  $R_L = 1$ , et pour une adsorption irréversible  $R_L = 0$

### I.2.7.2. Isotherme de Freundlich

Il s'agit d'une équation empirique couramment utilisée pour la présentation de l'équilibre d'adsorption. Contrairement à l'isotherme de Langmuir, ce modèle suppose une adsorption en multicouches sur des sites d'adsorption hétérogènes. L'équation de l'isotherme de Freundlich est exprimée comme suit [54] :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (I.8)$$

Avec :

$K_f$  : Constante de Freundlich ( $\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$n$  : Coefficient de Freundlich

Le modèle linéaire de l'équation de Freundlich est exprimé sous la forme suivante

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (I.9)$$

Cette équation linéarisée nous permet de tracer  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , produisant une droite dont la pente est  $1/n$  et l'ordonnée à l'origine est  $\ln K_f$ .

Une valeur de  $1/n$  comprise entre 0 et 1 indique une adsorption favorable sur une gamme de concentrations. Plus  $1/n$  est proche de zéro, plus la variation de l'adsorption par rapport à la concentration est faible, ce qui reflète une surface de l'adsorbant très hétérogène [55].

### I.2.7.3. Isotherme de Temkin

C'est une autre approche pour décrire l'adsorption. Contrairement aux isothermes de Langmuir et de Freundlich, qui supposent des sites d'adsorption homogènes ou hétérogènes sans interactions significatives entre les molécules adsorbées, l'isotherme de Temkin prend en compte les interactions entre les molécules adsorbées et suppose que la chaleur d'adsorption diminue linéairement avec le taux de recouvrement de la surface [56]. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T \cdot C_e) \quad (I.10)$$

Où :

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue (K) ;

b : Constante de Temkin liée à la chaleur d'adsorption (J/mol) ;

$K_T$  : Constante de l'isotherme de Temkin (l/g).

La linéarisation de l'équation (I.10) donne :

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \quad (\text{I. 11})$$

Avec 
$$B = \frac{RT}{b} \quad (\text{I. 12})$$

La représentation de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  nous permet d'accéder aux valeurs de  $B$  et de  $K_T$ , qui nous permet par la suite de déduire  $b$ .

#### I.2.7.4. Isotherme de Dubinin-Radushkevich

C'est une approche utilisée pour décrire l'adsorption sur des surfaces microporeuses. Selon ce modèle, il est supposé que l'adsorption se déroule dans des pores (microporeux) de taille uniforme, avec un mécanisme de remplissage volumique des pores. De plus, il suggère que l'énergie d'adsorption suit une distribution gaussienne. La forme linéaire de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich est exprimée par l'équation suivante [57] :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2 \quad (\text{I. 13})$$

$q_m$  : Capacité maximale d'adsorption correspondant à la saturation des micropores par une monocouche (mg/g) ;

$\beta$  : est une constante liée à l'énergie d'adsorption ;

$\varepsilon$  : Potentiel de Polanyi (KJ/mol), exprimé mathématiquement dans l'équation (I.14) :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C_e) \quad (\text{I. 14})$$

Où :

$C_e$  : Concentration du soluté à l'équilibre.

R : Constante des gaz parfaits  $8,31 \times 10^{-3}$  (kJ/mol.K) ;

T : Température (K).

La représentation graphique de  $\ln q_e$  en fonction de  $\varepsilon^2$  nous permet d'accéder aux valeurs de  $q_m$  et de  $\beta$ .

#### I.2.8. Les adsorbants

Les adsorbants sont des substances qui permettent de capter et retenir des molécules ou des ions d'un fluide (gaz ou liquide) à leur surface. Ils sont appliqués dans de nombreux processus industriels et environnementaux. Ils sont couramment utilisés pour purifier l'eau, capter les polluants atmosphériques, séparer les gaz et dans divers procédés catalytiques [58].

Chaque adsorbant possède des propriétés spécifiques, telles que la surface spécifique, la porosité, et les groupes fonctionnels de surface, qui déterminent leur efficacité et leur application. La classification des adsorbants se fait en fonction de différents critères tels que la nature chimique (organique ou inorganique), la structure poreuse (microporeux, mésoporeux ou macroporeux), l'origine (naturelle ou synthétique) et selon leur application (purification de l'air, traitement de l'eau, séparation et la purification de produits chimiques et stockage de gaz) [58]. Les principaux types d'adsorbants comprennent :

### I.2.8.1. Le charbon actif

Le charbon actif est un adsorbant polyvalent, largement utilisé en raison de ses propriétés uniques de surface et de porosité. Il est obtenu par carbonisation de matières organiques telles que le bois, la tourbe et les résidus pétroliers, suivie d'une activation qui augmente sa surface spécifique en libérant les cavités remplies de goudron. Ses caractéristiques varient selon les matières premières, les méthodes de transformation et les procédés d'activation. Disponible sous forme de grains et de poudre (figure I. 4), le charbon en grain présente un processus d'adsorption lent en raison de la diminution de la surface interne et de la difficulté de diffusion des substances liquides, tandis que le charbon en poudre permet une diffusion rapide des effluents au sein des particules d'adsorbant. Sa structure, similaire à celle du graphite mais désordonnée, engendre des interactions spécifiques et non spécifiques. Le charbon actif est principalement employé pour la purification de l'eau, l'élimination des polluants organiques et des contaminants dans les procédés de traitement des eaux usées, ainsi que pour la purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques et agroalimentaires. Il sert également de support de catalyseur et capture les composés organiques volatils (COV) dans l'air, rendant son utilisation efficace et polyvalente pour de nombreuses applications industrielles et environnementales [59].



**Figure I.4.** Charbon actif en poudre et en grain.

Le [tableau I.7](#) regroupe quelques caractéristiques du charbon actif.

**Tableau I.7.** Principales caractéristiques du charbon actif.

Caractéristiques	Description
	Poudre : 1-100 $\mu$ m ; grain : 1mm
<b>Diamètre effectif</b>	Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
<b>Surface d'adsorption</b>	De 850 à 1500 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> plus cette surface est grande plus le charbon actif est efficace.
<b>Nombre de mélasse</b>	Il est associé à la capacité du charbon actif d'adsorber les impuretés de masse moléculaires élevées.
<b>Densité brute</b>	Evolution du volume du charbon actif utilisé.

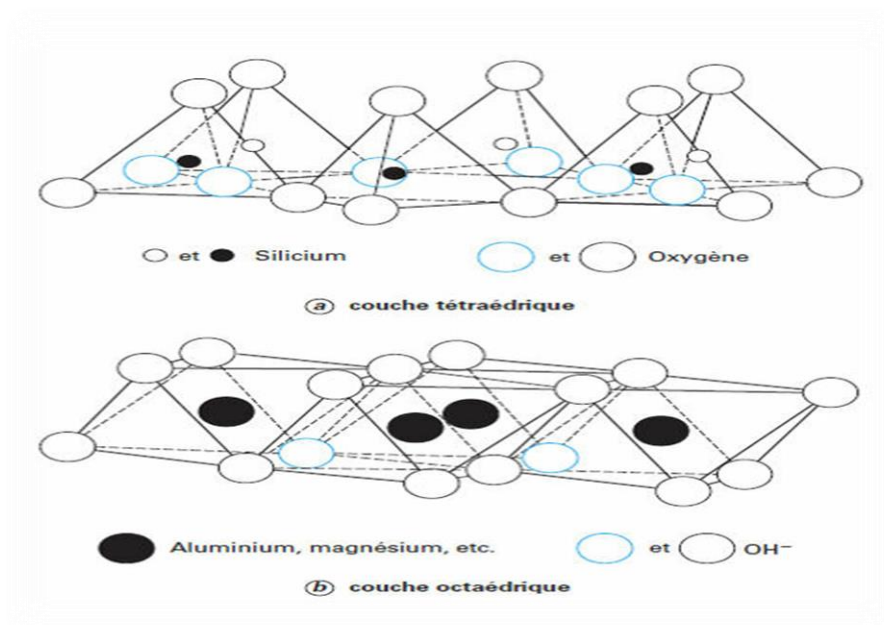
### I.2.8.2. Les argiles

L'argile ([Figure I.5](#)) est un matériau adsorbant naturel, économique et écologique, constitué de minéraux complexes aux particules inférieures à deux micromètres, souvent associées à des impuretés. Majoritairement produites par la décomposition de roches volcaniques, les argiles sont abondantes dans la nature et possèdent des surfaces chargées électriquement, justifiant l'intérêt croissant pour leur recherche. Les propriétés des argiles dépendent de la dimension des particules, de leur structure minéralogique, de la densité de charge électrique négative, du caractère amphotère des hydroxydes aux extrémités des feuillets, et de leur capacité de gonflement [\[60\]](#).



**Figure I.5.** Les différentes formes de l'argile

Les argiles sont composées de silicates en couches et de feuillets bidimensionnels, formés de tétraèdres siliceux  $\text{SiO}_4$  et d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (Figure I.6). Les phyllosilicates, principaux composants des argiles, présentent des structures basées sur des squelettes  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ .



**Figure I.6.** Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres.

Les argiles sont classées en fonction de leur épaisseur et de leur structure. Les différentes catégories d'argiles sont présentées dans le [tableau I.8](#).

Tableau I.8. Les principales classes des argiles [61].

Classe	Description	Structure
<b>Montmorillonites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Leur formule : <math>4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>- Sont des phyllosilicates plus riche en silice</li> <li>- l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont marquées</li> <li>- La capacité d'échange cationique est très élevée</li> </ul>	
<b>Illites</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Riche en silice</li> <li>- Ses propriétés sont intermédiaires</li> <li>- Ce groupe comprend plusieurs types d'argiles</li> </ul>	
<b>Argiles fibreuses</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Caractérisées par une structure fibreuse</li> <li>-Elles sont magnésiennes</li> </ul>	
<b>Kaolinite</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sa formule : <math>2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}</math></li> <li>- Couleur blanche</li> <li>- La plus pauvre en silice</li> <li>- Présente une teneur élevée en alumine (<math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>)</li> <li>- Très résistant à la chaleur</li> </ul>	



L'argile est un matériau polyvalent et abondant qui trouve de nombreuses applications dans divers secteurs tels que : en céramique (pour la fabrication des tuiles, briques, et poteries), comme adsorbant pour purifier l'eau en éliminant les contaminants, dans l'industrie pétrolière (pour la stabilisation des puits et la lubrification des outils), en cosmétique (ingrédient dans les produits de soins de la peau), en agriculture (améliore la structure du sol et aide à la rétention d'eau et de nutriments). Elle est également utilisée dans la fabrication du papier, des peintures, et des revêtements, ainsi que pour des applications environnementales comme la stabilisation des sols contaminés et la couverture des décharges. Enfin, dans l'industrie pharmaceutique, l'argile sert d'excipient dans les médicaments, améliorant leur texture et leur efficacité [62].

### I.2.8.3. Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux. Elles se divisent en zéolites naturelles et synthétiques. Les zéolites de type A, X, Y, ZSM-5 et Beta sont les plus courants parmi les plus de 200 types de structures zéolitiques identifiées par des codes. Elles se distinguent par leur composition chimique, leur structure cristalline, leur taille de pores, une capacité d'échange d'ions et une grande thermostabilité [63].

Les principales applications des zéolites incluent l'adsorption et la séparation de gaz et de molécules, l'échange d'ions pour le traitement de l'eau et des effluents, l'industrie pétrolière (craquage catalytique, isomérisation), l'industrie chimique (catalyseurs), l'agriculture (amélioration des sols, additifs pour animaux) et des applications domestiques (détergents, réfrigérateurs) ainsi que dans la santé et l'environnement (traitement des gaz, support pour médicaments) [63].

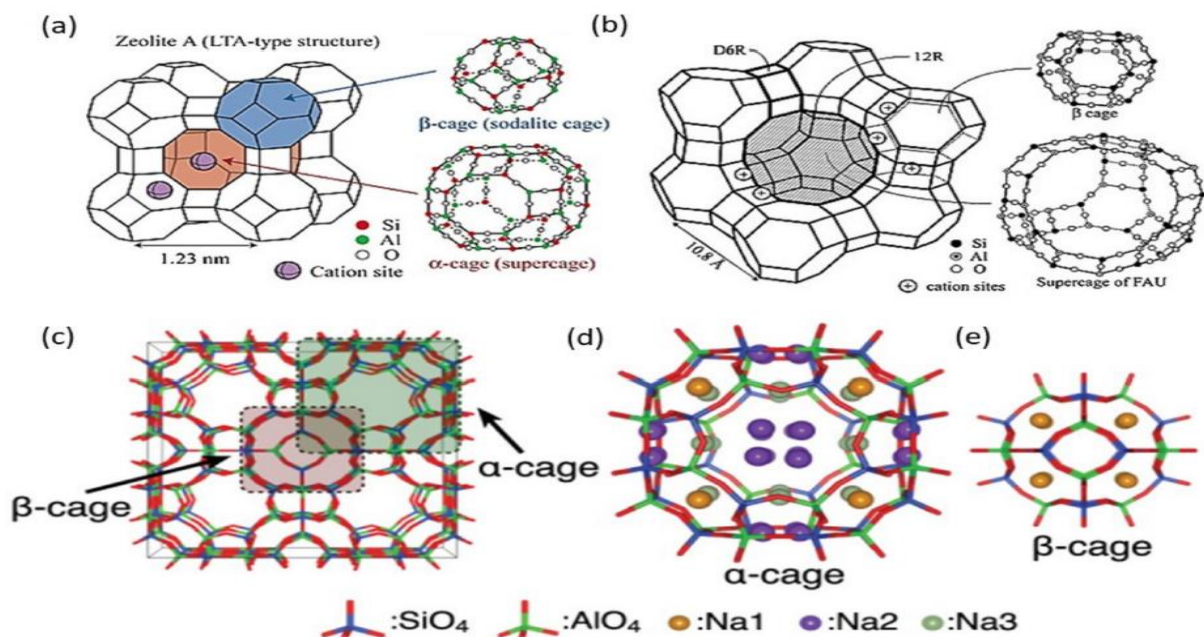


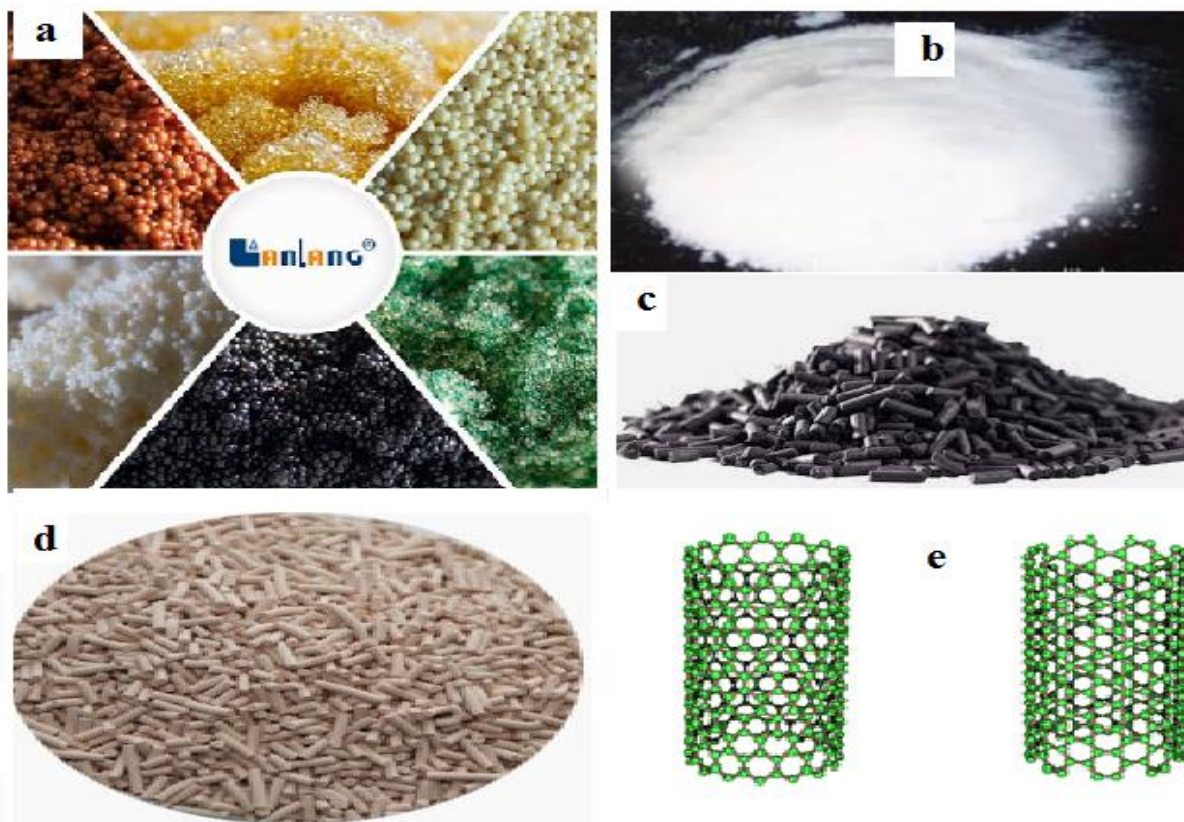
Figure I.7. Différents types de structures zéolitiques

#### I.2.8.4. Les adsorbants synthétiques

Les adsorbants synthétiques sont des matériaux fabriqués par l'homme. Ils jouent un rôle crucial dans de nombreuses industries et applications environnementales en raison de leur capacité à capturer et à retenir diverses substances. Contrairement aux adsorbants naturels, les progrès technologiques ont permis de développer des adsorbants synthétiques de manière contrôlée pour optimiser leurs propriétés d'adsorption. Ces adsorbants se distinguent par leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlée, leur stabilité chimique et thermique, leur sélectivité et leur capacité de régénération [64].

Les adsorbants synthétiques représentent une classe de matériaux innovants et polyvalents. Parmi les adsorbants synthétiques souvent employés, on trouve les résines échangeuses d'ions, la silice amorphe, les charbons activés synthétiques, les zéolites synthétiques, les polymères adsorbants, et les matériaux à base de graphène et de nanotubes de carbone (Figure I.8). Chacun de ces matériaux possède des caractéristiques uniques qui les rendent appropriés à des usages variés [64].

Les adsorbants synthétiques sont appliqués dans le traitement des eaux usées, la purification de l'air, l'industrie pharmaceutique et alimentaire, ainsi que dans des applications médicales et catalytiques.



**Figure I.8.** Adsorbants synthétiques, (a) : résines échangeuses d'ions, (b) : la silice amorphe, (c) : charbons activés synthétiques, (d) : les zéolites synthétiques, (e) : nanotubes de carbone.



## PARTIE II

### MATERIEL ET METHODES EXPERIMENTALES

Cette partie est consacrée à la présentation du matériel essentiel, des techniques utilisées pour la caractérisation des deux adsorbants, et du protocole expérimental appliqué au cours de notre étude pour la fixation de l'Orange II sur le charbon actif et l'argile.

#### II.1. Matériels utilisés

Afin de faciliter la réalisation des expériences et des analyses, une variété d'instruments et de matériels est nécessaire, tels que :

- ✓ *Bain-marie* : Pour chauffer les échantillons de manière uniforme.
- ✓ *Plaque chauffante* : Assurer l'agitation des mélanges.
- ✓ *Balance analytique* : Mesurer les masses avec précision.
- ✓ *pH-mètre* : Déterminer le niveau d'acidité ou de basicité de la solution.
- ✓ *Spectrophotomètre UV-visible* : Mesurer l'absorbance de la solution.
- ✓ *Micropipette* : Prélever de petits volumes de la solution avec précision et exactitude.
- ✓ *Centrifugeuse* : Pour séparer les substances en suspension dans la solution.
- ✓ *Béchers, erlenmeyer, pipette, fioles jaugées, tubes à essai, thermomètre, barreau magnétique.*

#### II.2. Réactifs

**II.2.1. Le charbon actif** : le charbon actif utilisé dans cette étude est commercialisé par Sigma Aldrich. Il s'agit d'un adsorbant polyvalent de haute qualité, doté d'une surface spécifique élevée, adapté à de nombreuses applications industrielles et environnementales. C'est un charbon actif en poudre fine, obtenu à partir de matières premières d'origine animale (os). La taille moyenne des particules est inférieure à 100  $\mu\text{m}$  et le pH (solution aqueuse 5 %) est compris entre 6,5 - 8.

**II.2.2. L'argile** : L'argile utilisée dans cette étude est une argile naturelle. Elle est d'origine Espagnole, appliquée dans la décoloration des huiles alimentaires. Le [tableau II.1](#) présente la composition chimique de cette argile d'après la fiche technique de l'entreprise. Le matériau présente une perte de 8,5 % au feu à 1000 °C.


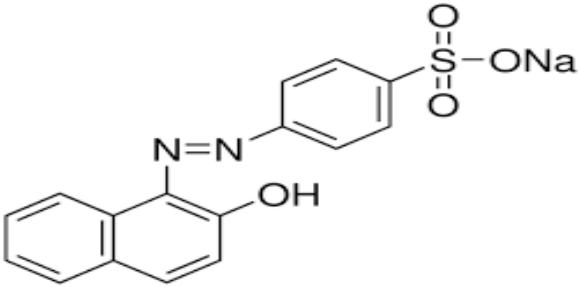
**Tableau II.1.** Composition chimique de l'argile.

Composant de l'argile	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O
% en masse	53,5	30,5	4	1	0,7	1,5	0,3

**II.2.3. Sel de sodium Orange II**

L'adsorbat utilisé dans cette étude est le sel de sodium Orange II, c'est un colorant azoïque typiquement anionique qui appartient au groupe d'application des colorants acides et qui est utilisé comme colorant textile et indicateur. C'est un colorant très soluble dans l'eau et stable à l'air et à la lumière [65]. Les principales propriétés de ce colorant sont résumées dans le [tableau II.2.](#)

**Tableau II. 2.** Caractéristiques physico-chimiques de l'Orange II.

Nom	Sel de sodium Orange II
Apparence (poudre)	
Formule chimique	C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S
Masse moléculaire (g/mol)	350,32
Type	Anionique
Solubilité dans l'eau	116 g/L à 30 °C
λ <sub>max</sub> (nm)	483
Formule développée	

### II.3. Techniques de caractérisation

#### II.3.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique puissante utilisée dans divers domaines pour identifier et analyser des échantillons. Elle permet une acquisition rapide des spectres sur un large domaine spectral avec une bonne résolution et sensibilité. Cette méthode non destructive peut analyser des solides, liquides et gaz. On distingue trois types de bandes spectrales : proche infrarouge ( $10000 - 4000\text{cm}^{-1}$ ), zone intermédiaire (de  $4000$  à  $400\text{cm}^{-1}$ ) et en infrarouge lointain ( $400 - 50\text{cm}^{-1}$ ) [66]. Les applications typiques incluent l'analyse de polymères, peintures, combustibles, ainsi que le contrôle qualité dans diverses industries, la caractérisation de catalyseurs et matériaux de construction et l'analyse environnementale. Les spectres infrarouges de nos adsorbants ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Cary 630 FTIR, sur une gamme de  $400$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

#### II.3.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'utilisation de la diffraction de rayons X permet d'évaluer la composition minéralogique d'un matériau. Le principe de cette méthode repose sur la diffusion uniforme des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chacun des cristaux présente un diagramme de rayon X particulier.

Étant donné que la longueur d'onde des rayons X est comparable à la grandeur des distances entre les atomes (environ quelques angströms), les interférences des rayons diffusés peuvent être constructives ou destructives. En fonction de la direction de l'espace, il y aura donc un flux important de photons X ou au contraire une faible circulation ; ces variations selon les directions constituent le phénomène de diffraction X. Les zones où les interférences sont constructives, connues sous le nom de pics de diffraction, obéissent à la loi de Bragg [67]:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

où :

$\lambda$  : est la longueur d'onde du faisceau de rayons X incident ;

$d_{hkl}$  : est la distance interréticulaire des plans cristallins d'indice de Miller h, k et l, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

$\theta$  : angle d'incidence ou de déviation des rayons X.

n : est l'ordre de réflexion (nombre entier).

Étant donné que les plans cristallographiques sont identifiables grâce aux indices de Miller (hkl), il est possible d'identifier les pics de diffraction en utilisant ces indices.

Les structures du charbon et de l'argile ont été analysées à l'aide d'un diffractomètre à poudre de type INEL. Le rayonnement monochromatique qui irradie l'échantillon est généré par une anticathode de cuivre ( $\text{CuK}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ). On a enregistré les diffractogrammes de  $0^\circ$  à  $80^\circ$  ( $2\theta$ ) avec une variation de  $0,01^\circ$  et un temps de comptage de 10 secondes.

### II.3.3. Mesures texturales (Méthode BET)

La texture d'un solide, définie par sa surface spécifique et sa structure poreuse, est souvent caractérisée par l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption. Pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant, on utilise la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique détermine l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à 77 K, nécessitant une surface bien dégazée sans eau adsorbée pour que les molécules d'azote puissent y accéder. La surface spécifique, représentant la surface totale par unité de masse accessible aux molécules, est mesurée par adsorption physique de gaz à basse température. La méthode B.E.T. repose sur l'hypothèse d'une surface homogène, d'une adsorption en plusieurs couches, et d'un équilibre permanent entre adsorption et désorption, aboutissant à l'équation B.E.T suivante [68]:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C - 1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II. 2})$$

Avec :

$V_{ads}$  : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression  $P$

$P_0$  : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbant.

$C$  : Constante caractéristique du système gaz-solide avec  $C = \text{Exp}((E_1 - E_L) / R \cdot T)$ .

$E_1$  : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

$E_L$  : Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : Température absolue (K)

Pour obtenir les isothermes d'adsorption, on utilise les valeurs de  $C$  et de  $V_m$ . Cependant, l'équation BET est généralement applicable uniquement sur une plage restreinte de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1), où les courbes théoriques et pratiques concordent, car la théorie BET ne prend pas en compte l'hétérogénéité du solide. Graphiquement, en reportant les valeurs de  $P / (V_{ads} (P_0 - P))$  en fonction de  $P/P_0$ , on obtient une droite du type  $y = \alpha \cdot x + \beta$ , avec  $\alpha = (C - 1 / V_m \cdot C)$  et  $\beta = (1 / V_m \cdot C)$ . Connaissant  $V_m$ , la surface spécifique (SBET) peut être calculée avec la relation suivante :

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m}{V_M} N \quad (\text{II. 3})$$

Avec

$\sigma$ : Surface occupée par une molécule de vapeur

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6.025.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$V_M$ : Volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77°K,  $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ ,  $V_M = 22414 \text{ cm}^3 / \text{mol}$ , et la relation devient

$$S_{BET} = 4.37 \cdot V_m \quad (\text{II. 4})$$

### II.3.4. Spectroscopie UV-visible

Toutes nos solutions ont été dosées par spectrophotométrie UV-visible. En effet, l'Orange II absorbe effectivement des photons dans le domaine visible (400nm–800nm). Le spectrophotomètre employé dans cette étude est un modèle SHIMADZU 1800 UV qui est piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances avec des cuves de 1 cm de trajet optique. Il s'agit d'un spectrophotomètre à double faisceaux : une source de lumière blanche émet un rayon lumineux ; celui-ci passe dans un monochromateur permettant de sélectionner une longueur d'onde, puis est divisé en deux faisceaux. L'un est orienté vers la cuve de référence contenant le solvant, l'autre traverse l'échantillon à analyser. L'intensité lumineuse de chaque faisceau peut être mesurée à l'aide de deux photorécepteurs [69].



**Figure II.1.** Spectrophotométrie UV-visible SHIMADZU 1800 UV UV piloté par un ordinateur

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve où se trouve le milieu. Il convient de souligner que l'absorbance ( $A$ ) augmente avec l'atténuation du faisceau, c'est-à-dire avec la diminution de la transmittance, comme le montre la loi de Beer-Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T \quad (\text{II. 5})$$

Avec

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II. 6})$$

$I_0$  : Intensité de la lumière incidente.

$I$  : Intensité de la lumière transmise ( $I$  toujours inférieur à  $I_0$ ).

$T$  : Transmittance, souvent exprimée en %.

On détermine l'absorbance ( $A$ ) de la solution en utilisant l'équation de Beer Lambert, une loi additive qui s'applique aux diverses molécules présentes dans la solution ou à une même molécule dans ses différentes formes :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=1}^n \epsilon_{\lambda,i} \cdot l \cdot C_i \quad (\text{II. 7})$$

Où

$A$  : désigne l'absorbance (sans unité) ;

$l$  : Epaisseur de la solution traversée (cm) ;

$C_i$  : Concentration molaire du composé  $i$  ( $\text{mol.L}^{-1}$ ) ;

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde à laquelle on fait la mesure ( $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ), c'est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant.

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayon lumineux traversant la solution (nm) ; La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

La loi de Beer-Lambert, qui concerne la fraction de lumière absorbée, est vérifiée uniquement sous certaines conditions : la lumière utilisée doit être monochromatique, les concentrations doivent être faibles, la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène, et le soluté ne doit pas subir de transformations photochimiques. De plus, le détecteur du spectrophotomètre se sature pour une absorbance supérieure à 3, nécessitant la dilution des échantillons les plus concentrés avant leur analyse [70].

### II.3.5. Détermination du pH de point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{pcz}}$ )

Le pH de point de charge nulle, aussi appelé point isoélectrique, est une caractéristique très importante à déterminer dans la théorie de l'adsorption. Il correspond au pH auquel une molécule ou une surface porte une charge nulle. La méthode de détermination consiste à placer 50 ml de solution NaCl (0,01 M) dans des erlenmeyers et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,01 M). Dans chaque matras, nous ajoutons 0,15 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation

constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le  $pH_{pcz}$  est déterminé par le point d'intersection de la courbe  $(pH \text{ final} - pH \text{ initial}) = f(pH \text{ initial})$  et l'axe des abscisses [71].

#### II.4. Protocole expérimental d'adsorption

Toutes les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur batch agité (figure II. 2). Une masse d'adsorbant (charbon ou argile) est introduite dans un erlenmeyer contenant 100 ml d'une solution de l'Orange II à la concentration désirée  $C_i$  (mg/l) portée auparavant à des valeurs de pH et de température désirées (dans un bain thermostaté). Le mélange est ensuite soumis à une agitation magnétique à l'air libre. Après un temps d'agitation spécifique, un volume du mélange a été prélevé et centrifugé à 6000 trs/min pendant 3 minutes. Toutes les solutions qui présentent des absorbance supérieure à 1 ont été diluées dans une fiole de 10ml. La concentration résiduelle du colorant est déterminée par spectrophotométrie UV-visible à double faisceau (SHIMADZU 1800) à une longueur d'onde maximale de 483 nm.

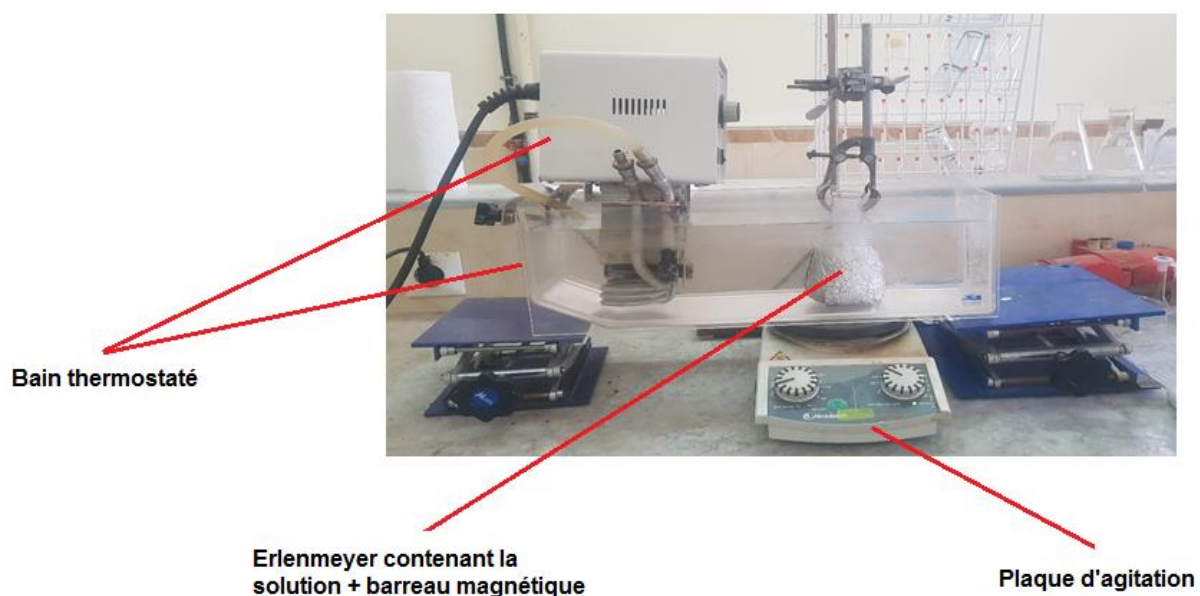


Figure. II. 2. Dispositif expérimental utilisé pour les tests d'adsorption.

#### II.5. Calcul des quantités adsorbées et du taux d'élimination

La quantité de l'Orange II adsorbée (mg) par unité de masse (g) d'adsorbant à l'instant  $t$ ,  $q_t$  (mg/g) est calculée par la relation suivante [72] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} \cdot V \cdot 10^{-3} \quad (\text{II. 8})$$

Avec :

$C_0$  : concentration initiale du colorant (mg/l).

$C_t$  : concentration du colorant dans le surnageant à l'instant  $t$  (mg/l).

$m$  : masse de l'adsorbant (g).

$V$  : volume de la solution (ml).

Le taux d'élimination peut également être utilisé pour mesurer l'adsorption de l'Orange II par les deux adsorbants. Il est défini comme le rendement de la réaction d'adsorption. On le détermine en utilisant la formule suivante :

$$\% \text{ élimination} = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{II. 9})$$



## PARTIE III

## RESULTATS ET DISCUSSION

Dans cette partie, nous présenterons les différents résultats obtenus au cours de notre étude, à savoir :

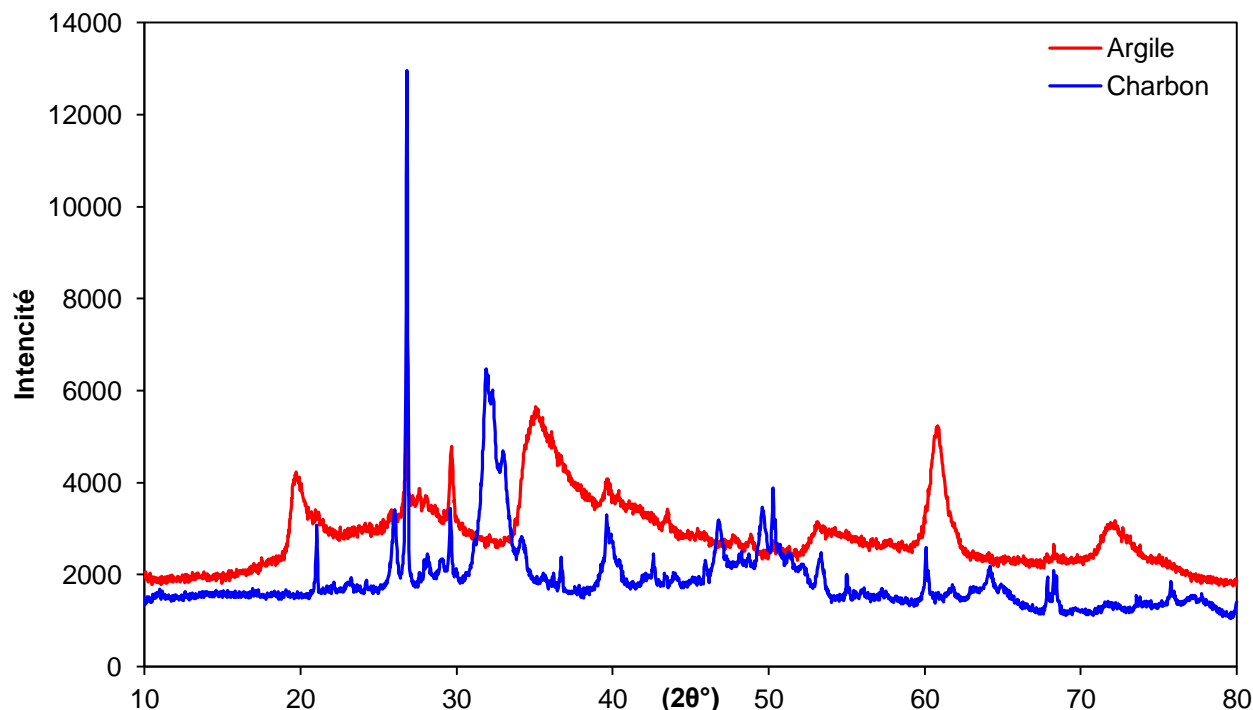
- Les résultats de caractérisation par différentes techniques des deux adsorbants utilisés.
- Les résultats expérimentaux d'adsorption de l'Orange II, l'étude cinétique, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption et l'étude thermodynamique du processus d'adsorption.

### III.1. Caractérisation physico-chimique des adsorbants

#### III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les différentes phases minéralogiques qui constituent les deux adsorbants étudiés ont été caractérisées par diffraction des rayons X en utilisant un diffractomètre de poudre de type INEL. Les diffractogrammes obtenus sont représentés sur la [figure. III.1](#).

L'identification des différentes phases présentes dans les deux adsorbants a été réalisée en se basant sur les informations fournies par les fiches techniques des produits et sur les travaux de la littérature. Les principales phases cristallines identifiées dans les diffractogrammes sont également indiquées dans la [figure. III.1](#).



**Figure III.1.** Spectre DRX des deux adsorbants.

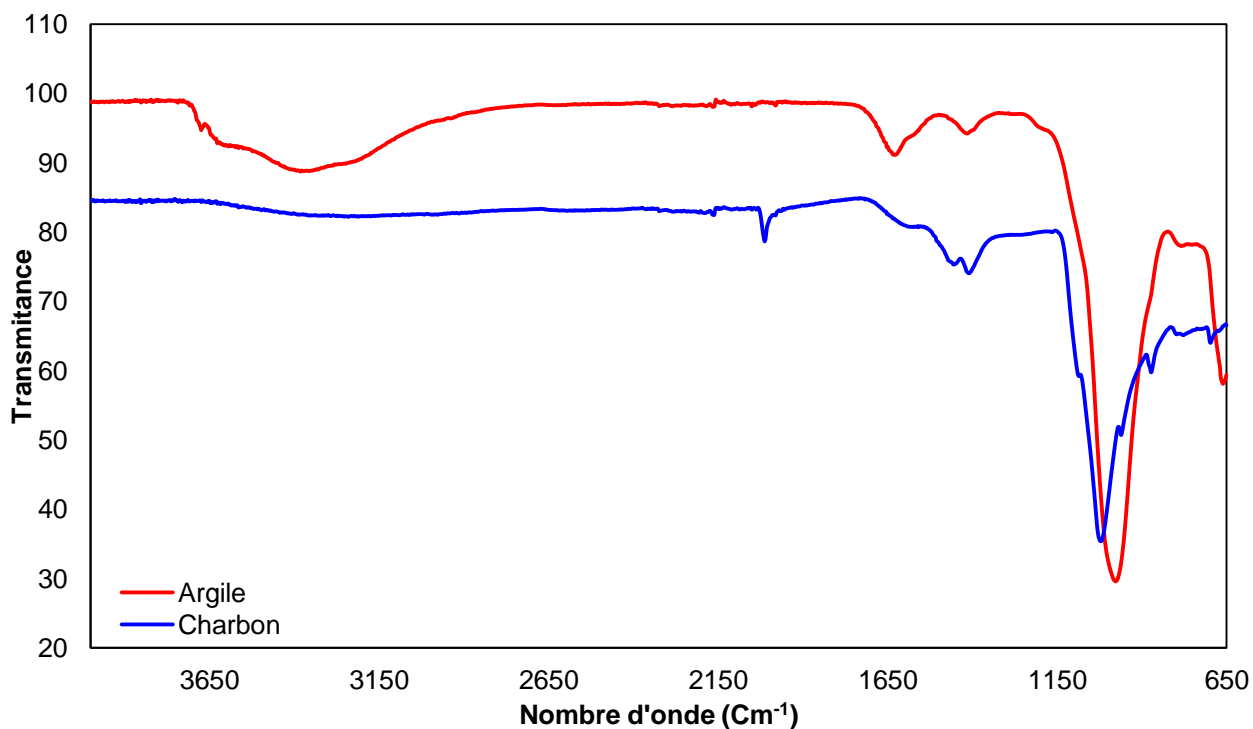
Les deux pics intenses à  $2\theta = 26$  et  $32^\circ$  peuvent être attribués aux structures de carbone ou de graphite amorphes. De plus, les pics à  $2\theta = 21^\circ$ , ainsi qu'à  $25,94^\circ$  ou  $29^\circ$  ;  $39^\circ$  ;  $46^\circ$  ;  $49,62^\circ$  ;  $50,25^\circ$  ;

60 et à 68,45 peuvent être attribués aux reflets des plans correspondants du graphite : (002), (100)/(101) et (110)/(112) [73].

Pour l'argile, elle est composée à 98 % de minéraux argileux [74]. Les principales phases cristallines présentes sur le diffractogramme sont : la sépiolite (S) ( $2\theta = 7,1^\circ$ ), les minéraux argileux (CM) ( $2\theta = 19,5^\circ$ ), la calcite (C) ( $2\theta = 29,4^\circ ; 36^\circ, 43,1^\circ$  et  $60,5^\circ$ ) et le quartz (Q) à  $2\theta = 26,4^\circ, 53,8^\circ$  et  $72,4^\circ$ .

### III.1.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres d'analyse infrarouge ont été obtenus en mode transmittance à l'aide d'un spectrophotomètre Cary 630 FTIR. Les mesures ont été effectuées sur un domaine de nombres d'onde allant de 4000 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , directement sur les échantillons en poudre. Les spectres infrarouges enregistrés sont présentés dans la figure III. 2 ci-dessous.



**Figure III. 2.** Spectres IRTF des deux adsorbants.

Pour le charbon, les pics à 1018 et 1409  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration d'étirement C-O dans l'acide carboxylique. Les bandes autour de 871, 1614 et 2011  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées à un carbone aromatique ou à des groupes carboxyles respectivement (étirement de C=C dans les anneaux aromatiques ou étirement de C=O). Le pic à 1448  $\text{cm}^{-1}$  semble être dû à la déformation C-H [75-77].

Le spectre d'analyse infrarouge de l'argile révèle plusieurs bandes d'absorption notables. La bande observée à 3678  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes OH associés aux cations octaédriques Mg, spécifiquement dénommées étirement  $\text{Mg}_3\text{OH}$  [78]. En

outre, les vibrations à  $3430\text{ cm}^{-1}$  et  $1637\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$ , qui sont adsorbées entre les feuilles [79]. Une autre caractéristique importante est la bande intense située à  $1016\text{ cm}^{-1}$ , qui indique des vibrations d'allongement dans les groupements Si - O des sites Q [80]. Les bandes à  $669\text{ cm}^{-1}$  et  $473\text{ cm}^{-1}$  signifient des vibrations Si - O - R caractéristiques, R représentant Mg, Fe ou Al [81-82]. Enfin, la bande à  $1417\text{ cm}^{-1}$  est associée à la présence d'une trace de calcite [83].

### III.1.3. Propriétés texturales

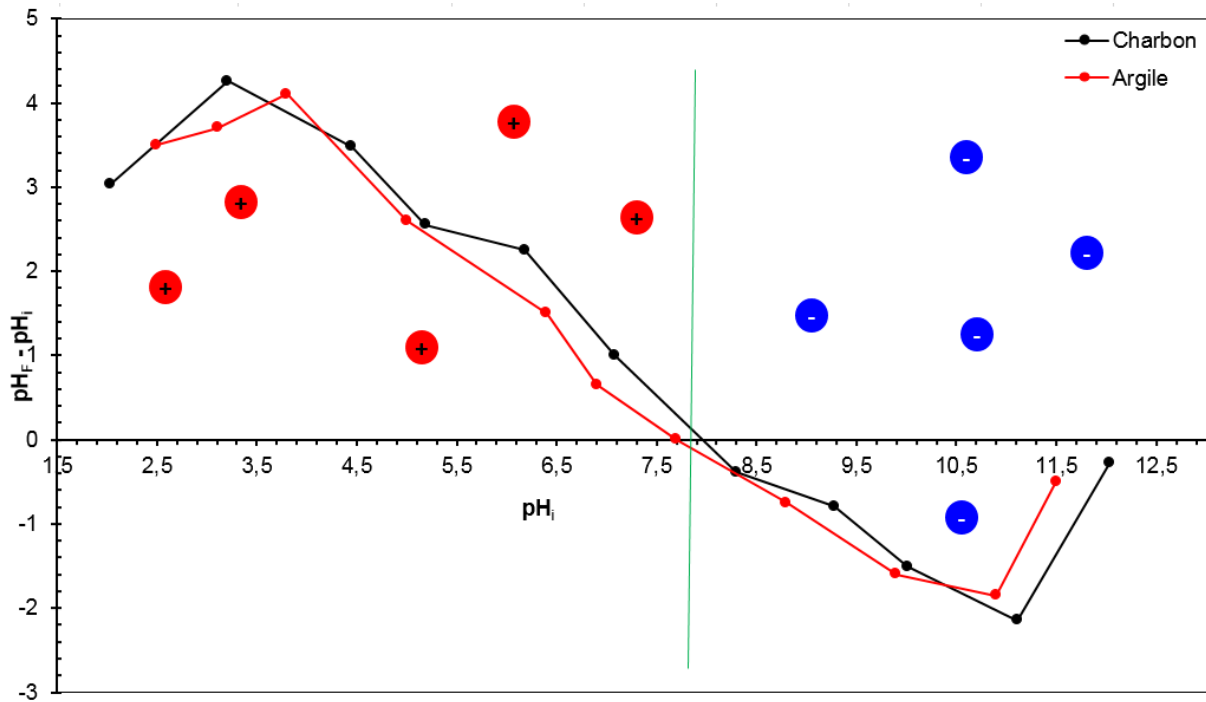
L'absence des caractéristiques texturales du charbon actif employé dans notre étude est due à l'indisponibilité de la technique BET, ce qui nous a empêchés de déterminer sa surface spécifique et sa structure poreuse. Toutefois, il est important de noter que les propriétés texturales de l'argile utilisée ont été déterminées antérieurement à l'aide de cette technique, fournissant ainsi des données essentielles pour nos analyses. Les propriétés texturales (surface spécifique BET ( $S_{\text{BET}}$ ), volume spécifique microporeux ( $V_{\text{mic}}$ ), surface spécifique externe ( $S_{\text{ext}}$ ), surface spécifique microporeuse ( $S_{\text{mic}}$ ) et la surface spécifique totale ( $S_{\text{Tot}}$ ) de l'argile sont données dans le tableau III.1.

**Tableau III.1.** Propriétés structurales de l'argile.

$V_{\text{Tot}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{\text{mic}} (\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{mic}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{\text{Tot}} (\text{m}^2 \text{g}^{-1})$
0,25	0,05	207	139	49	188

### III.1.4. Détermination du pH à charge nulle ( $pH_{\text{PCZ}}$ )

Le  $pH_{\text{PCZ}}$  est la valeur de pH où la charge nette de surface du matériau est nulle. Ce paramètre permet de déterminer le caractère acide ou basique de l'adsorbant et de déterminer la charge de surface nette du matériau, selon le pH de la solution. Par conséquent, lorsque le pH de la solution est inférieur au pH de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès d'ions  $\text{H}^+$ , ce qui entraînera la formation d'un échangeur anionique. Dans le cas où le pH de la solution dépasse le  $pH_{\text{PCZ}}$ , les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions  $\text{OH}^-$  de la solution, ce qui transforme le support en un échangeur cationique [84]. Les résultats de détermination du  $pH_{\text{PCZ}}$  pour les deux adsorbants sont reportés sur la figure III.3. Le  $pH_{\text{PCZ}}$  est déterminé par le point d'intersection de la courbe  $(pH_{\text{final}} - pH_{\text{initial}}) = f(pH_{\text{initial}})$  et l'axe des abscisses.



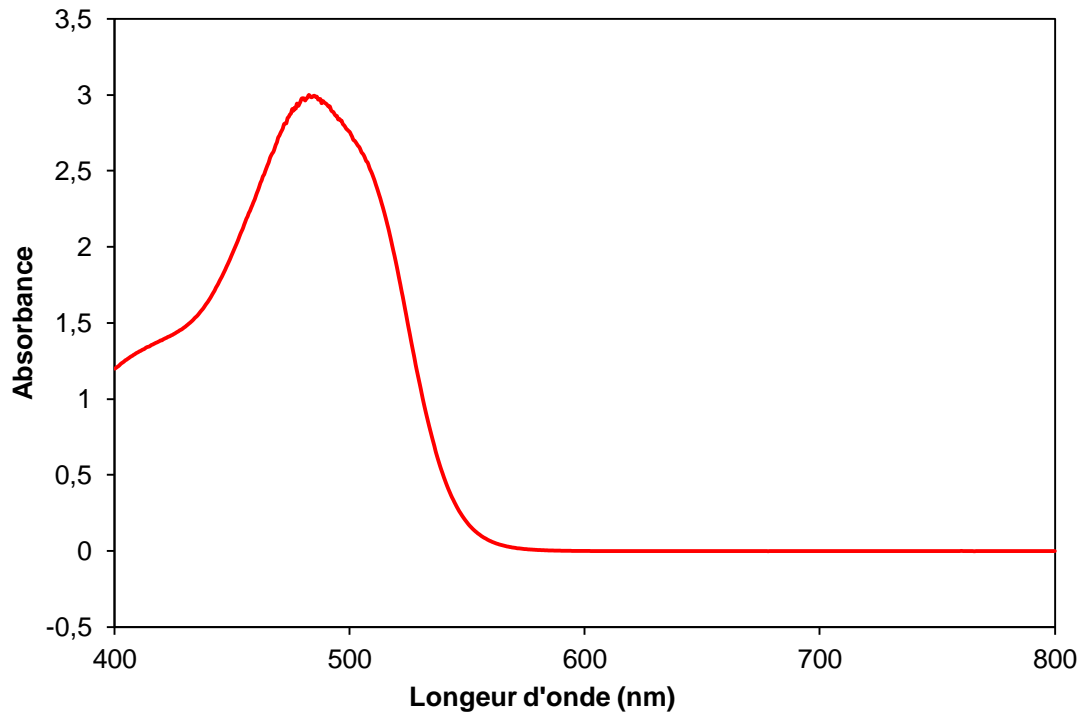
**Figure. III.3.** Détermination du point de charge nulle ( $pH_{PCZ}$ ) des adsorbants.

À partir de la [figure III.3](#), il est évident que le point de charge nulle ( $pH_{PCZ}$ ) du charbon et de l'argile est d'environ 7,99 et 7,70, respectivement. Cela implique que, pour des valeurs de pH de solution inférieures à ces seuils, les deux adsorbants sont chargés positivement et attirent les charges négatives. En revanche, pour des valeurs de pH supérieures à ces seuils, les adsorbants deviennent chargés négativement et attirent les charges positives.

### III.2. Résultats d'adsorption de l'orange II

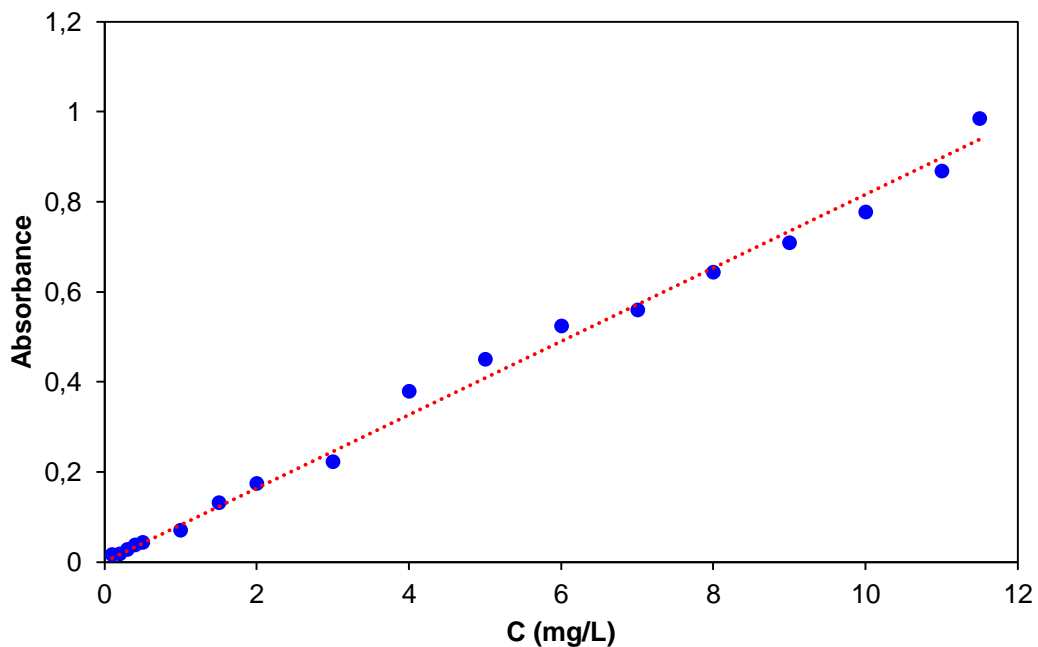
Dans cette section, nous exposerons les résultats expérimentaux concernant l'élimination de l'Orange II par les deux adsorbants (charbon et argile). Nous commencerons par analyser l'influence de la masse d'adsorbant (charbon ou argile), du pH de la solution, du temps de contact et de la concentration en colorant, de la vitesse d'agitation et de la température du milieu réactionnel sur la quantité du colorant adsorbée. Nous nous intéresserons également à la cinétique d'adsorption. Ensuite, on présente les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption et de l'étude thermodynamique.

Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde  $\lambda_{max} = 483 \text{ nm}$ , qui correspond à la longueur d'onde maximale de l'Orange II, obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm ([figure III.4](#)).



**Figure. III.4.** Spectre UV-visible du de l'Orange II.

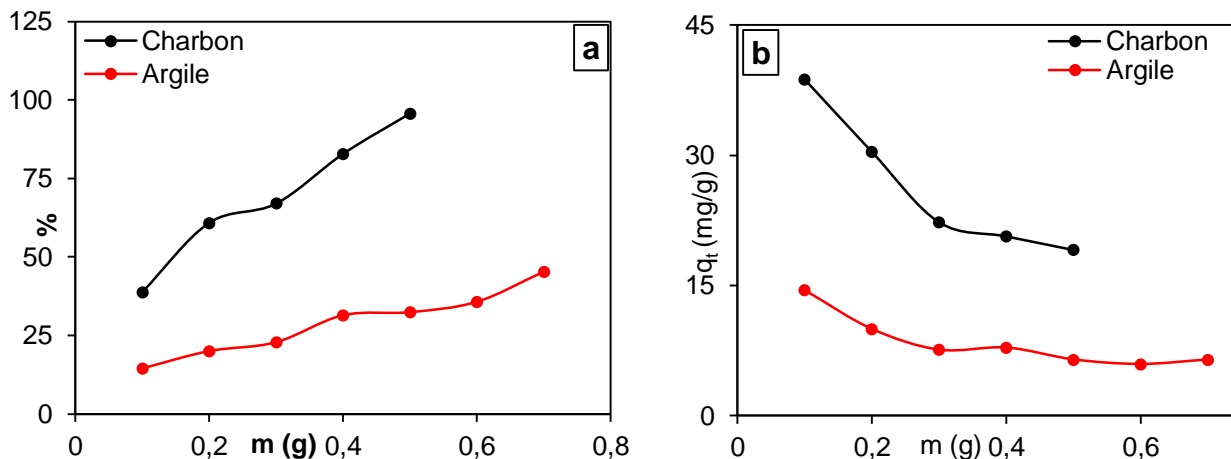
La concentration résiduelle de l'Orange II après chaque test d'adsorption a été obtenue grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage (figure III.5), qui a été établie par l'analyse des solutions de colorant à différentes concentrations (de 0,1 à 12 mg.L<sup>-1</sup>) par spectroscopie UV-visible à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{max} = 483$  nm).



**Figure. III.5.** Courbe d'étalonnage.

### III.2.1. Influence de la masse d'adsorbant

La masse de l'adsorbant est un facteur crucial dans le phénomène d'adsorption. Pour étudier l'influence de la dose d'adsorbant sur la quantité de colorant adsorbée, des solutions de colorant à une concentration initiale de 100 mg/L ont été mises en contact avec différentes masses d'adsorbant. Les résultats obtenus sont illustrés dans la [figure III.6](#), qui montre le pourcentage ou la quantité de colorant adsorbée en fonction de la masse d'adsorbant.



**Figure III.6.** Influence de la masse d'adsorbant sur l'adsorption de l'orange II

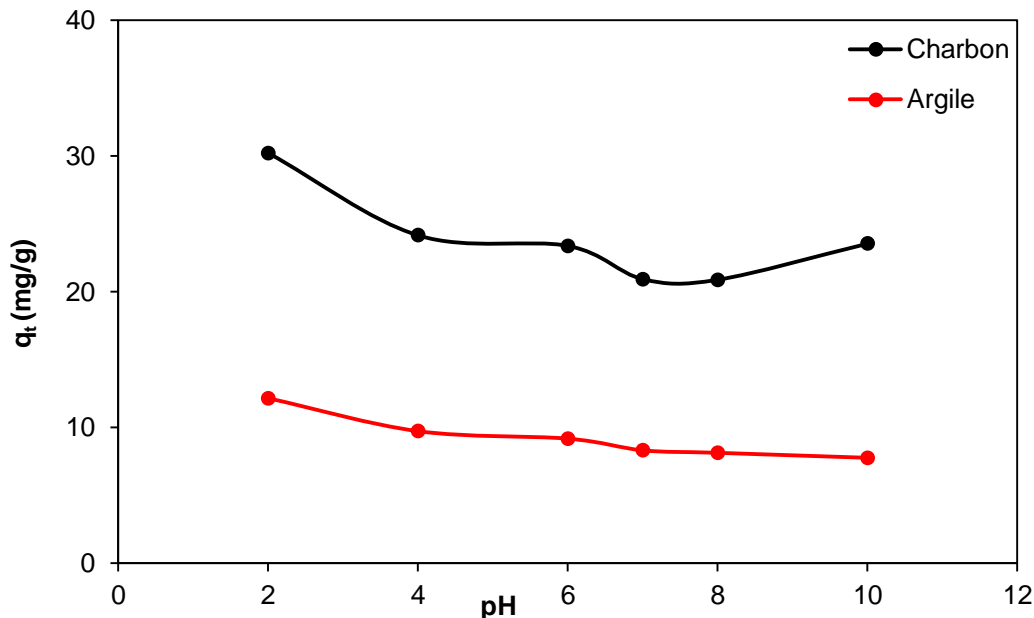
( $C_i = 100$  mg/L,  $w = 600$  trs/min,  $\text{pH} = 7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 60$  min)

L'analyse de la [figure III.6 \(a\)](#) révèle qu'à mesure que la masse d'adsorbant augmente, la quantité de colorant liée au matériau diminue. En effet, à la masse maximale d'adsorbant, de nombreux sites efficaces et sites actifs sont sous-utilisés en raison de l'agrégation et du chevauchement des particules d'adsorbant dans la solution, ce qui réduit la surface disponible pour l'adsorption du colorant [85]. Cependant, la [figure III.6 \(a\)](#), montre que le pourcentage d'élimination de l'Orange II augmente avec la masse d'adsorbant pour les deux adsorbants. Cela s'explique par le fait que la surface est plus grande et qu'il y a plus de sites d'adsorption disponibles [86]. La [figure III.6 \(b\)](#) montre que des masses supérieures à 0,3 et 0,4g/100 ml pour le charbon et l'argile respectivement n'ont pas améliorées linéairement la quantité de colorant adsorbée. Pour cela, le reste des expériences ont été menées avec des masses de 0,3g pour le charbon et de 0,4 g pour l'argile.

### III.2.2. Influence du pH

L'importance du pH dans le processus d'adsorption réside dans sa capacité à influencer les caractéristiques chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbat. Le pH joue un rôle crucial dans la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et/ou anioniques, comme l'ont démontré de nombreuses études [87].

L'influence du pH sur l'adsorption de l'Orange II sur le charbon et l'argile a été réalisée par la mise en contact de 100 ml de la solution du colorant (100 mg/l) avec 0,3 g de charbon ou 0,4 g d'argile pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 10. L'ajustement du pH a été fait avec l'acide chlorhydrique (0,1 N) ou l'hydroxyde de sodium (0,1 N). Les résultats de l'influence du pH sur la quantité de l'Orange II adsorbée sont présentés sur la [figure III.7](#).



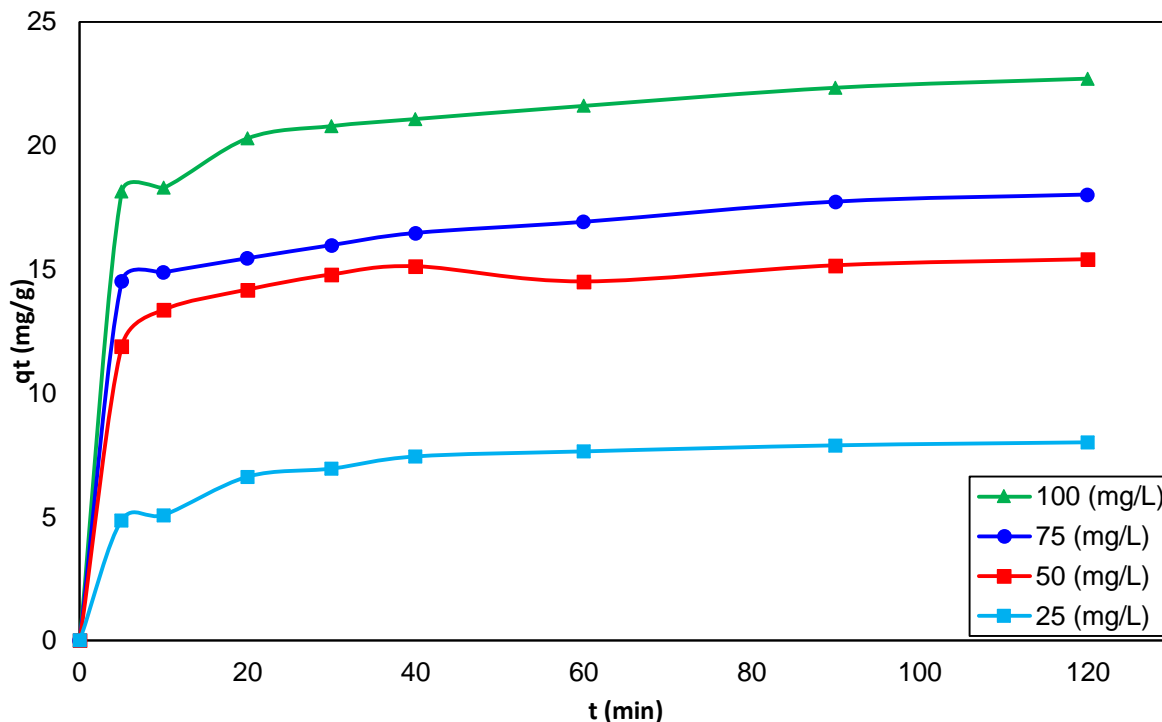
**Figure III. 7.** Influence du pH sur l'adsorption de l'orange II  
( $C_i = 100$  mg/L,  $m = 0,3$  ou  $0,4$ g,  $w = 600$  tr/min,  $T = 25$  °C et  $t = 60$  min)

De la [figure III.7](#), il est clair que la quantité de l'orange II adsorbée diminue avec l'augmentation du pH de la solution pour les deux adsorbants. D'après les résultats de la détermination du point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) ([Figure. III.3](#)), les surfaces de nos adsorbants acquièrent une charge positive dans un milieu acide en absorbant les ions  $\text{H}^+$ , et adsorbent l'orange II chargé négativement en raison de son groupe sulfonique par attraction électrostatique, ce qui conduit à une plus grande capacité d'adsorption du charbon et de l'argile. Par contre, dans un milieu basique ( $\text{pH} > 8$ ), la surface des deux adsorbants est chargée négativement en absorbant les ions  $\text{OH}^-$  et peut rejeter le l'orange II chargé négativement en raison du groupe sulfonique par répulsion électrostatique [88], ce qui entraîne une plus faible capacité d'adsorption des adsorbants.

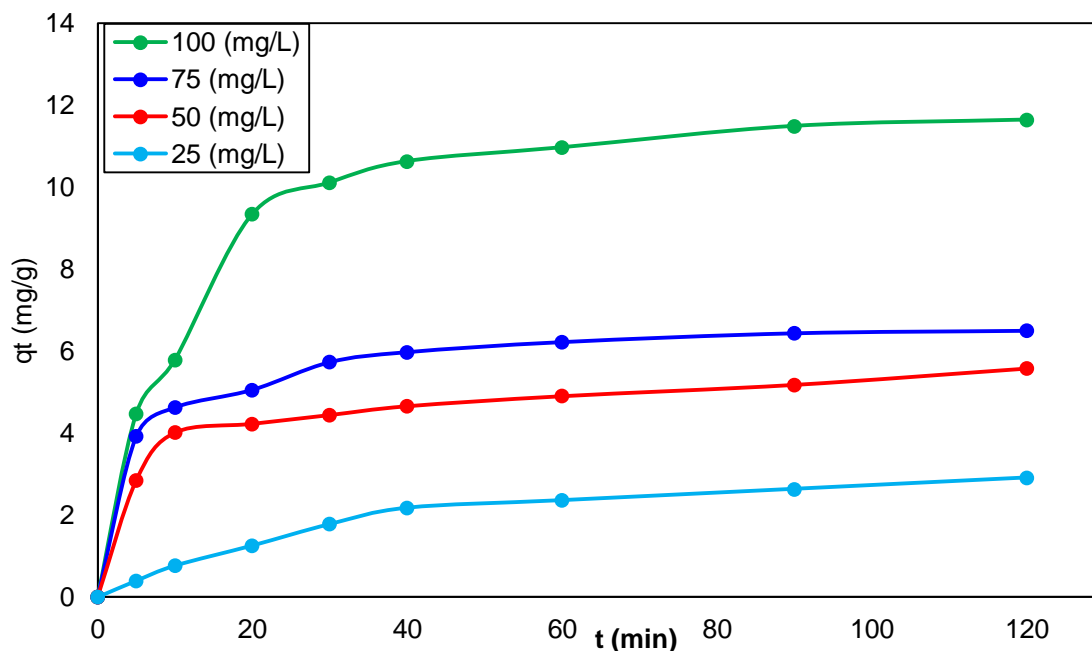
### III.2.3. Influence du temps de contact et de la concentration initiale du colorant

L'étude de l'influence du temps de contact et de la concentration initiale de l'orange II sur la quantité adsorbée a été réalisée pour des concentrations en colorant allant de 25 à 100 mg/L.

Les résultats obtenus qui montrent l'évolution de la quantité de l'orange II adsorbée  $q_t$  (mg/g) en fonction du temps de contact  $t$  (min) sont représentés sur les figures III. 8 et III. 9.



**Figure. III. 8.** Evaluation de la quantité de l'orange II adsorbée sur le charbon en fonction du temps de contact et de la concentration (pH = 7, m = 0,3 g, w = 600 tr/min et T = 25 °C)



**Figure. III. 9.** Evaluation de la quantité de l'orange II adsorbée sur l'argile en fonction du temps de contact et de la concentration (pH = 7, m = 0,4 g, w = 600 tr/min et T = 25 °C)

D'après les figures III. 8 et III. 9 on constate que la vitesse d'adsorption de l'orange II par le charbon et l'argile évolue rapidement pendant les 20 premières minutes, puis ralentit à



l'approche de l'équilibre. La grande vitesse d'adsorption qui caractérise la première étape est due au grand nombre de sites actifs disponibles sur la surface des adsorbants.

La deuxième étape d'adsorption qui est caractérisée par une faible vitesse est due probablement au fait que les sites d'adsorption non occupés durant la première étape deviennent difficilement accessibles à cause des forces de répulsion pouvant apparaître entre les molécules de soluté en solution et celles adsorbées [89]. Ces figures montrent également que lorsque la concentration de l'orange II augmente dans la solution, la quantité adsorbée augmente pour les deux adsorbants. Ce phénomène peut être expliqué par l'augmentation du gradient de la concentration en soluté entre la solution et la surface des adsorbants agissant comme une force motrice croissante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse des molécules de colorant entre la phase aqueuse et la phase solide, conduisant à une sorption croissante à l'équilibre jusqu'à ce que la saturation soit atteinte. Une tendance similaire a été observée pour l'adsorption de l'orange II à partir d'une solution aqueuse par des bentonites algériennes modifiées [90]. Le temps d'équilibre est atteint après 30 minutes pour les deux adsorbants. Pour cette raison, nous avons fixé le temps de contact à 60 minutes pour le reste de nos expériences pour les deux adsorbants.

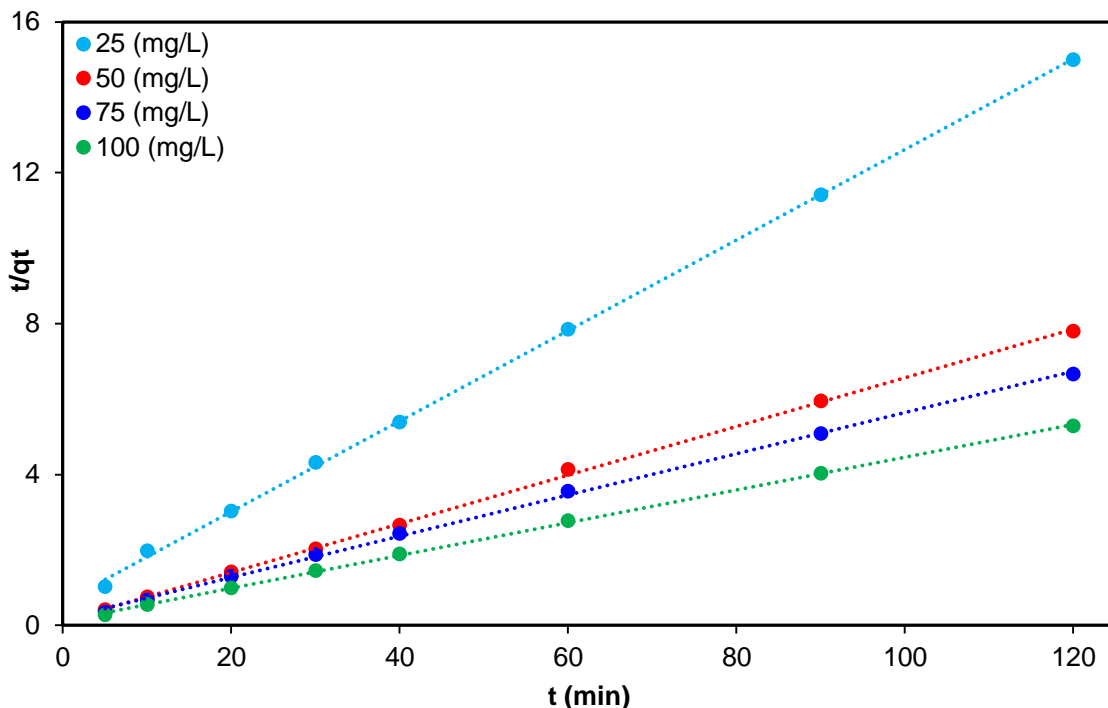
#### III.2.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de diffusion intra-particulaire discuté précédemment dans la partie I ont été utilisés pour analyser les résultats de l'adsorption de l'orange II. Les tracés de la variation de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps nous ont permis de constater que le modèle cinétique du pseudo premier ordre ne représente pas l'adsorption de l'orange II sur les deux matériaux et n'a pas été exposé dans ce manuscrit.

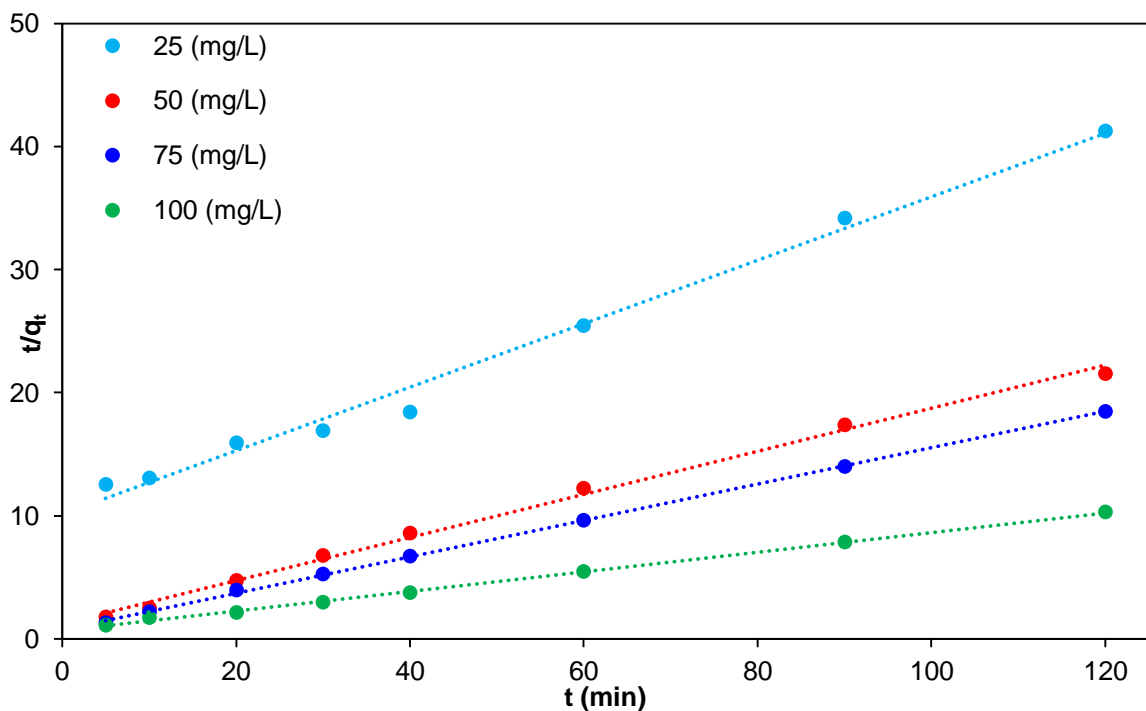
Ainsi, les données cinétiques d'adsorption ont été analysées par le modèle de pseudo second ordre et du modèle de diffusion intra-particulaire.

##### III.2.4.1. Modèle cinétique du second ordre

La linéarisation des courbes  $t/q_t$  en fonction du temps est utilisée pour modéliser les résultats expérimentaux d'adsorption de l'orange II pour différentes concentrations initiales à  $T = 25$  °C. La figure III.10 et III.11 présentent les résultats obtenus pour les deux adsorbants et pour différentes concentrations initiales.



**Figure III.10.** Représentation du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'Orange II sur le charbon à différentes concentrations à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .



**Figure III.11.** Représentation du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption de l'Orange II sur l'agile à différentes concentrations à  $T = 25^{\circ}\text{C}$ .

Selon les illustrations des figures III.10 et III.11, on constate que le modèle de pseudo-second ordre entraîne une linéarité très élevée avec des droites qui ne passent pas par l'origine pour les deux adsorbants. Les pentes et les ordonnées à l'origine des droites de la figure III.10 et III.11 sont utilisées pour calculer les constantes de vitesse de pseudo second ordre  $k_2$  et les quantités

adsorbées à l'équilibre  $q_e$  dans différentes conditions expérimentales. Le [tableau III. 2](#) regroupe les résultats obtenus pour le charbon et l'argile.

**Tableau III. 2.** Constantes de vitesse  $k_2$  et quantités adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) de l'Orange II sur les deux adsorbants.

Adsorbant	Concentration (mg/L)	$k_2$ (g.mg.1.min <sup>-1</sup> )	$q_e$ calculée (mg/g)	$q_e$ expérimentale (mg/g)	$\Delta q_e$	$R^2$
Charbon	25	0,023	8,33	7,64	0,69	0,99
	50	0,030	16,67	14,50	2,17	1
	75	0,014	20,00	16,91	3,09	1
	100	0,015	23,26	21,61	1,65	1
Argile	25	0,007	3,88	2,36	1,52	0,99
	50	0,025	5,72	4,90	0,82	0,99
	75	0,029	6,77	6,22	0,55	0,99
	100	0,009	12,56	10,97	1,59	0,99

En examinant les résultats du [tableau III.2](#), on constate que les coefficients de corrélation des droites  $t/q_t$  en fonction du temps varient de 0,99 à 1 pour les deux adsorbants, ce qui indique que ce modèle décrit de manière adéquate la cinétique d'adsorption de l'Orange II par le charbon et l'argile. De plus, il existe de faibles différences entre les valeurs des quantités de colorant adsorbées à l'équilibre calculées à l'aide du modèle second ordre et celles observées expérimentalement ( $\Delta q_e \leq 3\%$ ). Ces résultats laissent entendre que le modèle de second ordre est le mieux adapté pour décrire l'adsorption de l'Orange II sur le charbon et l'argile [\[91\]](#).

#### III.2.4.2. Modèle de diffusion interne ou intra-particulaire

La cinétique des différentes étapes d'adsorption peut être contrôlée par différents mécanismes d'adsorption, de sorte que le modèle cinétique de diffusion intra-particulaire a été appliqué aux résultats expérimentaux pour approfondir l'étude. Les tracés des  $q_t = f(t^{1/2})$  des résultats obtenus pour les différentes concentrations initiales et pour les deux adsorbants sont représentés sur la [figure III. 12](#) et [III. 13](#).

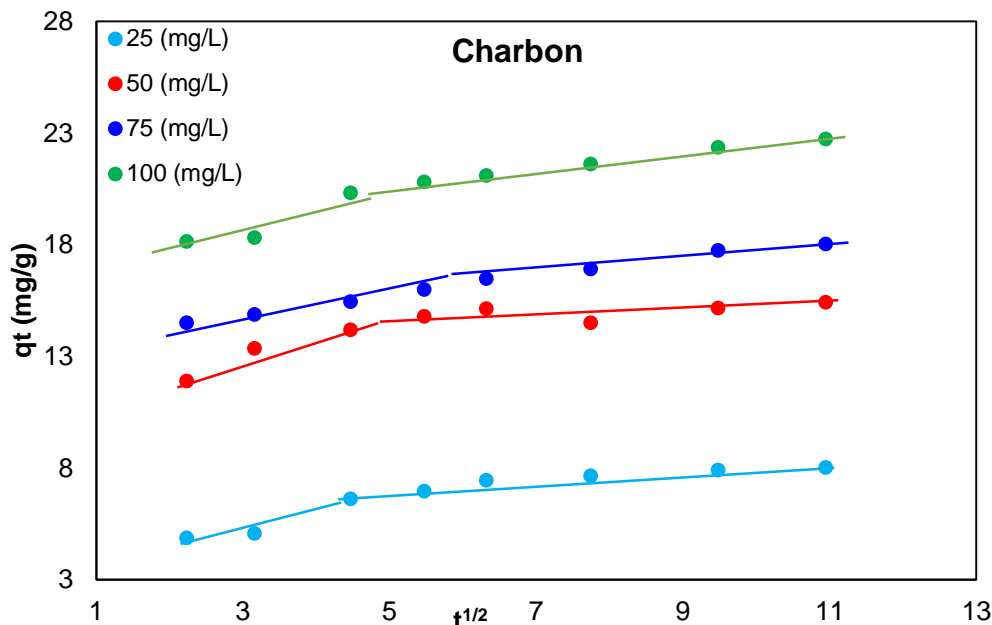


Figure III.12. Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'Orange II sur le charbon à différentes concentrations à T = 25 °C.

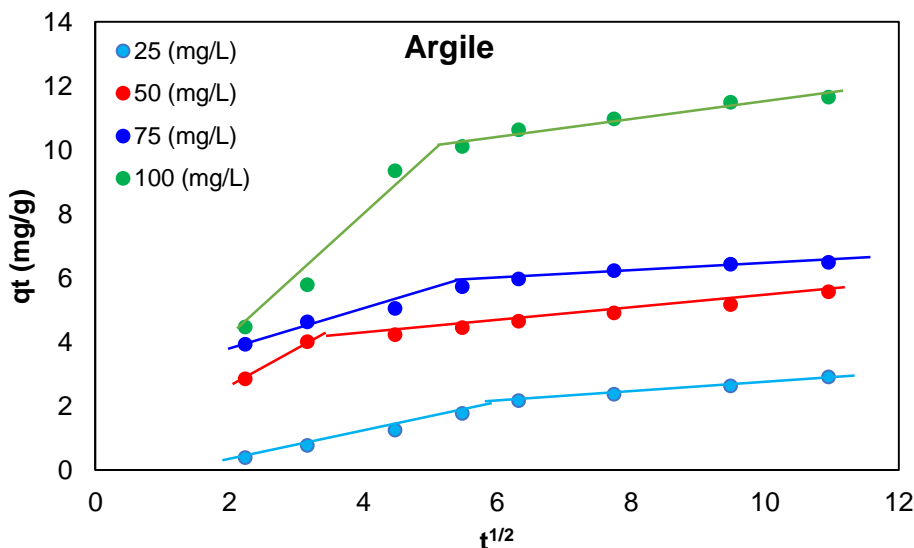


Figure III.13. Modèle de diffusion intra-particulaire pour l'adsorption de l'Orange II sur l'argile à différentes concentrations à T = 25 °C.

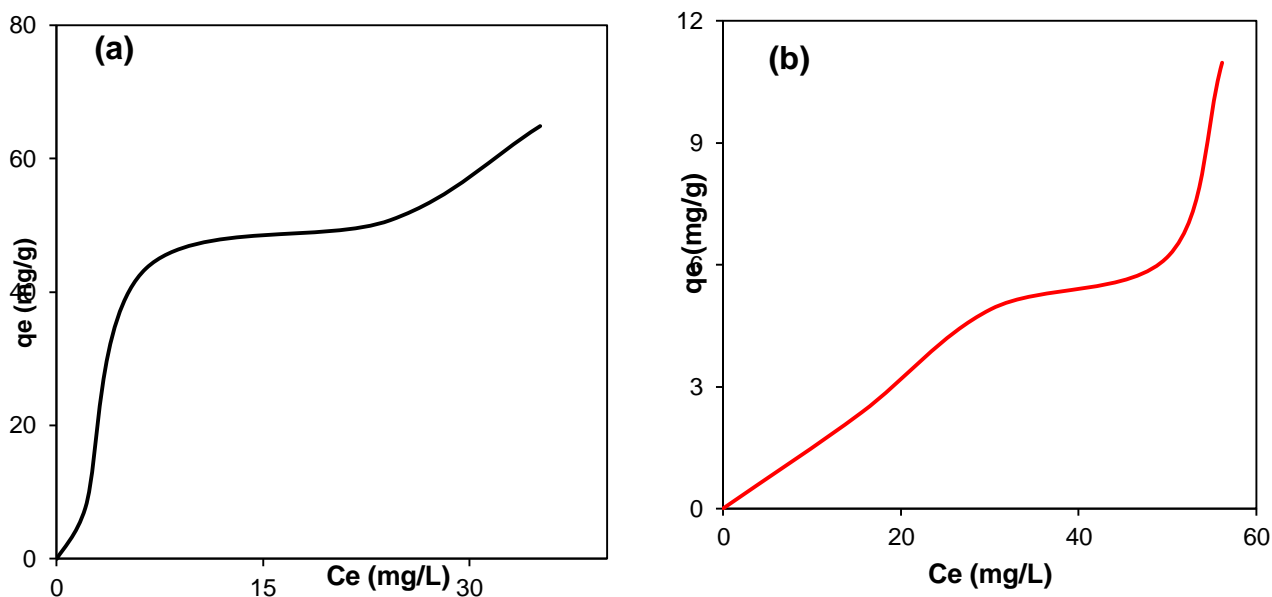
Les résultats, comme le montre les figures III. 12 et III. 13, indiquent que le processus d'adsorption peut être divisé en deux étapes en termes de modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour les deux systèmes. Le qt en fonction de  $t^{1/2}$  ne passe pas par l'origine des coordonnées dans les deux systèmes, ce qui implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse. L'adsorption rapide au cours de la première phase est due à la diffusion dans la couche limite ; l'adsorption lente au cours de la deuxième phase est attribuable à la diffusion intra-particulaire. Des résultats similaires ont été observés pour l'adsorption de l'Orange II [90].

### III.2.5. Isotherme d'adsorption

Afin de compléter l'étude de l'adsorption de l'Orange II par les deux adsorbants, nous avons examiné l'isotherme d'adsorption à température ambiante (25 °C). D'une manière générale, une isotherme d'adsorption est la représentation à température constante de la quantité d'adsorbat adsorbées à l'équilibre ( $q_e$ ) sur un matériau en fonction de leur concentration en solution à l'équilibre ( $C_e$ ).

#### III.2.5.1. Types d'isothermes d'adsorption

La présentation de la quantité de l'Orange II adsorbée à l'équilibre en fonction de la concentration de la solution en Orange II à l'équilibre conduit aux tracés des isothermes d'adsorption, illustrés dans la [figure III.14](#). Ces isothermes ont été obtenues pour différentes concentrations (25, 50, 75 et 100 mg/L) dans les conditions suivantes : température de 25 °C, pH de 7, vitesse d'agitation de 600 trs/min, et une masse d'adsorbant de 0,3 ou 0,4 g. Pour identifier le type d'isotherme d'adsorption correspondant à l'adsorption de l'Orange II sur les deux adsorbants, nous avons comparé les isothermes obtenues aux modèles d'isothermes d'adsorption selon la classification de Giles et al.



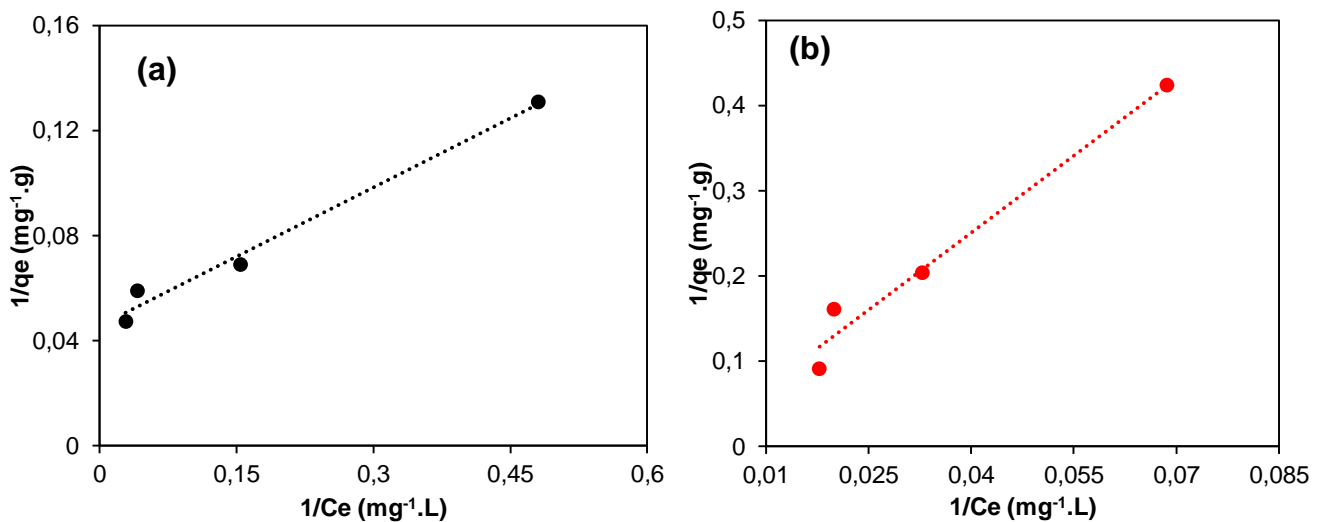
**Figure III.14.** Isothermes d'adsorption de l'Orange II, (a) : charbon, (b) : argile.

D'après la [figure III.14](#), on remarque que l'allure de l'isotherme présente une forme de type L pour les deux adsorbants, conformément à la classification de Giles et al. La forme de ces isothermes indique que l'espèce adsorbée se fixe sur un site spécifique du solide, que chaque site n'est capable de fixer qu'une seule molécule du colorant, et que l'adsorption de la molécule

de soluté se fait à plat sur la surface de l'adsorbant et que la compétition entre les molécules de solvant et de soluté pour l'occupation des sites d'adsorption est faible [92].

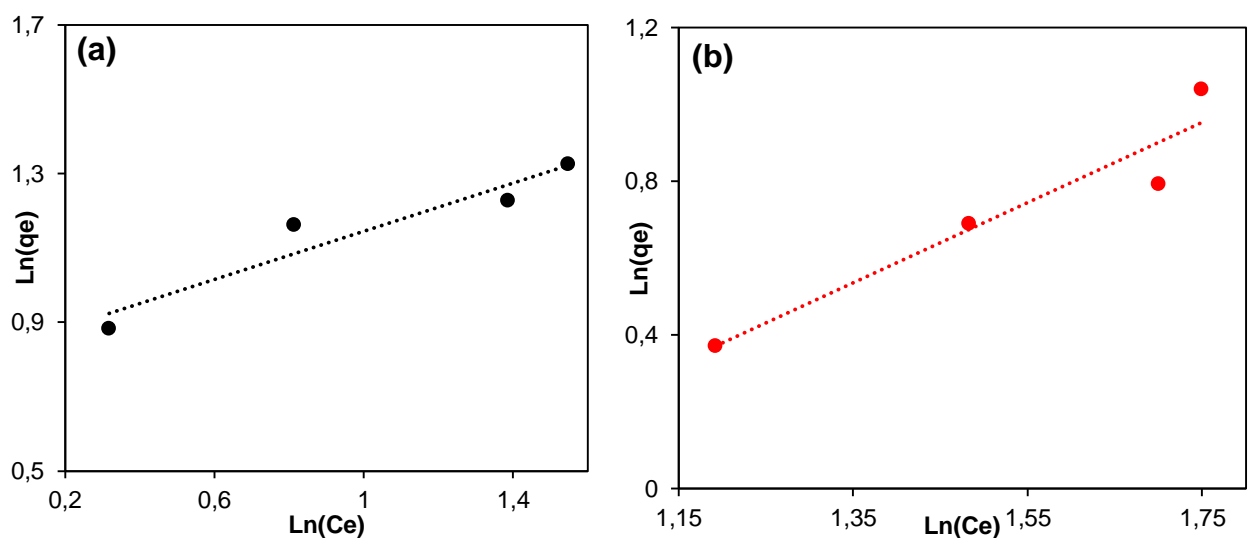
### III.2.5.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption de l'Orange II par les deux adsorbants a été faite par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin cités dans la partie I. Le modèle de Temkin ne présente pas une bonne linéarité et ne décrivent pas l'adsorption de l'Orange II sur les deux adsorbants. Pour cela, la présentation est limitée aux modèles de Langmuir et Freundlich. Les figures III.15 et III. 16 montrent la linéarisation des données expérimentales  $1/q_e = f(1/C_e)$  et  $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$  obtenues pour l'adsorption de l'Orange II sur les deux matériaux.



**Figure III.15.** Variation de  $1/q_e$  en fonction de  $1/C_e$ , (a) : charbon, (b) : argile.

( $m = 0,3$  ou  $0,4$  g,  $w = 600$  tr/min,  $\text{pH} = 7$ ,  $t = 60$  min et  $T = 25$  °C)



**Figure III.16.** Variation de  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln C_e$  (a) : charbon, (b) : argile.

(m = 0,3 ou 0,4 g, w = 600 tr/min, pH = 7, t = 60 min et T = 25 °C)

Les constantes isothermiques de Langmuir, Freundlich et Temkin calculées à partir des droites de linéarisations sont résumées dans le [tableau III. 3](#).

**Tableau III. 3.** Paramètres relatifs aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Modèle	Paramètre	Charbon	Argile
Langmuir	$R^2$	0,98	0,97
	$q_m$ (mg/g)	67	20
	$K_L$ (L mg <sup>-1</sup> )	0,28	0,0017
	Concentration (mg/L)	$R_L$	
	25	0,13	0,96
	50	0,07	0,92
	75	0,05	0,89
	100	0,03	0,86
Freundlich	$R^2$	0,91	0,92
	n	3,13	0,96
	$K_f$ (mg <sup>1-1/n</sup> · L <sup>1/n</sup> · g <sup>-1</sup> )	2,27	0,44
Tamkin	$R^2$	0,93	0,75
	B	4,23	5,12
	A (L/g)	3,39	0,1

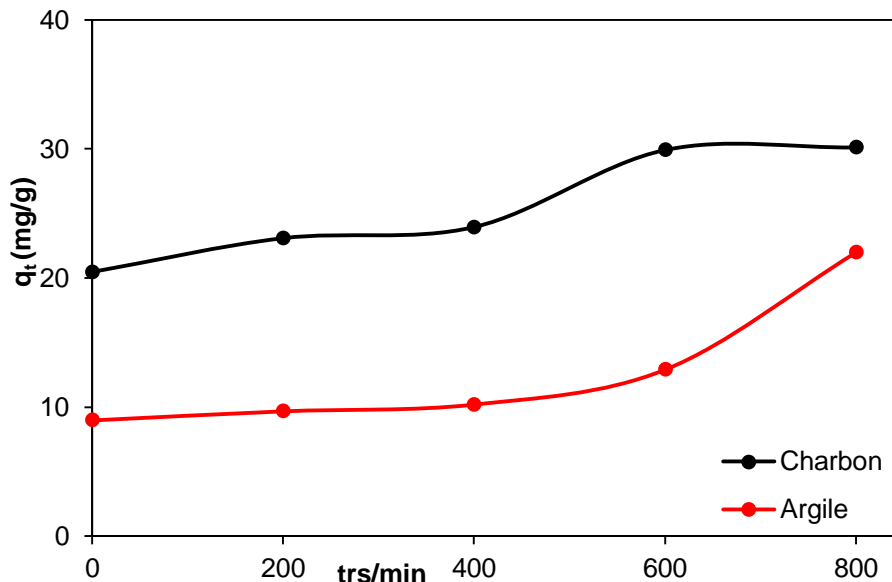
D'après les résultats du [tableau III. 3](#), on remarque que les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus à partir des droites des isothermes de Langmuir sont plus proches de 1 que ceux obtenus des droites des isothermes de Freundlich. On peut conclure alors que l'adsorption de l'Orange II par le charbon et l'argile obéit au modèle de Langmuir. Cette affirmation met en évidence que les sites d'adsorption à la surface sont tous énergiquement équivalents, chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées, et l'adsorption se fait en monocouche [93-94]. L'examen des résultats du [tableau III. 3](#) montre que la quantité maximale de l'Orange II adsorbée sur le charbon et l'argile sont de l'ordre de 67 et 20 mg g<sup>-1</sup> respectivement.

Les valeurs de  $R_L$  calculées à partir de l'équation ci-dessous sont incorporées dans le [tableau III. 3](#). Comme les valeurs de  $R_L$  se situent entre 0 et 1 pour les différentes concentrations et pour les deux adsorbants, le processus d'adsorption de l'Orange II est donc favorable [96].

$$R_L = \frac{1}{1 + k_L C_0} \quad (\text{III. 1})$$

### III.2.6. Influence de la vitesse d'agitation

L'influence de la vitesse d'agitation sur la quantité de l'Orange II adsorbée a été étudiée par la mise en contact de 100 ml de solution de colorant (100 mg/L) avec 0,3 ou 0,4 g d'adsorbant à la température de 25 °C à différentes vitesses d'agitation allant de 0 à 800 trs/min. Les résultats obtenus sont regroupés dans la [figure III. 17](#).



**Figure III. 17.** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de l'orange II

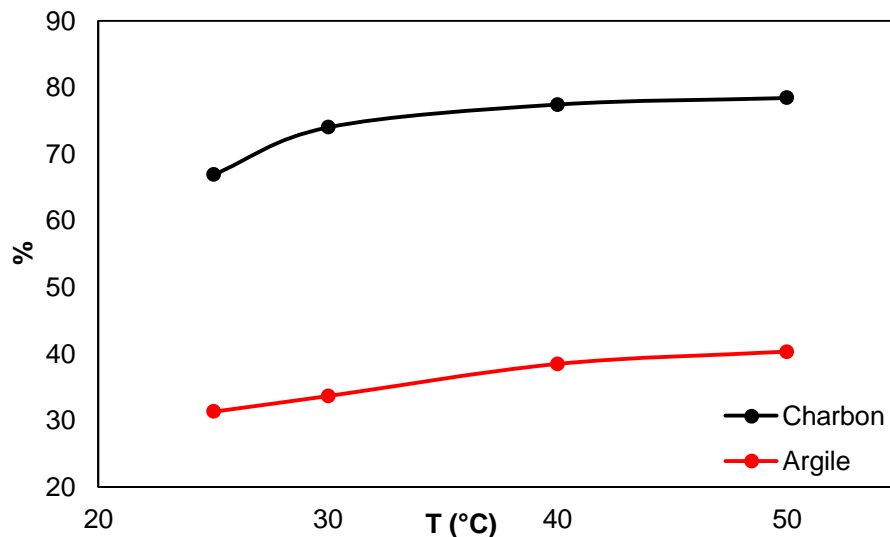
( $C_i = 100$  mg/L,  $m = 0,3$  ou  $0,4$  g,  $\text{pH} = 7$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 60$  min)

La [figure III.17](#) montre que la quantité d'Orange II adsorbée par le charbon reste constante au-delà d'une vitesse d'agitation de 600 trs/min. En revanche, pour l'argile, la quantité adsorbée présente un plateau entre 0 et 400 trs/min, puis atteint un maximum à 800 trs/min. Il est évident que l'adsorption d'Orange II est plus efficace avec agitation qu'en son absence. Cela s'explique par une dispersion incomplète des particules d'adsorbant sans agitation, entraînant leur agglomération et réduisant la surface de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé, augmentant ainsi la résistance au transfert de matière au sein du film d'interface liquide-solide [97]. Par conséquent, il est préférable de réaliser les tests d'adsorption avec agitation magnétique pour optimiser l'efficacité d'adsorption.

### III.2.7. Influence de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur la capacité d'adsorption de l'Orange II sur le charbon et l'argile, 100 ml de solution de colorant (100 mg/L) ont été mis en contact avec une masse d'adsorbant de 0,3 ou 0,4 g à quatre températures différentes (25, 30, 40, et 50 °C). Les résultats obtenus sont tracés sur la [figure III.18](#).





**Figure III.18.** Influence de la température sur l'adsorption de l'orange II ( $C_i = 100$  mg/L,  $m = 0,3$  ou  $0,4$  g,  $w = 600$  tr/min,  $pH = 7$  et  $t = 60$  min)

La [figure III.18](#) montre que le pourcentage du colorant adsorbé sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la température : il passe de 66,91 % à 25 °C à 78,43 % à 50 °C pour le charbon, de même, il passe de 31,37 % à 25 °C à 40,32 % à 50 °C pour l'argile. Comme l'augmentation de la température favorise la quantité d'Orange II adsorbée, cela suggère que la mobilité des molécules du colorant augmente avec une augmentation de la température. On peut expliquer l'augmentation de la quantité de colorant adsorbée avec l'augmentation de la température par l'augmentation de la réaction entre les molécules du colorant et les groupes fonctionnels extérieurs des adsorbants [98]. Ces résultats peuvent également être expliqués par l'agrandissement de la taille des pores et/ou l'activation de la surface d'adsorbant aux températures élevées [99].

### III.2.8. Etude thermodynamique de l'adsorption

Cette étude vise à approfondir la compréhension thermodynamique de l'adsorption de l'Orange II sur les deux adsorbants. Elle permet de déterminer les grandeurs thermodynamiques telles que l'enthalpie ( $\Delta H$ ), l'entropie ( $\Delta S$ ) et l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ). Ces paramètres fournissent des informations sur la nature exothermique ou endothermique du processus d'adsorption, le degré de désordre à l'interface solide-liquide, et la spontanéité du processus. Les paramètres thermodynamiques révélant l'influence de la température sur la quantité de colorant adsorbé ont été déterminés en utilisant la relation de Van't Hoff et le coefficient de distribution  $K_d$  [100].

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (\text{III.2})$$

Avec :

$q_e$  : Quantité du colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

$C_e$  : Concentration du colorant dans le surnageant à l'équilibre (mg/l).

La variation de l'enthalpie libre ( $\Delta G$ ) d'un système subissant une transformation à température et pression constantes est défini comme suit :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.3})$$

Avec :

$\Delta H$  : Variation d'enthalpie ;

$\Delta S$  : Variation d'entropie.

La variation d'enthalpie libre peut être également exprimée en fonction du coefficient de distribution  $K_d$  :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K_d \quad (\text{III.4})$$

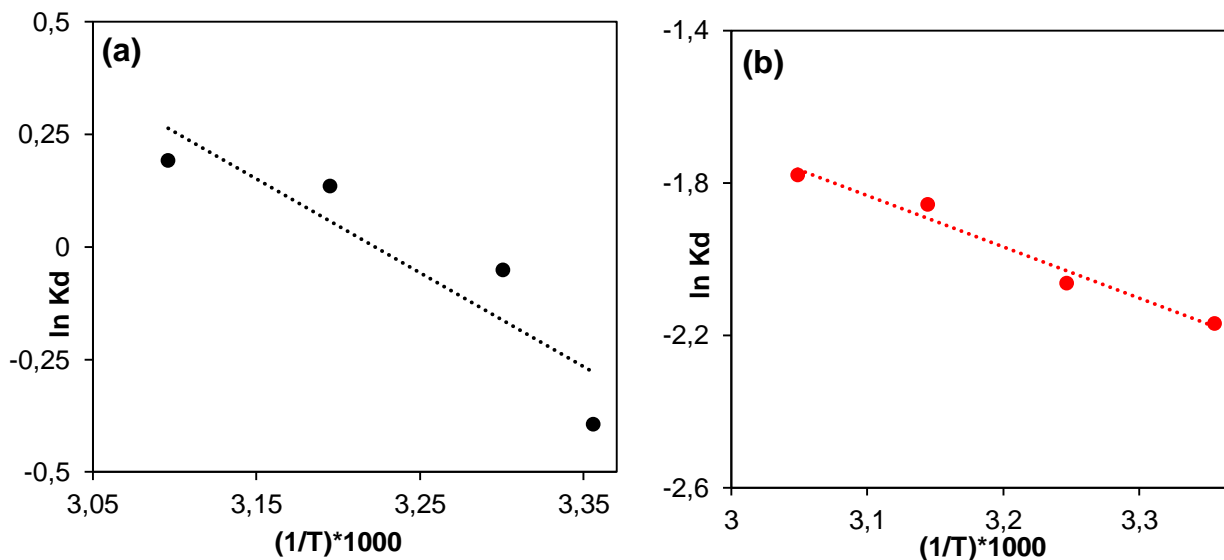
A l'équilibre  $\Delta G = 0$ , par conséquent :  $\Delta G^0 = -RT \ln K_d \quad (\text{III.5})$

D'autre part :  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (\text{III.6})$

Par conséquent :  $\ln K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (\text{III.7})$

Qui n'est autre que la loi de Van't Hoff.

Le tracé des résultats expérimentaux, à partir de l'équation Van't Hoff, sont représentés sur la figure III.19.



**Figure III.19.** Estimation des paramètres thermodynamiques pour l'adsorption de l'orange II, (a) : charbon, (b) : argile.

La représentation de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  a produit une droite dont la pente permet de calculer l'enthalpie standard ( $\Delta H^0$ ) et l'ordonnée à l'origine fournit la valeur de l'entropie

standard ( $\Delta S^\circ$ ). À partir de ces deux valeurs, l'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ) peut être déterminée. Les valeurs de toutes ces grandeurs pour les deux adsorbants sont regroupées dans le [tableau III.4](#).

**Tableau III.4.** Résultats de l'étude thermodynamique.

T(K)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)		$\Delta S^\circ$ (J/mol K)		$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	
	Charbon	Argile	Charbon	Argile	Charbon	Argile
298	17,34	11,21	55,89	19,52	0,688	5,40
303					0,409	5,20
313					-0,150	5,01
323					-0,709	4,81

Les résultats du [tableau III.4](#) montrent que le processus d'adsorption de l'orange II sur le charbon et l'argile n'est pas spontané à la température ambiante ( $\Delta G > 0$ ), et qu'il est endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ). La valeur de  $\Delta H^\circ$  est inférieure à 40 kJ/mol. Ainsi, le processus d'adsorption du colorant sur le charbon et l'argile est physique. De plus, la valeur positive de  $\Delta S^0$  témoigne d'une croissance irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface solution-adsorbant [\[89\]](#). Il est également remarquable pour les deux adsorbants que  $\Delta G^\circ$  diminue avec l'augmentation de la température, suggérant que la température favorise l'adsorption du colorant sur le charbon et l'argile [\[101 - 102\]](#).

## CONCLUSION

L'objectif de ce travail est l'étude comparative de l'élimination d'un colorant anionique (l'Orange II) dans une solution aqueuse par un charbon actif commercial et une argile naturelle, ainsi que l'influence de certains paramètres physicochimiques. Les diverses expériences d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du charbon est plus importante que celle de l'argile vis-à-vis de l'Orange II. L'influence des différents paramètres physico-chimiques sur l'adsorption de l'Orange II par les deux adsorbants a été mise en évidence. Les résultats obtenus montrent que :

- La quantité de l'Orange II adsorbée augmente avec l'augmentation du temps de contact et de la concentration initiale en colorant.
- Les vitesses d'agitations optimales pour la fixation de l'Orange II sur le charbon et l'argile sont de l'ordre de 600 et 800 trs/min respectivement. Toutefois, cette étude a montré que l'adsorption est favorisée par l'agitation.
- La quantité de l'Orange II éliminée diminue avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, et la masse optimale obtenue est de 0,3 g pour le charbon et 0,4 g pour l'argile.
- L'adsorption est plus favorisée en milieu acide sur les deux adsorbants, et la quantité d'adsorption diminue significativement dans le milieu basique.
- La quantité de l'Orange II adsorbée sur les deux adsorbants augmente avec l'augmentation de la température, et la température optimale de fixation sur les deux adsorbants est de 40 °C.

La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que le modèle qui décrit parfaitement les résultats d'adsorption de l'Orange II par le charbon et l'argile est le modèle de Langmuir et que les isothermes d'adsorption sont de type L.

Les valeurs de  $R_L$  calculées pour les différentes concentrations et pour les deux adsorbants sont toutes comprises entre 0 et 1, et diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale en Orange II, ce qui confirme que l'adsorption de ce colorant par ces deux adsorbants est favorable. L'application des modèles cinétiques a montré que le processus d'adsorption de l'Orange II sur l'argile suit une cinétique de deuxième ordre. La diffusion intra-particulaire n'est pas la seule étape qui contrôle la vitesse, et le processus d'adsorption peut être divisé en deux étapes en termes de modèle cinétique de diffusion intra-particulaire pour les deux systèmes.

Enfin, l'étude thermodynamique de l'adsorption a révélé que le processus d'adsorption de l'Orange II sur le charbon et l'argile est physique et endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) et que la fixation de ce colorant sur les deux adsorbants n'est pas spontanée à la température ambiante ( $\Delta G > 0$ ). Il est également conclu pour les deux adsorbants que la température favorise l'adsorption du colorant sur le charbon et l'argile puisque  $\Delta G^\circ$  diminue avec l'augmentation de la température.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Aboua, K. N., Soro, D. B., Diarra, M., & Dibi, K, KR N'guettia et KS Traoré. (2018). Etude de l'adsorption du colorant orange de méthyle sur charbons actifs en milieu aqueux: influence de la concentration de l'agent chimique d'activation". *Afrique Science*, 14(6), 322-331.
- [2] Bellir, K. (2013). Caractérisation et étude de la rétention des polluants organiques et inorganiques par des argiles locales. Thèse de doctorat. Université Constantine 3 Salah Boubnider.
- [3] Amourache, M. (2019). Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. Thèse de doctorat. Université 8 mai 1945 Guelma.
- [4] Tiar, A., Askarne, L., Addi, E. A., Assabbane, A., & Boubaker, H. (2018). Etude de la biodégradation des polluants industriels—cas des colorants azoïques. *SMETox Journal*, 1(1), 63-68.
- [5] Benguella, B., & Yacouta-Nour, A. (2009). Elimination des colorants acides en solution aqueuse par la bentonite et le kaolin. *Comptes Rendus. Chimie*, 12(6-7), 762-771.
- [6] Ferreira de Oliveira Penalver, T. (2011). Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat. Orléans.
- [7] Lemlikchi, W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.
- [8] Tariq, A., Islam, S., Shaikh, I. A., Mushtaq, M. W., & Ishaq, S. (2022). Performance assessment of alum as coagulant for degradation of disperse dyes from aqueous medium. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(17), 5951-5960.
- [9] Iqbal, A., Yusaf, A., Usman, M., Hussain Bokhari, T., & Mansha, A. (2023). Insight into the degradation of different classes of dyes by advanced oxidation processes; a detailed review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-35.
- [10] Mahmoodabadi, M., Khoshdast, H., & Shojaei, V. (2019). Efficient dye removal from aqueous solutions using rhamnolipid biosurfactants by foam flotation. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 38(4), 127-140.

- [11] Budikania, T. S., Afriani, K., Widiana, I., & Saksono, N. (2019). Decolorization of azo dyes using contact glow discharge electrolysis. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(6), 103466.
- [12] Mohagheghian, A., Ghaneei-Motlagh, R., Ayagh, K., & Shirzad-Siboni, M. (2023). Visible-light photocatalytic degradation of two textile dyes by recyclable ZnO-Perlite: kinetic models and cost analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-23.
- [13] Rahmani, M., Mabrouki, J., Regraguy, B., Moufti, A., El'Mrabet, M., Dahchour, A., & El Hajjaji, S. (2023). Adsorption of (methylene blue) onto natural oil shale: kinetics of adsorption, isotherm and thermodynamic studies. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(18), 6495-6509.
- [14] Devis, A. M., Sreekumar, R., Das, S., Jayasankar, K., & SS, S. (2023). Fabrication of cross-linked highly stable graphene oxide membrane for dye removal. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-17.
- [15] Varjani, S., Rakholiya, P., Ng, H. Y., You, S., & Teixeira, J. A. (2020). Microbial degradation of dyes: an overview. *Bioresource Technology*, 314, 123728.
- [16] Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Bhatti, H. N., & Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395-407.
- [17] Naushad, M., Alqadami, A. A., AlOthman, Z. A., Alsohaimi, I. H., Algamdi, M. S., & Aldawsari, A. M. (2019). Adsorption kinetics, isotherm and reusability studies for the removal of cationic dye from aqueous medium using arginine modified activated carbon. *Journal of Molecular Liquids*, 293, 111442.
- [18] Ali, F., Bibi, S., Ali, N., Ali, Z., Said, A., Wahab, Z. U., ... & Iqbal, H. M. (2020). Sorptive removal of malachite green dye by activated charcoal: Process optimization, kinetic, and thermodynamic evaluation. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 2, 100025.
- [19] Mohamad Zaidi, N. A. H., Sallehuddin, F. N., Lim, L. B. L., & Kooh, M. R. R. (2023). Surface modification of *Artocarpus odoratissimus* leaves using NaOH, SDS and EDTA to enhance adsorption of toxic crystal violet dye. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 103(8), 1836-1854.
- [20] Caponi, N., Collazzo, G. C., Jahn, S. L., Dotto, G. L., Mazutti, M. A., & Foletto, E. L. (2017). Use of Brazilian kaolin as a potential low-cost adsorbent for the removal of malachite green from colored effluents. *Materials Research*, 20, 14-22.

- [21] Velarde, L., Nabavi, M. S., Escalera, E., Antti, M. L., & Akhtar, F. (2023). Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review. *Chemosphere*, 138508.
- [22] Dehghan, A. S., Hassannezhad, M., Hosseini, M., & Ganjali, M. R. (2019). Efficient removal of Malachite Green from aqueous solution by adsorption on carbon nanotubes modified with ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 84(7), 701-712.
- [23] Yadav, B. S., & Dasgupta, S. (2023). Response surface methodology based modelling and optimisation of anionic dyes adsorption onto nitrate intercalated Zn<sub>2</sub>Al layer double hydroxide adsorbent.
- [24] Clark, M. (Ed.). (2011). *Handbook of textile and industrial dyeing: principles, processes and types of dyes*. Elsevier.
- [25] Zollinger, H. (2003). *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*. John Wiley & Sons.
- [26] Borhane, G. (2014). *Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Mémoire de magister. Université Constantine 1.*
- [27] Christie, R. (2014). *Colour chemistry*. Royal society of chemistry.
- [28] Tiar, A., Askarne, L., Addi, E. A., Assabbane, A., & Boubaker, H. (2018). Etude de la biodégradation des polluants industriels—cas des colorants azoïques. *SMETox Journal*, 1(1), 63-68.
- [29] Labib, I. (2021). *Etude de la dégradation sonophotocatalytique de deux colorants synthétiques dans l'eau. Thèse de doctorat. Université Blida 1.*
- [30] Broadbent, A. D. (2001). Vat dyes. In *basic principles of textile coloration* ». Society of dyers and colourists, pp 213-231.
- [31] Hunger, K. (Ed.). (2007). *Industrial dyes: chemistry, properties, applications*. John Wiley & Sons.
- [32] Azbar, N. U. R. I., Yonar, T., & Kestioglu, K. (2004). Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55(1), 35-43.
- [33] Mansour, H. B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., & Mosrati, R. (2011). Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des sciences de l'eau*, 24(3), 209-238.

- [34] Platzek, T., Lang, C., Grohmann, G., Gi, U. S., & Baltes, W. (1999). Formation of a carcinogenic aromatic amine from an azo dye by human skin bacteria in vitro. *Human & Experimental Toxicology*, 18(9), 552-559.
- [35] Merouani, D. R. (2011). Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse de doctorat. Lille 1.
- [36] Guivarch, E., Oturan, M. A. (2007). Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques : comment les détruire ? *L'actualité chimique*, pp : 277-278.
- [37] Lauer, W. C. (Ed.). (2011). *Water quality in the distribution system*. American Water Works Association.
- [38] Singh, A. K. (2006). *Advanced oxidation processes for water treatment: Fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
- [39] Van der Zee, F. P., & Villaverde, S. (2005). Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—a short review of bioreactor studies. *Water research*, 39(8), 1425-1440.
- [40] Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons.
- [41] Priya, S. S., & Radha, K. V. (2017). A review on the adsorption studies of tetracycline onto various types of adsorbents. *Chemical Engineering Communications*, 204(8), 821-839.
- [42] BOUDIA, R. (2021). Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et activé. Thèse de doctorat. Université Djilali Liabes Sidi Bel-Abbes.
- [43] Khireddine, O., Berredjem, Y., Djellaibi, R., Hailaimia, F., Bensid, N., & Boulmokh, A. (2016). Étude de matériaux argileux et leur Impact sur l'adsorption de certains polluants. *Chimie*. Université Badji Mokhtar Annaba.
- [44] Errais, E. (2011). Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse de doctorat. Strasbourg.
- [45] Naidja, L. (2010). Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. Thèse de doctorat. Université de Mentouri Constantine.
- [46] Krishnan, K. A., & Anirudhan, T. S. (2003). Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water Sa*, 29(2), 147-156.
- [47] Abouzaid, A. (2001). Etude de différents traitements des effluents de l'industrie textile. Thèse de Doctorat, Université Chouaib Doukkali, Maroc.
- [48] Ho, Y. S., & McKay, G. (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochemistry*, 34(5), 451-465.



- [49] Weber Jr, W. J., & Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the sanitary engineering division*, 89(2), 31-59.
- [50] Aksas, H. (2013). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Doctoral dissertation. Université de Boumerdès-M'hamed Bougara.
- [51] Ribereau-Gavon, P. (1968). Les composés phénoliques des végétaux. Édition Dunod, Paris.
- [52] Giles, C. H., D'Silva, A. P., & Easton, I. A. (1974). A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation. *Journal of colloid and interface science*, 47(3), 766-778.
- [53] Langmuir, I. (1918). The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical society*, 40(9), 1361-1403.
- [54] Ehiomogue, P., Ahuchaogu, I. I., & Ahaneku, I. E. (2021). REVIEW OF ADSORPTION ISOTHERMS MODELS. *Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering*, 14(4).
- [55] Hameed, B. H., & El-Khaiary, M. I. (2008). Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling. *Journal of hazardous materials*, 159(2-3), 574-579.
- [56] Rengaraj, S., Yeon, J. W., Kim, Y., Jung, Y., Ha, Y. K., & Kim, W. H. (2007). Adsorption characteristics of Cu (II) onto ion exchange resins 252H and 1500H: Kinetics, isotherms and error analysis. *Journal of Hazardous Materials*, 143(1-2), 469-477.
- [57] Hsieh, C. T., & Teng, H. (2000). Langmuir and Dubinin–Radushkevich analyses on equilibrium adsorption of activated carbon fabrics in aqueous solutions. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 75(11), 1066-1072.
- [58] De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. (2016). Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*, 9, 10-40.
- [59] Bansal, R. C., & Goyal, M. (2005). Activated carbon adsorption. CRC press.
- [60] Cadene, A. (2005). Etude expérimentale multiéchelle du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé: argiles. Thèse de doctorat. Paris 6.
- [61] Bouna, L. (2012). Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Doctoral dissertation.
- [62] Drouin, S. (2007). Rôle des argiles dans la préservation et la fossilisation de la Matière Organique, pétrologène. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.

- [63] Breck, W. D. (2007). « Zeolite molecular sieves: Structure, chemistry, and use ». John Wiley & Sons.
- [64] Zaganianis, E. J. (2016). Ion exchange resins and adsorbents in chemical processing. BoD-Books on Demand.
- [65] Hajivandi, A., Farjadfard, S., Ramavandi, B., & Akbarzadeh, S. (2016). Experimental data for synthesis of bi-metalized chitosan particle for attenuating of an azo dye from wastewater. *Data in Brief*, 7, 71-76.
- [66] Qlihaa, A., Dhimni, S., Melrhaka, F., Hajjaji, N., & Srhiri, A. (2016). Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine [Physico-chemical characterization of a morrocan clay]. *J. Mater. Environ. Sci*, 7(5), 1741-1750.
- [67] Gautier, M. (2008). Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes. Thèse de doctorat. Université d'Orléans.
- [68] Rezala, H. (2009). Etude de l'oxydation des alkylaromatiques sur des argiles montmorillonitiques pontées par le TiO<sub>2</sub>-photoirradié. Thèse de doctorat. Saad Dahleb.
- [69] Obeid, L. G. (2014). Synthèse et caractérisation de matériaux magnétiques pour l'adsorption de polluants présents dans les eaux. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie-Paris VI.
- [70] Carmen, C. M. (2007). Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables : par adsorption puis oxydation catalytique. Thèse de doctorat. Toulouse, INPT.
- [71] Belaid, K. D., & Kacha, S. (2011). Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois. *Revue des Sciences de l'eau*, 24(2), 131-144.
- [72] Savcı, S., Dönmez, S., & Mazmanlı, M. A. (2023). PERFORMANCE AND MECHANISMS OF MALACHITE GREEN DYE ADSORPTION USING INDUSTRIAL SOLID WASTE AS ADSORBENT. *Environmental Engineering & Management Journal (EEMJ)*, 22(1).
- [73] Huang, W., Zhang, H., Huang, Y., Wang, W., & Wei, S. (2011). Hierarchical porous carbon obtained from animal bone and evaluation in electric double-layer capacitors. *Carbon*, 49(3), 838-843.
- [74] Carretero, M. I., Pozo, M., Legido, J. L., Fernández-González, M. V., Delgado, R., Gómez, I., ... & Maraver, F. (2014). Assessment of three Spanish clays for their use in pelotherapy. *Applied clay science*, 99, 131-143.

- [75] Nwankwo, I. H., Nwaiwu, N. E., & Nwabanne, J. T. (2018). Production and characterization of activated carbon from animal bone. *Am. J. Eng. Res*, 7, 335-341.
- [76] Cohen-Ofri, I., Weiner, L., Boaretto, E., Mintz, G., & Weiner, S. (2006). Modern and fossil charcoal: aspects of structure and diagenesis. *Journal of archaeological science*, 33(3), 428-439.
- [77] Pastor-Villegas, J., Rodríguez, J. M., Pastor-Valle, J. F., & García, M. G. (2007). Changes in commercial wood charcoals by thermal treatments. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 80(2), 507-514.
- [78] Takahashi, N., Tanaka, M., Satoh, T., & Endo, T. (1994). Study of synthetic clay minerals. III. Synthesis and characterization of two dimensional talc. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 67(9), 2463-2467.
- [79] Yenyol, M. (2020). Transformation of magnesite to sepiolite and stevensite: Characteristics and genesis (Çayırbağ, Konya, Turkey). *Clays and Clay Minerals*, 68(4), 347-360.
- [80] Brew, D. R. M., & Glasser, F. P. (2005). Synthesis and characterisation of magnesium silicate hydrate gels. *Cement and concrete research*, 35(1), 85-98.
- [81] Christidis, G. E., & Mitsis, I. (2006). A new Ni-rich stevensite from the ophiolite complex of Othrys, Central Greece. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 653-666.
- [82] Eren, E. (2008). Removal of copper ions by modified Unye clay, Turkey. *Journal of Hazardous Materials*, 159(2-3), 235-244.
- [83] Matei, C., Berger, D., Dumbrava, A., Radu, M. D., & Gheorghe, E. (2020). Calcium carbonate as silver carrier in composite materials obtained in green seaweed extract with topical applications. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 93, 315-323.
- [84] MEZITI, C. (2016). Mise en valeur d'un déchet provenant d'une raffinerie d'huile alimentaire. Thèse de Doctorat, Université de Bejaia.
- [85] Abbas, M. (2020). Experimental investigation of activated carbon prepared from apricot stones material (ASM) adsorbent for removal of malachite green (MG) from aqueous solution. *Adsorption Science & Technology*, 38(1-2), 24-45.
- [86] Pang, Y., et al. (2022). Cadmium adsorption performance and mechanism from aqueous solution using red mud modified with amorphous MnO<sub>2</sub>. *Scientific Reports*, 12(1), 4424.
- [87] Elbariji, S., et al. (2006). Traitement et valorisation des sous-produits du bois. Application à l'élimination des colorants industriels. *C. R. Chimie* 9, 1314–1321].
- [88] Chen, L., et al. (2018). A large-area free-standing graphene oxide multilayer membrane with high stability for nanofiltration applications. *Chem. Eng. J.* 345, 536–544.

- [89] Lian, L., Guo, L., & Guo, C. (2009). Adsorption of Congo red from aqueous solutions onto Ca-bentonite. *Journal of hazardous materials*, 161(1), 126-131.
- [90] Bouzid, S., et al. (2015). Removal of orange II by phosphonium-modified Algerian bentonites. *Chemical Engineering Communications*, 202(4), 520-533.
- [91] Eren, E. (2009). Investigation of a basic dye removal from aqueous solution onto chemically modified Unye bentonite. *Journal of Hazardous Materials*. 166, 88-93.
- [92] Toth, J. (2002). *Adsorption*. CRC Press.
- [93] KARIM, A. B., et al. (2009). « Removal of Basic Red 46 dye from aqueous solution by adsorption onto Moroccan clay », *Journal of Hazardous Materials* 168, 304 – 309.
- [94] Swenson, H., & Stadie, N. P. (2019). Langmuir's theory of adsorption: A centennial review. *Langmuir*, 35(16), 5409-5426.
- [95] Al-Hazmi, G. H., Adam, A. M. A., El-Desouky, M. G., El-Bindary, A. A., Alsuhaibani, A. M., & Refat, M. S. (2023). Efficient adsorption of Rhodamine B using a composite of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ zif-8: Synthesis, characterization, modeling analysis, statistical physics and mechanism of interaction. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 37(1), 211-229.
- [96] Laabd, M., El Jaouhari, A., Chafai, H., Aarab, N., Bazzaoui, M., & Albourine, A. (2015). Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des colorants monoazoïques sur la polyaniline. *J. Mater. Environ. Sci*, 6(4), 1049-1059.
- [97] Bounouri, Y., et al. (2024). Removal of malachite green from aqueous solution by kerolite/stevensite mixed-layer clay: full factorial design analysis. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1-24.
- [98] Ofomaja, E. A. (2007). Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on to palm kernel fibre. *Chemical Engineering Journal*. 126, 35-43.
- [99] Özcan, A. S., Gök, Ö., & Özcan, A. (2009). Adsorption of lead (II) ions onto 8-hydroxy quinoline-immobilized bentonite. *Journal of Hazardous materials*, 161(1), 499-509.
- [100] Lin, S. H., & Juang, R. S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of hazardous materials*, 92(3), 315-326.
- [101] Weng, C. H., Tsai, C. Z., Chu, S. H., & Sharma, Y. C. (2007). Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, 54(2), 187-197.
- [102] Elabed, A. (2007). Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide sulfurique. Thèse de Doctorat. Université Mohammed V-Agdal Rabat.

## ***Résumé***

Dans le cadre de la valorisation de deux adsorbants : le charbon actif et l'argile. Cette étude a visé l'objectif de l'élimination d'un polluant organique, sel du sodium Orange II dans une solution aqueuse. Les résultats obtenus ont montrés que : la masse optimale de l'argile et du charbon sont de 0,4 et 0,3 g respectivement, la quantité de l'Orange II adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, l'adsorption est favorisée dans le milieu acide, et les vitesses d'agitations optimales sont de 600 et 800 trs/min pour le charbon et l'argile respectivement. La température à un effet positive sur l'élimination de l'Orange II sur les deux adsorbants, et la température optimale de fixation sur les deux adsorbants est de 40 °C. Les valeurs de  $R_L$  calculées ont montés que l'adsorption est favorable pour l'argile et le charbon. La cinétique d'adsorption est régie par le modèle de pseudo-second ordre pour les deux adsorbants et le modèle qui décrit l'adsorption d'Orange II sur l'argile et le charbon actif est le modèle de Langmuir. L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption du colorant sur les deux adsorbants est physique et endothermique, et que la fixation n'est pas spontanée à 25 °C.

**Mots clés :** adsorption, sel du sodium Orange II, argile, charbon actif.

## ***Abstract***

In the context of the valorization of two adsorbents: activated carbon and clay. The aim of this study was to eliminate an organic pollutant, sodium salt Orange II, from an aqueous solution. The results obtained showed that: the optimum mass of clay and activated carbon are 0.4 and 0.3 g respectively, the quantity of Orange II adsorbed increases with increasing initial concentration, adsorption is favored in acid medium, and the optimum stirring speeds are 600 and 800 rpm for activated carbon and clay respectively. Temperature has a positive effect on the removal of Orange II from both adsorbents, and the optimum binding temperature for both adsorbents is 40 °C. The calculated  $R_L$  values show that adsorption is favorable for both clay and activated carbon. Adsorption kinetics are governed by the pseudo-second-order model for both adsorbents, and the model describing Orange II adsorption on clay and activated carbon is the Langmuir model. The thermodynamic study revealed that the dye adsorption process on both adsorbents is physical and endothermic, and that fixation is not spontaneous at 25 °C.

**Keywords:** adsorption, Orange II sodium salt, clay, activated carbon.