

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Abdelhamid
Ben Badis-Mostaganem
Faculté des Sciences de la
Nature et de la Vie



جامعة عبد الحميد بن باديس
مستغانم
كلية علوم الطبيعة و الحياة

Département des Sciences Agronomiques

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de Master

Domaine : Sciences de la Nature et de la Vie

Filière : Sciences Agronomiques

Spécialité : Aménagement Hydroagricole

Présenté par : M^{lle} Moralent Rania Samah

M^{me} Benfedila Kawter

Thème

Évaluation des performances d'une smectite pour la dépollution des effluents industriels par l'adsorption conjointe de deux colorants textiles

Soutenu publiquement le : 10/2025

Devant le Jury

Qualité	Nom & prénom	Grade	Structure de rattachement
Président	Boualem abdelkader	MCA	Université de Mostaganem
Encadrant	Belhanafi hamida	MAA	Université de Mostaganem
Examineur	Hamadi Amina	MAA	Université de Mostaganem

Année universitaire 2024/ 2025

Remerciements

C'est avec une profonde reconnaissance que nous adressons nos plus vifs remerciements à Madame Belhanafi Hamida Chahrazed, directrice de ce mémoire, pour son accompagnement exemplaire. Sa disponibilité, ses orientations claires et son regard méthodique ont été déterminants pour la réussite de ce travail. Sa confiance et sa bienveillance nous ont permis d'avancer avec assurance et sérénité.

Nos remerciements vont également à Monsieur Boualem Abdelkader président du jury, pour l'honneur qu'il nous fait en présidant cette soutenance. Ses analyses précises et ses remarques enrichissantes ont apporté un éclairage précieux et ont contribué à renforcer la qualité de notre recherche.

Nous exprimons aussi notre gratitude à Mademoiselle Hamadi Amina examinatrice, pour le soin apporté à l'évaluation de ce mémoire. Ses observations pertinentes et ses suggestions constructives ont nourri notre réflexion et permis de perfectionner ce travail.

Enfin, nous remercions chaleureusement l'ensemble du corps enseignant de l'université pour la richesse de leur enseignement, leur disponibilité et leur appui constant tout au long de notre formation.

Dédicace

Nous tenons à offrir cette dédicace à toutes les personnes qui, par leur gentillesse, leur encouragement et leur appui, ont rendu possible l'élaboration de ce mémoire.

À nos parents, dont l'amour sans limite, les sacrifices et la force morale constituent la base solide de notre réussite.

À nos familles, pour leur soutien constant, leurs prières bienveillantes et leur réconfort dans chaque étape de ce parcours.

À nos frères et sœurs, véritables sources d'inspiration et d'énergie, qui ont su égayer nos journées d'étude.

À nos amis et à nos proches, pour leur écoute attentive, leur compréhension et leur présence réconfortante, même dans les moments les plus exigeants.

Nous exprimons également notre profonde reconnaissance à toutes celles et ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la concrétisation de ce travail.

Résumé

Une étude a été menée sur l'adsorption simultanée des colorants cationiques bleu de méthylène (BM) et rhodamine B (RhB) par la fraction fine d'une argile naturelle. L'analyse chimique et la diffraction des rayons X ont révélé que cette fraction est principalement composée de beidellite. En examinant les quantités de BM et de RhB adsorbées en fonction de différents paramètres expérimentaux (temps de contact, pH, masse de sorbant et concentration initiale), il a été observé que : (1) la cinétique d'adsorption des deux colorants est rapide et suit un modèle cinétique de pseudo-second ordre, (2) le pH influence fortement l'efficacité de l'adsorption, avec une rétention maximale en milieu acide, (3) les capacités d'adsorption, estimées selon le modèle de Langmuir, atteignent environ $0,70 \text{ mmol g}^{-1}$ pour le BM et $0,12 \text{ mmol g}^{-1}$ pour la RhB, confirmant la plus forte affinité de l'argile pour le BM.

Mots-clés : adsorption simultanée, beidellite, bleu de méthylène, rhodamine B, pH, rapport solide/solution, DRX, FTIR.

ملخص

دُرست عملية الامتزاز المتزامن للأصبغ الكاتيونية الأزرق الميثيليني (BM) و الرودامين B (RhB) على الجزء الناعم من طين طبيعي. أظهرت التحاليل الكيميائية وحيود الأشعة السينية (XRD) أن هذا الجزء يتكون أساساً من البييدليت. ودراسة كميات الـ BM والـ RhB الممتزة وفق متغيرات تجريبية مختلفة (زمن التماس، قيمة الـ pH، كتلة الماز، وتركيز الملون الابتدائي) تبين ما يلي:

- (1) حركية الامتزاز لكلا الصبغتين سريعة وتتبع نموذجاً حركياً من الدرجة الثانية الكاذبة،
- (2) يؤثر الـ pH بشكل كبير في كفاءة الامتزاز مع تحقيق أقصى امتصاص في الوسط الحمضي،
- (3) بلغت ساعات الامتزاز المقدرّة وفق نموذج لانغموير نحو 0.70 mmol g^{-1} للأزرق الميثيليني و 0.12 mmol g^{-1} للرودامين B، مما يؤكد قوة انجذاب الطين الأكبر تجاه الـ BM.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز المتزامن، البييدليت، الأزرق الميثيليني، الرودامين B، pH، نسبة الصلب/المحلول، DRX، FTIR.

Abstract

A study was conducted on the simultaneous adsorption of the cationic dyes methylene Blue (MB) and rhodamine B (RhB) onto the fine fraction of a natural clay. Chemical analysis and X-ray diffraction revealed that this fraction is primarily composed of beidellite. Examination of the adsorption of MB and RhB under different experimental conditions (contact time, pH, sorbent mass, and initial dye concentration) showed that: (1) the adsorption kinetics for both dyes are rapid and follow a pseudo-second-order model, (2) pH strongly influences adsorption efficiency, with maximum uptake under acidic conditions, and (3) the adsorption capacities, estimated using the Langmuir model, reached about 0.70 mmol g^{-1} for MB and 0.12 mmol g^{-1} for RhB, confirming the higher affinity of the clay for MB.

Keywords: adsorption, beidellite, methylene blue, rhodamine B, pH, solid/solution ratio, XRD, FTIR

Table des matières

Page
01

Introduction générale

Revue de littérature

Chapitre I : Introduction aux argiles

I.1. Définition et origine.....	05
I.2. Organisations structurales des argiles.....	06
a) Feuillet élémentaire.....	06
b) Types d'empilements.....	07
c) Maille et plans ioniques.....	08
I. 3. Substitutions isomorphiques.....	08
I. 4. Principales familles des argiles.....	08
I. 5. Les smectites.....	08
I. 5. 1. Contexte géologique et genèse.....	08
I. 5. 2. Structure cristallographique.....	09
I. 5. 2. 1. Architecture 2:1.....	09
I. 5. 2. 2. Substitutions isomorphiques.....	09
I. 5. 3. Classification.....	09
I. 5. 4. Propriétés physico-chimiques.....	09
I. 5. 4. 1. Gonflement.....	09
I. 5. 4. 2. Capacité d'échange cationique (CEC).....	10
I. 5. 4. 3. Surface spécifique.....	10
I. 5. 4. 4. Comportement colloïdal.....	10
I. 5. 5. Facteurs influençant la réactivité.....	10
I. 5. 6. Applications industrielles et environnementales.....	10
I. 5. 7. Étude de cas : Beidellite.....	11

Chapitre II : Aperçu des colorants

1. Introduction générale aux colorants.....	13
2. Colorants naturels et synthétiques.....	13
a- Azoïque.....	13
b- Anthraquinoniques.....	14
c- Triarylméthanes et xanthènes.....	14
3. Propriétés et impacts environnementaux.....	14
4. Colorant de la famille des xanthènes : Rhodamine B.....	15

5. Colorant de type thiazine : Bleu de méthylène.....	15
6. Présence du mélange rhodamine B – bleu de méthylène dans les eaux usées industrielles et impacts environnementaux.....	15

Partie expérimentale

Chapitre III : Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

III. 1. Purification de la bentonite de Mostaganem.....	19
III. 1. 1. Nature et origine de l'échantillon argileux.....	19
III. 1. 2. Essai de purification.....	20
III. 2. Caractérisation de l'argile purifiée.....	20
III. 2. 1. Caractérisation physico-chimique.....	20
III. 2. 1. a. Détermination de la masse volumique.....	21
III. 2. 1. b. Mesure de pH.....	21
III. 2. 1. c. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.).....	22
➤ Méthode au bleu de méthylène.....	22
➤ Méthode par titrage conductimétrique.....	24
III. 2. 1. d. Mesure de la surface spécifique.....	26
III. 2. 1. e. Analyse chimique.....	26
III. 2. 2. Caractérisation structurale.....	27
III. 2. 2. a. Diffraction des rayons X.....	27
III. 2. 2. b. Spectroscopie infrarouge.....	29
III. 2. 2. c. Analyse thermique.....	30

Chapitre IV : Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

IV. 1. Introduction.....	33
IV. 1. 1. Isothermes d'adsorption.....	34
IV.1. 1. a. Modèle de Freundlich.....	34
IV- 1. 1. b. Modèle de Langmuir.....	35
IV. 1. 2. Modèles cinétiques.....	36
IV. 1. 2. a. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren).....	36
IV. 1. 2. b. Modèle cinétique du deuxième ordre.....	36
IV. 2. Sorption du mélange de la rhodamine B et du bleu de méthylène sur le matériau argileux...37	

IV. 2. 1. Matériaux et méthodes.....	37
IV. 2. 2. Cinétique.....	40
IV. 2. 3. Influence du pH.....	40
IV. 2. 4. Effet de la masse du sorbant.....	41
IV. 2. 5. Isothermes.....	41
IV. 2. 2. Résultats et discussion.....	41
IV. 2. 2. a. Cinétique.....	41
IV. 2. 2. b. Influence du pH.....	42
IV. 2. 2. c. Effet de la masse du sorbant.....	43
IV. 2. 2. d. Isothermes de sorption.....	44
IV. 2. 2. e. Caractérisation du matériau testé par DRX après traitement avec le BM et la RhB.....	45
IV. 2. 2. f. Caractérisation du matériau testé par FTIR après traitement avec le BM et la RhB.....	46
Conclusion générale	48
Références bibliographiques	49

Liste des figures

	Page
Figure I-1 : Représentation de la couche tétraédrique	06
Figure I-2 : Représentation de la couche octaédrique	06
Figure I-3 : Structure des minéraux argileux	07
Figure II-1 : Structure d'Azoïque	13
Figure II-2 : Structure d'anthraquinone (a) et d'alizarine (b)	14
Figure II-3 : Structure de triphénylméthane	14
Figure II-4 : La molécule xanthène	14
Figure III-1 : Localisation du gisement de M'Zila	19
Figure III-2 : Détermination de λ_{\max} du B.M	23
Figure III-3 : Influence du pH sur λ_{\max}	23
Figure III-4 : Courbe d'étalonnage de B.M	23
Figure III-5 : Sorption de B.M sur A-Na	24
Figure III-6 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO_4 ajouté en absence de l'argile	25
Figure III-7 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO_4 ajouté en présence de l'argile	25
Figure III-8 : DRX du matériau A-Na : (a) orienté et séché à l'air à température ambiante, (b) glycérolé	28
Figure III-9 : DRX du matériau A-Na : (a) saturé au Li, (b) saturé au Li et chauffé à 300 °C, (c) saturé au Li, chauffé à 300 °C et glycérolé	28
Figure III-10 : DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile naturelle	29
Figure III-11 : Spectre Infrarouge de l'argile A-Na	30
Figure III-12 : Courbe d'analyse thermique de l'argile A-Na	31
Figure IV-1 : λ_{\max} de la RhB, du BM et du mélange	38
Figure IV-2 : Courbes d'étalonnage de RhB et de BM (seuls)	39
Figure IV-3 : Courbe d'étalonnage du mélange	39
Figure IV-4 : Cinétique d'élimination de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 50 μM)	42
Figure IV-5 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 50 μM)	42
Figure IV-6 : Cinétique d'élimination de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 200 μM)	42

Figure IV-7 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ($[mél] = 200\mu M$)	42
Figure IV-8 : Influence du pH sur l'adsorption du mélange	42
Figure IV-9 : Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du mélange	43
Figure IV-10 : Isothermes de sorption du mélange sur le matériau A-Na	44
Figure IV-11 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir	45
Figure IV-12 : DRX de A-Na traitée avec le BM et la RhB	45
Figure IV-13 : Spectres IR de l'argile A-Na après traitement avec le BM et la RhB	46

Liste des tableaux

Page

Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile sodique A-Na

26

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Introduction générale

La pollution des eaux par les effluents industriels contenant des colorants textiles constitue un problème environnemental majeur. Ces colorants, souvent récalcitrants à la biodégradation, peuvent altérer la qualité des écosystèmes aquatiques et présenter des risques pour la santé humaine en raison de leur toxicité et de leur potentiel cancérigène (Forgacs et al., 2004). L'industrie textile est particulièrement concernée, car elle génère des volumes importants d'eaux usées chargées en composés organiques complexes, difficiles à éliminer par les traitements conventionnels (Gupta & Suhas, 2009).

Face à ces enjeux, l'adsorption se révèle une méthode efficace et économique pour l'élimination des colorants des eaux usées. Cette technique présente de nombreux avantages : simplicité de mise en œuvre, absence de sous-produits nocifs et efficacité élevée même à faible concentration des polluants (Crini & Lichtfouse, 2019). Parmi les adsorbants naturels, les argiles, et en particulier les smectites, suscitent un intérêt croissant en raison de leur surface spécifique élevée, de leur structure lamellaire et de leur capacité d'échange cationique (Murray, 2000).

La smectite, un phyllosilicate de type 2:1, offre des propriétés physico-chimiques remarquables pour l'adsorption des colorants, notamment une grande surface active et une capacité à interagir par différents mécanismes (échange ionique, interactions électrostatiques, liaisons hydrogène) (Bergaya & Lagaly, 2013). Son utilisation conjointe pour l'adsorption simultanée de plusieurs colorants est particulièrement prometteuse, car elle reflète mieux les conditions réelles des effluents textiles, où les mélanges de colorants sont fréquents (Roulia et al., 2019).

L'évaluation des performances d'une smectite dans la dépollution par adsorption conjointe de deux colorants textiles permet ainsi de mieux comprendre les interactions compétitives entre molécules et d'optimiser les conditions opératoires (pH, concentration, temps de contact). Ce type d'étude contribue au développement de procédés durables pour le traitement des eaux industrielles (Khan et al., 2020).

Ce travail porte sur l'adsorption conjointe de la rhodamine B et du bleu de méthylène par une bentonite du gisement de M'Zila (Mostaganem, Algérie) purifiée. L'effet du pH, de la masse d'adsorbant et de la concentration initiale a été étudié. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont permis de déterminer la capacité d'adsorption, et la cinétique de la rhodamine B a été modélisée par les équations du pseudo-premier et du pseudo-second ordre.

Introduction générale

Cette étude est structurée en deux parties principales :

- **Première partie** : constituée d'une revue bibliographique répartie en deux chapitres. Le premier présente les structures et propriétés générales des argiles, tandis que le second regroupe les informations relatives aux colorants synthétiques.
- **Deuxième partie** : consacrée aux résultats expérimentaux concernant l'élimination simultanée de la rhodamine B et du bleu de méthylène à l'aide d'une bentonite du gisement purifiée. Elle comprend deux chapitres : le premier porte sur la caractérisation de l'argile purifiée du gisement de M'Zila, et le second sur l'étude de l'adsorption conjointe des deux colorants par ce matériau.

Enfin, une conclusion générale synthétise l'ensemble des résultats obtenus.

REVUE DE LITTÉRATURE

CHAPITRE I

Introduction aux argiles

Introduction aux argiles

Chapitre I : Introduction aux argiles

I.1. Définition et origine

Le terme argile possède plusieurs acceptions selon les disciplines scientifiques et les usages techniques.

Sens granulométrique – En pédologie et en géologie sédimentaire, il désigne la fraction minérale du sol dont le diamètre des particules est inférieur à 2 μm (Meunier, 2013). Cette définition purement dimensionnelle englobe une grande variété de minéraux primaires ou secondaires.

Sens minéralogique – En minéralogie, l'argile désigne une famille de minéraux présentant une structure feuilletée, indépendamment de la taille des grains. Ce point de vue met l'accent sur la cristallographie et les propriétés physico-chimiques.

Les ingénieurs retiennent principalement la plasticité des matériaux argileux, c'est-à-dire leur aptitude à être modelés sous l'action de l'eau, indépendamment de leur granulométrie (Lemaire, 2004). Les céramistes, pour leur part, classent les argiles selon leur comportement à la cuisson et leur aptitude à vitrifier (Luckham & Rossi, 1999 ; Aït Saadi, 2003).

En pratique, on définit souvent l'argile comme la fraction fine du sol ($< 2 \mu\text{m}$) constituée majoritairement de minéraux argileux mais pouvant contenir des minéraux accessoires tels que le quartz, la calcite ou des oxydes de titane (Duchaufour, 1988).

Les minéraux argileux sont essentiellement des aluminosilicates hydratés appartenant à la grande famille des phyllosilicates, résultant de l'altération géochimique et biochimique progressive de minéraux primaires (feldspaths, micas, etc.) riches en Fe, Mg, Ca ou K (Caillère et al., 1966 ; Meunier, 2013; Duchaufour, 2015). Leur structure en feuillets, dont la surface basale est très supérieure à l'épaisseur, explique leur forte réactivité chimique, leur capacité d'adsorption d'eau et, pour certains, leur gonflement.

I.2. Organisation structurale des argiles

a) *Feuillets élémentaires*

Les minéraux argileux sont constitués d'un empilement régulier de feuillets cristallins séparés par un espace interfoliaire. Chaque feuillet est formé de deux sous-couches :

- **Couche tétraédrique (Te)** : réseau de tétraèdres SiO_4 , dans lequel le cation central Si^{4+} peut être partiellement remplacé par Al^{3+} ou Fe^{3+} (Caillère et al., 1982b ; Ruellon & Deletang, 1997). Les tétraèdres partagent leurs sommets d'oxygène, assurant une cohésion solide et une relative neutralité électrique.

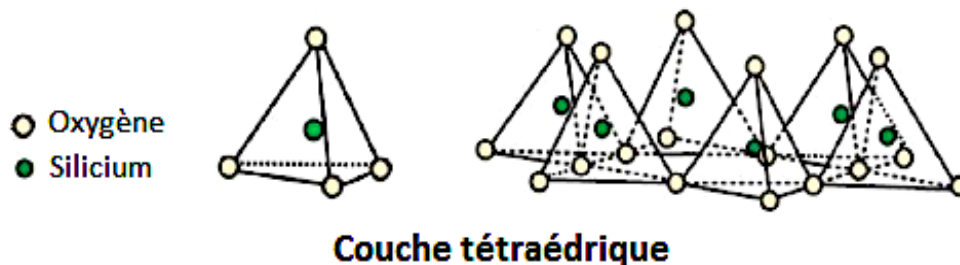


Figure I-1 : Représentation de la couche tétraédrique (Morel, 1989).

- **Couche octaédrique (Oc)** : plan d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles entourant Al^{3+} , Mg^{2+} ou Fe^{3+} (Ruellon & Deletang, 1997 ; Luckham & Rossi, 1999).

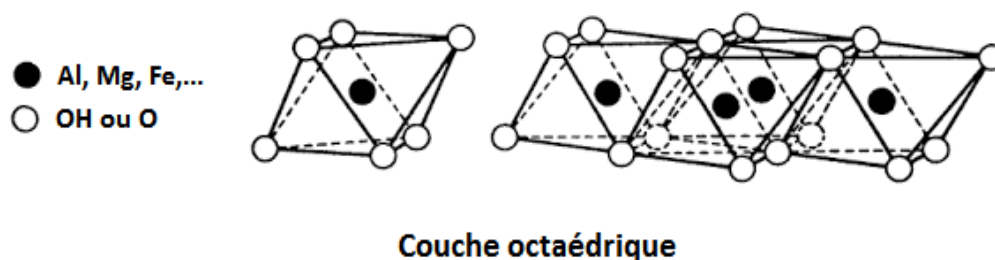


Figure I-2 : Représentation de la couche octaédrique (Morel, 1989).

L'association feuillet + espace interfoliaire forme l'unité structurale caractéristique des phyllosilicates (Bergaya et al., 2006).

Introduction aux argiles

b) Types d'empilements

Selon la succession des couches Te et Oc, on distingue trois grands groupes (Duchaufour, 1988 ; Meunier, 2013) :

1. Type 1:1 (Te–Oc)

Exemple : kaolinite.

Feuillet électriquement neutre, faible capacité d'échange cationique (CEC 0,03–15 méq/100 g) et épaisseur moyenne de 7 Å.

2. Type 2:1 (Te–Oc–Te)

Exemples : illite, smectite.

Capacité d'échange élevée (45–140 méq/100 g) et épaisseur voisine de 10 Å (Caillère et al., 1982b ; Meunier, 2013).

– **Dioctaédriques** : illite, montmorillonite, beidellite, nontronite.

– **Trioctaédriques** : vermiculite, saponite.

3. Type 2:1:1 (Te–Oc–Te–Oc)

Exemple : chlorite.

Présence d'une couche octaédrique supplémentaire dans l'espace interfoliaire ; épaisseur d'environ 14 Å (Decarreau, 1990).

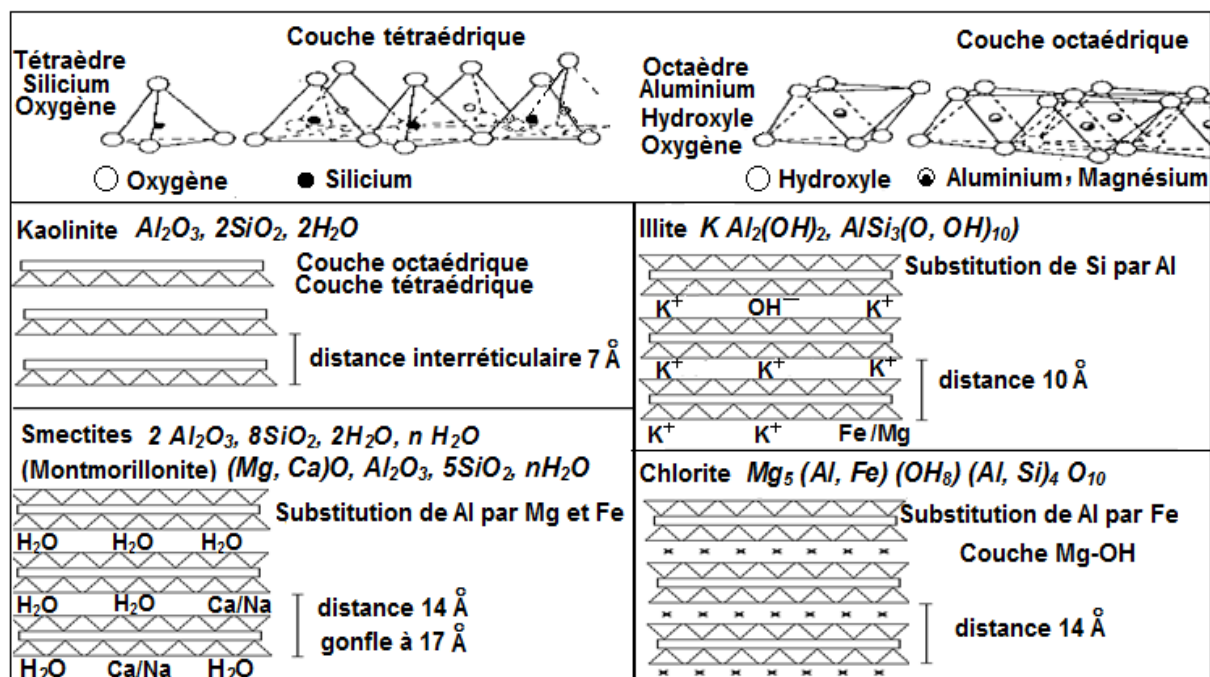


Figure I-3 : Structure des minéraux argileux (Duchaufour, 1988).

c) Maille et plans ioniques

La **maille cristalline** correspond au plus petit volume répétitif électriquement neutre. Dans la kaolinite, par exemple, on trouve quatre cavités tétraédriques occupées par Si^{4+} et six cavités octaédriques dont quatre sont remplies par Al^{3+} , assurant la neutralité globale (Decarreau, 1990).

I. 3. Substitutions isomorphiques

Le réseau cristallin des argiles peut subir des substitutions isomorphiques, c'est-à-dire des remplacements de cations de charge différente :

- **Dans la couche tétraédrique** : $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$ ou Fe^{3+} .
- **Dans la couche octaédrique** : $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou Ti^{4+} .

Ces substitutions créent un déficit de charge positive compensé par des cations interfoliaires échangeables (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), responsables de la capacité d'échange cationique (CEC) et de nombreuses propriétés physico-chimiques (Tessier, 1984).

I. 4. Principales familles d'argiles

- **Kaolinites** – Minéraux 1:1 dioctaédriques, de formule $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Faible CEC (5–15 méq/100 g), structure compacte, pratiquement pas de gonflement (Bergaya & Lagaly, 2013).
- **Illites** – Argiles micacées 2:1. Les feuillets, chargés négativement, sont fortement liés par des ions K^+ non hydratés, d'où une grande stabilité et une faible capacité de gonflement (Decarreau, 1990 ; Meunier, 2013).
- **Smectites** – Argiles gonflantes 2:1 (montmorillonite, beidellite, nontronite). Leur CEC est très élevée (80–150 méq/100 g) grâce à la présence d'eau et de cations hydratés dans l'espace interfoliaire (Bergaya & Lagaly, 2013).

I. 5. Les smectites

I. 5. 1. Contexte géologique et genèse

Les smectites sont des minéraux argileux secondaires qui se forment par l'altération de roches silicatées (feldspaths, pyroclastites, verres volcaniques) sous des conditions modérément alcalines et en présence d'eau. Elles se développent dans les sols tempérés ou tropicaux, les bassins sédimentaires marins ou lacustres et dans les cendres volcaniques altérées, lorsque l'activité de la silice en solution

est modérée et que les cations Mg^{2+} et Ca^{2+} sont disponibles (Meunier, 2013 ; Bergaya & Lagaly, 2013).

I. 5. 2. Structure cristallographique

I. 5. 2. 1. Architecture 2:1

Les smectites appartiennent au groupe des phyllosilicates de type 2:1 : un feuillet octaédrique $Al(OH)_6$ ou $Mg(OH)_6$ est encadré par deux couches tétraédriques SiO_4 . La distance interfoliaire (d_{001}) est de 9,6 Å à l'état anhydre et peut dépasser 19 Å après hydratation (Bergaya & Lagaly, 2013; Meunier, 2013).

I. 5. 2. 2. Substitutions isomorphiques

Des substitutions isomorphiques se produisent dans la couche tétraédrique ($Si^{4+} \leftrightarrow Al^{3+}$ ou Fe^{3+}) et octaédrique ($Al^{3+} \leftrightarrow Mg^{2+}$, Fe^{2+}/Fe^{3+} ou Li^+), générant une charge négative compensée par des cations échangeables (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) logés dans l'espace interfoliaire, ce qui explique leur forte capacité d'échange cationique (Tessier, 1984 ; Meunier, 2013).

I. 5. 3. Classification

On distingue deux sous-familles selon le taux de remplissage des sites octaédriques :

- **Diocédriques** : montmorillonite, beidellite, nontronite, avec deux sites octaédriques occupés sur trois.
- **Triocédriques** : saponite, hectorite, stevensite, avec trois sites occupés. La montmorillonite, largement étudiée, se caractérise par un fort gonflement et une grande réactivité (Duchaufour, 1988 ; Bergaya & Lagaly, 2013).

I. 5. 4. Propriétés physico-chimiques

I. 5. 4. 1. Gonflement

Les smectites sont des « argiles gonflantes ». Leur espace interfoliaire peut accueillir plusieurs couches d'eau, faisant passer la distance d_{001} de 9,6 Å à plus de 19 Å. Le gonflement dépend de la nature du cation interfoliaire ($Na^+ > Ca^{2+} > K^+$) et de l'humidité relative (Sposito & Prost, 1982 ; Caillère et al., 1982a).

I. 5. 4. 2. Capacité d'échange cationique (CEC)

La CEC atteint généralement 80–150 méq/100 g, grâce au déficit de charge créé par les substitutions isomorphiques. Cette propriété permet la rétention et l'échange de nutriments (Ca^{2+} , K^+ , NH_4^+) et de métaux lourds (Bergaya & Lagaly, 2013 ; Meunier, 2013).

I. 5. 4. 3. Surface spécifique

La surface spécifique totale peut atteindre 700–800 m^2/g (surface interne 600–700 m^2/g ; externe $\sim 80 \text{ m}^2/\text{g}$), ce qui explique leur pouvoir adsorbant exceptionnel (Morel, 1996 ; Jones et al., 1992).

I. 5. 4. 4. Comportement colloïdal

La très faible taille des particules ($< 2 \mu\text{m}$) et les charges négatives de surface assurent une grande stabilité de suspension, importante pour la formulation de boues de forage ou de peintures (Jones et al., 1992 ; Sposito et al., 1999).

I. 5. 5. Facteurs influençant la réactivité

La réactivité dépend du pH (déprotonation des groupes OH de bordure à pH alcalin), de la force ionique (un milieu salin réduit le gonflement), de la température (qui influence l'hydratation) et de la présence de matière organique pouvant former des complexes stables avec les cations (Meunier, 2013; Bergaya & Lagaly, 2013).

I. 5. 6. Applications industrielles et environnementales

Les smectites sont utilisées :

- en agriculture pour la rétention d'eau et de nutriments,
- en génie civil dans les géosynthétiques bentonitiques destinés à l'étanchéité des décharges ou au stockage des déchets radioactifs,
- dans le forage pétrolier comme additifs thixotropes,
- en dépollution pour l'adsorption de métaux lourds et de radionucléides,
- dans les nanocomposites polymère–argile pour améliorer les propriétés mécaniques des plastiques (Bergaya & Lagaly, 2013 ; Meunier, 2013).

I. 5. 7. Étude de cas : Beidellite

La beidellite est une smectite dioctaédrique dont la charge négative provient surtout de la substitution du silicium (Si^{4+}) par l'aluminium (Al^{3+}) dans la couche tétraédrique, à la différence de la montmorillonite où la substitution est principalement octaédrique. Sa formule type est $(\text{Si}_{7.5}\text{Al}_{0.5})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3.5}\text{Mg}_{0.5})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_x$, M représentant les cations échangeables (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Elle se forme par altération de cendres volcaniques ou de roches feldspathiques dans des milieux tempérés à légèrement acides. La beidellite possède une forte capacité d'échange cationique ($\approx 80\text{--}120$ méq/100 g), une surface spécifique élevée (≈ 600 m²/g) et un pouvoir de gonflement important, ce qui en fait un matériau recherché pour les barrières d'étanchéité, l'adsorption de métaux lourds et la fabrication de nanocomposites (Bergaya & Lagaly, 2013 ; Brigatti et al., 2006 ; Meunier, 2013).

CHAPITRE II

Aperçu des colorants

1. Introduction générale aux colorants

Les **colorants** sont des substances chimiques capables d'impartir une couleur durable à un support (fibres textiles, papier, polymères, aliments, etc.) en se liant physiquement ou chimiquement à celui-ci. Ils se distinguent des pigments par leur solubilité dans le milieu d'application et par leur aptitude à former des liaisons chimiques ou des interactions électrostatiques avec le substrat. Leur couleur provient de chromophores, c'est-à-dire de groupements chimiques insaturés (ex. : $-N=N-$, $-C=O$, $-NO_2$) qui absorbent sélectivement la lumière visible, et d'auxochromes ($-OH$, $-NH_2$, $-SO_3^-$) qui modulent l'intensité et la nuance de la couleur. Les colorants peuvent être classés selon :

- leur origine (naturelle ou synthétique),
 - leur structure chimique (azoïque, anthraquinonique, triphénylméthane, xanthène...),
 - ou leur mode d'application (direct, réactif, dispersé, cationique, etc.).
- Cette grande variété explique leur importance dans les secteurs du textile, de l'agroalimentaire, de la médecine, de la cosmétique et de l'industrie chimique (Hunger, 2003; Zollinger, 2003).

2. Colorants naturels et synthétiques

Historiquement, les colorants provenaient de sources naturelles : indigo issu d'*Indigofera tinctoria*, alizarine extraite de la garance, carmin d'insectes cochenilles, etc. Toutefois, ces produits présentaient des limites : variabilité de la teinte, disponibilité saisonnière et faible résistance à la lumière. La révolution a commencé en 1856 avec la découverte accidentelle de la mauvéine (un colorant violet) par William Henry Perkin, marquant l'essor de la chimie tinctoriale moderne. Depuis, la production industrielle de colorants synthétiques à partir de dérivés pétrochimiques s'est imposée. Ces colorants se divisent en plusieurs grandes familles :

a- Azoïques ($-N=N-$) : les plus répandus dans le textile.

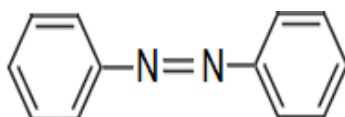


Figure II-I : Structure d'Azoïque (Nait, 2014).

b- Anthraquinoniques : très résistants à la lumière.

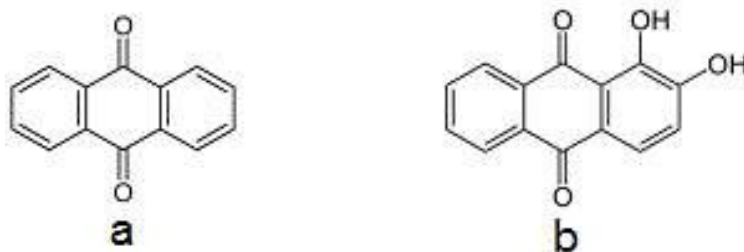


Figure II-2 : Structure d'anthraquinone (a) et d'alizarine (b) (Bouazza, 2012).

c- Triarylméthanés et xanthènes : intensité colorante élevée.



Figure II-3 : Structure de triphénylméthane (Nait, 2014). **Figure II-4** : La molécule xanthène (Bouazza, 2012).

Les colorants synthétiques se distinguent par leur large palette chromatique, leur reproductibilité, et une stabilité accrue. Néanmoins, leur persistance environnementale et leur toxicité potentielle (effluents textiles, colorants alimentaires non dégradés) en font des polluants préoccupants (Forgacs et al., 2004 ; Holme, 2006).

3. Propriétés et impacts environnementaux

Les colorants présentent plusieurs propriétés clés :

- Stabilité chimique : résistance à la lumière et à l'oxydation.
- Affinité spécifique : dépend du type de fibre ou de substrat (cellulosique, protéique, synthétique).
- Potentiel toxique : certains colorants azoïques libèrent des amines aromatiques cancérigènes lors de leur dégradation. Dans les eaux usées industrielles, leur concentration même faible peut bloquer la pénétration de la lumière, inhibant la photosynthèse aquatique. Des traitements tels que l'adsorption sur charbons actifs, l'oxydation avancée (O_3 , H_2O_2/UV)

ou l'utilisation de minéraux argileux (smectites, bentonite) sont étudiés pour réduire leur impact (Robinson et al., 2001 ; Bhatnagar & Jain, 2005).

4. Colorant de la famille des xanthènes : Rhodamine B

La rhodamine B est un colorant cationique de la famille des xanthènes, utilisé comme traceur fluorescent, en microscopie et dans les encres.

- **Formule moléculaire** : $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$.
- **Absorption maximale** : environ 554 nm, d'où sa teinte rose-violet intense. Elle est appréciée pour sa **forte fluorescence** mais pose problème en environnement aquatique : elle est **peu biodégradable, toxique pour certains organismes aquatiques** et peut présenter un potentiel carcinogène en cas d'exposition chronique (Chen et al., 2011 ; Tang & Liu, 2012).

5. Colorant de type thiazine : Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène ($C_{16}H_{18}ClN_3S$) est un colorant cationique appartenant à la famille des thiazines. Ses applications sont variées : teinture textile, colorant biologique (bactériologie), indicateur redox et médicament (antidote de la méthémoglobinémie). Il est soluble dans l'eau, stable à la lumière, et présente une forte affinité pour les matières cellulosiques et protéiques. Cependant, sa persistance et sa toxicité potentielle exigent des procédés d'élimination spécifiques, notamment l'adsorption sur argiles ou l'oxydation avancée (Oz et al., 2014 ; Popescu et al., 2016).

6. Présence du mélange rhodamine B – bleu de méthylène dans les eaux usées industrielles et impacts environnementaux

Dans de nombreux effluents industriels, notamment ceux provenant des secteurs textile, de l'impression, des encres et de la synthèse chimique, on observe fréquemment la présence simultanée de rhodamine B (RhB) et de bleu de méthylène (MB). Ces colorants, de nature cationique, sont hautement solubles et chimiquement stables, ce qui les rend persistants dans les boues et cours d'eau après traitement conventionnel. Le mélange de ces composés accroît la charge colorante de l'effluent et réduit la pénétration de la lumière, impactant ainsi la photosynthèse aquatique et perturbant les écosystèmes d'eau douce (Islam et al., 2025). De plus, la rhodamine B est reconnue pour ses effets génotoxiques potentiels, et le bleu de méthylène peut induire des effets cytotoxiques et neurologiques chez les organismes aquatiques (Tripathi et al., 2023). Le mélange pose un défi particulier pour le

Aperçu des colorants

traitement des eaux usées : les procédés biologiques classiques montrent une efficacité limitée, car ces molécules résistent à la biodégradation. Ainsi, des techniques avancées telles que l'adsorption sur biocarbones, argiles modifiées, l'oxydation avancée, ou la photodégradation catalytique sont de plus en plus étudiées, y compris pour les mélanges de colorants. Par exemple, un travail récent sur des biocarbones issus de déchets cellulaires a montré des capacités d'adsorption maximales de 85 mg/g pour le bleu de méthylène et 48 mg/g pour la rhodamine B, démontrant que des matériaux à faible coût peuvent traiter efficacement des mélanges colorés. (Wolski et al., 2024).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE III

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

Chapitre III : Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

III. 1. Purification de la bentonite de Mostaganem

III. 1. 1. Nature et origine de l'échantillon argileux

L'argile brute utilisée au cours de notre étude a été prélevée en différents points du gisement dénommé M'Zila. Ce gisement est situé à environ 10 km à l'est du village El Hchachta, une localité relevant de la commune d'Ain Tédelès, dans la wilaya de Mostaganem. Le gisement est exploité actuellement par l'entreprise "Bental" Alger, filiale de l'entreprise nationale des produits miniers non ferreux et des substances utiles (ENOF) (figure III-1). L'exploitation se fait à ciel ouvert, une unité de traitement et de valorisation permet d'obtenir un produit marchand, utilisé par l'ENAFOR pour la fabrication de boues de forages.

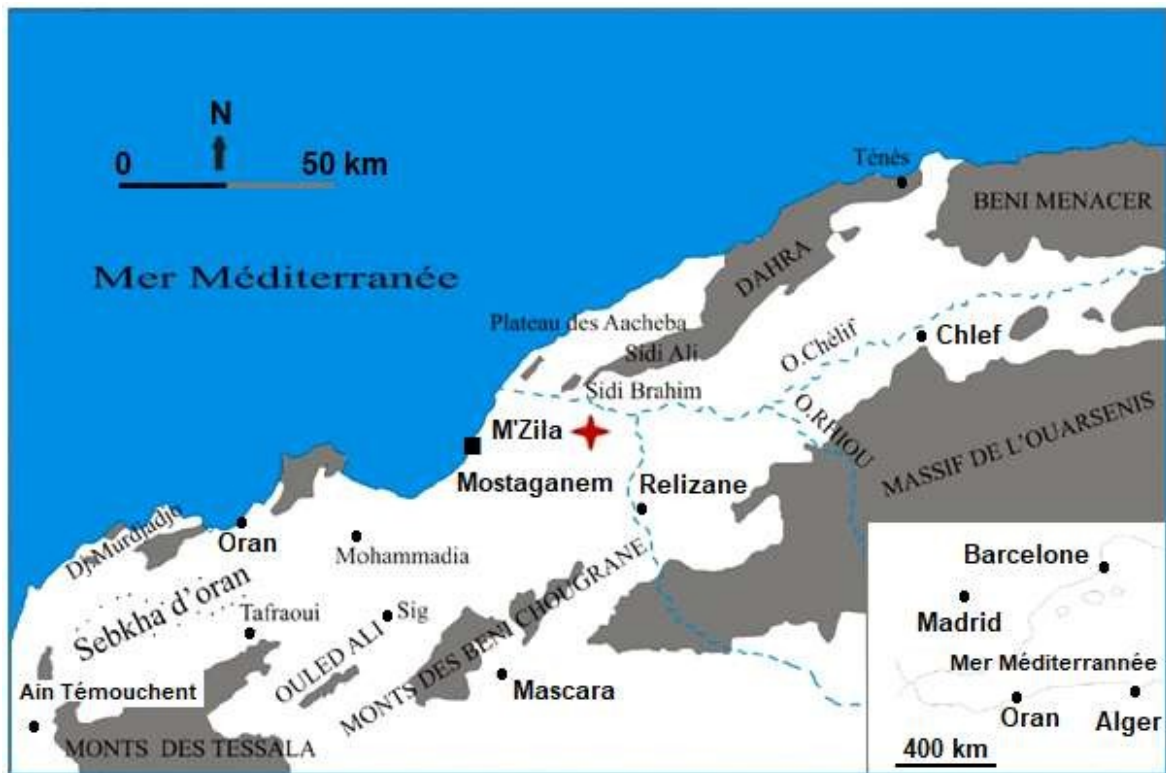


Figure III-1 : Localisation du gisement de M'Zila (Belaid and Bengana 2020).

L'échantillon argileux que nous avons utilisé, est extrait du gisement sous forme de blocs de diamètre supérieur à 1 cm et inférieur à 15 cm, il se présente en masse onctueuse, sa couleur est le vert de gris, non friable par temps sec et gonflante par temps humide. Après traitement mécanique, l'échantillon brut, est réduit en grains de diamètre inférieur ou égal à 0,1 mm.

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

III. 1. 2. Essai de purification

Le matériau argileux utilisé, qui provient du milieu naturel, renferme de ce fait des associations avec des minéraux tels que les carbonates et les hydroxydes, qui forment des revêtements couvrant les surfaces des particules argileuses (Decarreau, 1990 ; Khan et al., 1995 ; Sayah and Bakhti, 2010). Ces impuretés sont éliminées par lavage à l'acide relativement dilué (Duchauffour, 1988). La majeure partie de l'argile se trouvant dans la fraction inférieure à 2 μm .

L'argile brute, de masse égale à 70 g, est d'abord délayée dans un récipient haut de six litres avec l'eau distillée sous agitation pendant 24 heures pour permettre aux feuillets de l'argile de se disperser. Après agitation, la suspension est passée sur le tamis de 50 μm , puis on l'acidifie, avec une solution centimolaire d'acide chlorhydrique, jusqu'à un pH égal à 2. La suspension obtenue est agitée pendant 4 h, ensuite décantée. On lave le mélange à l'eau distillée jusqu'à ce que le liquide surmontant le culot reste opalescent, ce qui indique le début de la défloculation. La suspension est mise en agitation suivie d'une décantation, avec remplacement de la solution surnageant par l'eau distillée. Enfin, L'argile, en suspension dans l'eau, est ensuite récupérée sur une hauteur de 15 cm. Cette opération permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 μm . La suspension d'argile récupérée après lavage à l'acide chlorhydrique son pH est ajusté à la valeur 7 avec une solution décimolaire de soude ensuite, est rendue sodique par agitation mécanique au sein d'une solution de NaCl 1 N. Grâce à une série de lavage à l'eau distillée, on provoque la dispersion de l'argile qu'est alors mise à sédimenter.

On effectue des prélèvements dans éprouvettes hautes de deux litres, à des profondeurs et à des moments déterminés (ces valeurs sont calculées selon la loi de Stockes) (Aubert, 1978). Cette opération est répétée deux fois de suite afin de permettre d'accéder à un taux maximal d'échange cationique. L'argile sodique ainsi obtenue est lavée à l'eau distillée plusieurs fois, homogénéisée par agitation mécanique, lavée par centrifugation jusqu'à test négatif de nitrate d'argent puis séchée à 60°C pendant 24h ensuite broyée et tamisée à 0,1 mm. Le solide obtenu est désigné par la suite par argile purifiée et noté **A-Na**.

III. 2. Caractérisation de l'argile purifiée

III. 2. 1. Caractérisation physico-chimique

III. 2. 1. a. Détermination de la masse volumique

La masse volumique de l'argile purifiée (A-Na) a été déterminée par pycnométrie en phase liquide qui s'applique particulièrement aux corps pulvérulents (Aubert, 1978).

Dans un pycnomètre de volume V_p (cm^3), nous introduisons une masse, m (g), d'argile séchée. Le vide existant entre les particules est alors comblé par le benzène dont la densité à la température ambiante est de l'ordre de $0,8810 \text{ g/cm}^3$. Nous avons opéré sous vide dans le but de permettre au benzène d'occuper tout le volume offert. Le dégazage se poursuit jusqu'à non-apparition de bulles d'air dans le liquide.

La masse volumique est mesurée en appliquant la formule suivante (équation 1):

$$\rho = \frac{m}{V_p - V_b} = \frac{m}{V_p - \frac{m_b}{\rho_b}} \quad (1)$$

Où m_b , est la masse du benzène (g) et ρ_b , est la masse volumique du benzène (g/cm^3) à la température de mesure.

La valeur obtenue de la masse volumique de l'argile B-Na est : $\rho = 2,69 \text{ g/cm}^3$

Cette valeur est du même ordre de grandeur que celles obtenues par d'autres auteurs (Shackelford et al., 1989 ; Halen et al., 1991) pour des smectites de différentes origines.

III. 2. 1. b. Mesure de pH

Le pH de la suspension aqueuse de l'échantillon argileux A-Na a été mesuré par la méthode électrométrique au moyen d'une électrode de verre, selon la norme française (X31-103 : 1987 A. F. Nor). Le pH est déterminé par mise en suspension de 2 g d'argile purifiée dans 10 ml d'eau distillée, on agite la suspension pendant 60 minutes à la température ambiante ($20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) puis on la laisse au repos pendant 30 minutes. On remet l'argile en suspension de nouveau pendant 60 minutes ensuite on effectue la mesure de la valeur du pH avec un pH-mètre, préalablement étalonné. La valeur du pH notée après stabilisation est: $\text{pH} = 9,73$

L'argile purifiée donne une suspension basique. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'hydrolyse de l'argile provoque une alcalinisation du milieu selon la réaction (Duchaufour, 1988):



III. 2. 1. c. Mesure de la capacité d'échange cationique (c.e.c.)

La capacité d'échange cationique d'une argile représente la taille du réservoir permettant de stocker de manière réversible certains éléments cationiques. Elle est liée à la nature d'argile. Il existe plusieurs méthodes normalisées de mesure de la c.e.c., mais la plus courante est la méthode au bleu de méthylène que nous avons adapté dans notre étude (Hang and Brindley, 1970 ; Kahr and Madsen, 1995). La méthode conductimétrique (Chiu et al., 1990) a été aussi utilisée pour vérifier l'exactitude de nos résultats .

➤ Méthode au bleu de méthylène

Cette méthode consiste à déplacer tous les cations sorbés sur les sites d'échanges de la c.e.c, par un cation unique, qui est le bleu de méthylène (B.M). Ce dernier est dosé par spectrophotométrie.

L'expérience a été réalisée à la température ambiante en mettant en contact une masse fixe de 15 mg d'argile purifiée A-Na avec une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,1 g/l de volume variable. Les volumes des suspensions obtenus sont ajustés à 50 ml par l'eau distillée. Les suspensions sont agitées durant deux heures après quoi, elles sont centrifugées. Dans le surnageant, on mesure la concentration résiduelle en bleu de méthylène par spectrométrie UV-VIS. Le bleu de méthylène utilisé est un réactif Merck de qualité RP (99,5%). L'étude de son spectre visible à des longueurs d'onde compris entre 500 et 800 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible type JENWAY 6305 muni d'une cuve de 1cm de largeur, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance (λ_{\max}), elle est de l'ordre de 660 nm (figure III-2). Entre des valeurs de pH comprises entre 6 et 8, ce paramètre n'a pratiquement pas d'effet sur les valeurs de λ_{\max} (figure III-3).

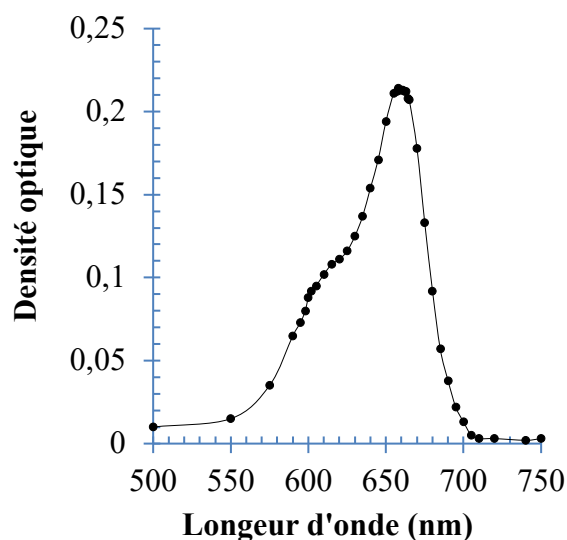


Figure III-2 : Détermination de λ_{\max} du B.M.

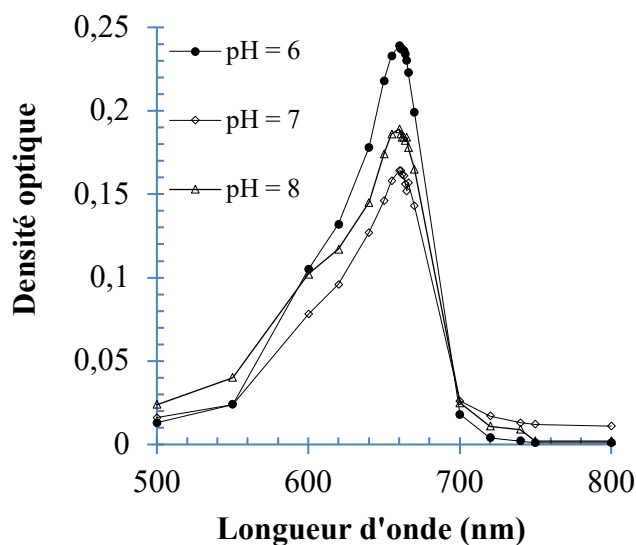


Figure III-3 : Influence du pH sur λ_{\max} .

Sur la base de ce résultat, nous avons établi la courbe d'étalonnage (figure III-4) de B.M qui donne la densité optique (D.O.) en fonction de la concentration (C) en bleu de méthylène dans un domaine compris entre 0 et 5 $\mu\text{mole/l}$. L'équation de la courbe d'étalonnage est : $D.O = 0,052X$ avec un coefficient de corrélation $R = 0,999$.

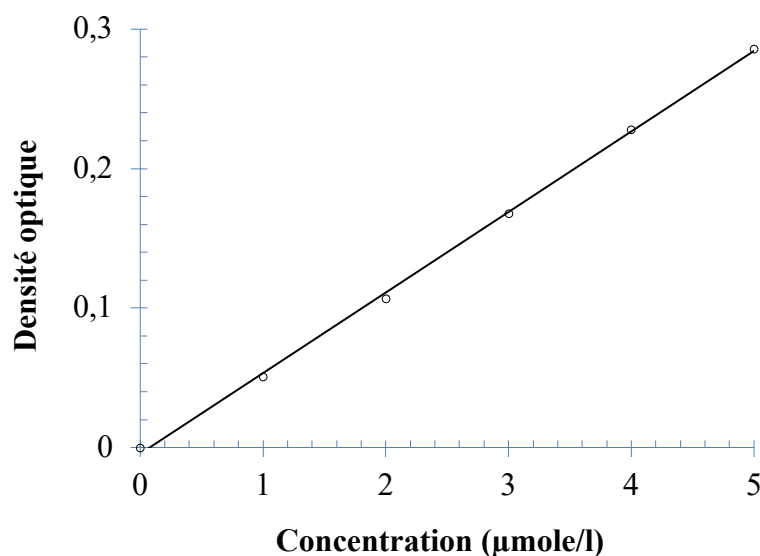


Figure III-4 : Courbe d'étalonnage de B.M.

Le tracé des quantités fixées de B.M par 100 g d'argile (méq/100g) en fonction des quantités ajoutées de B.M par 100 g d'argile (figure III-5) nous a permis de calculer la c.e.c. Cette dernière correspond au point de floculation optimal (quantité maximale en B.M adsorbée) (Hang and Brindley, 1970).

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

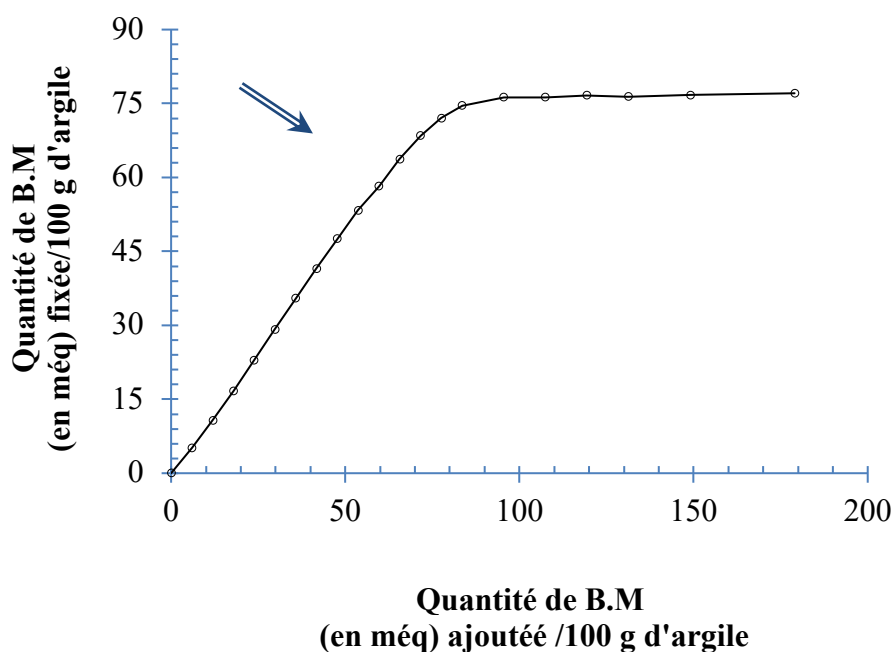


Figure III-5 : Sorption de B.M sur A-Na.

Nous considérons le point de c.e.c (point de floculation optimum) comme étant le point où la courbe dévie de la linéarité. La valeur de la capacité d'échange calculée pour l'argile purifiée est d'environ :

$$\text{c. e. c. (A-Na)} = 72 \text{ méq/100 g d'argile}$$

➤ Méthode par titrage conductimétrique

On met en suspension 0,3 g d'argile purifiée dans 50 ml d'eau distillée, on agite la suspension pendant 2 heures. On ajoute à la suspension 100 ml de la solution de BaCl_2 et on ajuste le pH à la valeur 7,8 par la triéthanolamine. Le mélange est maintenu sous agitation à la température ambiante pendant 4 heures. On répète cette opération afin d'assurer une saturation complète de l'échantillon ensuite on filtre la solution et le solide récupéré est lavé plusieurs fois jusqu'à test négatif au nitrate d'argent (absence de chlorures) puis séché à la température de 60 °C. On met 0,1 g d'argile en suspension avec 25 ml de d'eau distillée. On agite au moyen d'un agitateur magnétique avec titrage classique à l'aide d'une solution de ZnSO_4 (0,0125 M) on note après chaque addition de 0,5 ml de la solution titrante, la valeur de conductance après stabilisation. Pour avoir une meilleure précision dans les résultats et pour tenir compte, autant que possible, de la participation de chaque ion à la mesure de la conductivité,

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

on a apporté une correction sur les valeurs de la conductance pour compenser les effets de dilution (équation 2).

$$C_{(\text{réelle})} = \left(\frac{V + v}{V} \right) \cdot C_{(\text{notée})} \quad (2)$$

Avec : C : la conductance ; V : le volume initial et v : le volume de sulfate de zinc ajouté.

Pour le test à blanc, on a établi la courbe de titrage en absence de l'argile, pour déterminer la variation de la conductivité en fonction du volume de ZnSO₄ versé (figure III-6).

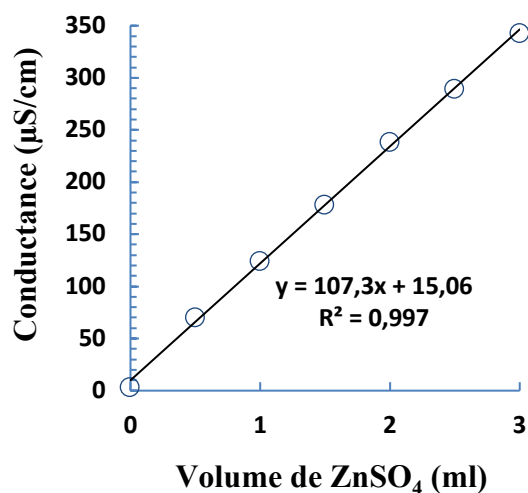


Figure III-6 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO₄ ajouté en absence de l'argile.

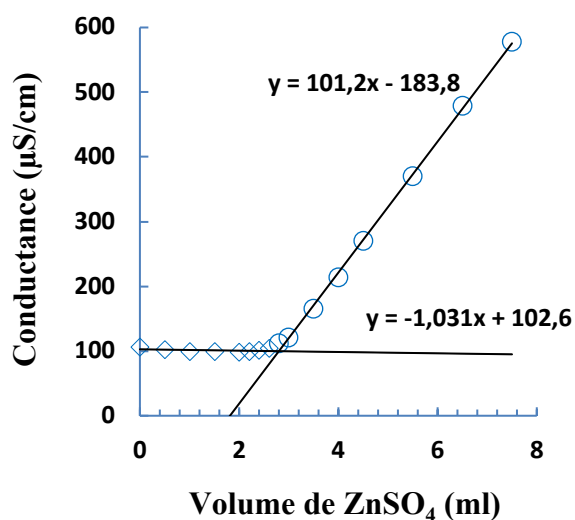


Figure III-7 : Variation de la conductance en fonction du volume de ZnSO₄ ajouté en présence de l'argile.

Le point équivalent est obtenu soit graphiquement, soit par calcul de régression et égalisation des équations des deux branches linéaires du graphe (figure III-7). Le calcul donne un volume au point équivalent égal à 2,8 ml de sulfate de zinc de formule (ZnSO₄, 7H₂O) (équation 3):

$$C. E. C = (0,0125 \times 2) \times v \times 1000 \text{ méq} / 100 \text{ g argile} \quad (3)$$

La valeur de la capacité d'échange cationique de l'argile étudiée est d'environ :

$$c. e. c. (A-Na) = 70 \text{ méq}/100 \text{ g d'argile}$$

Nous constatons que les deux valeurs de la capacité d'échange cationique sont voisines, selon que nous utilisons la méthode au bleu de méthylène ou la méthode conductimétrique.

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

III. 2. 1. d. Mesure de la surface spécifique

Les méthodes utilisées pour déterminer la surface spécifique sont généralement basées sur l'adsorption des liquides polaires comme l'eau et les polyalcools (Hang and Brindley, 1970 ; Kahr and Madsen, 1995). Les colorants sont aussi employés pour ce but, par exemple le bleu de méthylène ou le p-nitrophénol (Decarreau, 1990 ; Kahr and Madsen, 1995). En effet, en mesurant les quantités fixées du bleu de méthylène, on peut estimer quantitativement la surface externe et interne des matériaux adsorbant. La surface spécifique est calculée à partir du point de floculation optimum (P.F.O.). C'est le premier point sortant de la pente à 45° de la courbe représentant la quantité de bleu de méthylène adsorbée en fonction de la quantité de bleu de méthylène ajoutée pour 100 g d'argile (figure I-13). Hang et Brindley proposent la formule suivante pour calculer la surface spécifique (équation 4).

$$S_{sp} = Q_f \cdot A_m \cdot N \quad (4)$$

Où Q_f , est la quantité de bleu de méthylène fixée (méq/100g) quand la surface est totalement couverte ; A_m , est la surface occupée par une molécule de bleu de méthylène prise égale à 130 \AA^2 et N , est le nombre d'Avogadro. La valeur de la surface spécifique de l'argile A-Na, déduite de l'équation 4, est de l'ordre : $S_{sp} = 564 \text{ m}^2/\text{g}$

Cette valeur est de même ordre de grandeur que celles rencontrées dans la littérature pour des argiles interstratifiées smectite-illite à dominance smectite renfermant la kaolinite de différentes origines (Caillère *et al.*, 1982b).

III. 2. 1. e. Analyse chimique

L'analyse chimique élémentaire de l'argile sodique A-Na a été effectuée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X (Bruker-Axs: S8 TIGER) au Centre de Recherche et de Développement de l'entreprise Sonatrach de Boumerdès. Les résultats de l'analyse sont consignés dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Composition chimique de l'argile sodique A-Na.

Constituants	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO	TiO ₂	P ₂ O ₅	PAF
Teneur en %	60.43	17.52	3.33	2.85	0.24	1.29	2.10	0.02	0.31	0.03	11.75

Les résultats de l'analyse chimique de l'argile A-Na (tableau III-1) montrent que la quantité du potassium, non échangée par le sodium, est non négligeable (1.29 %) ce qui est en accord avec la présence d'illite dans cette phase (Bergaya *et al.*, 1986 ; Çoban and Ece, 1999).

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

Il ressort également des résultats consignés dans le tableau III-1 que la fraction argileuse étudiée présente une teneur en fer et en magnésium relativement beaucoup moins importante que celles publiées pour les smectites-Fe et -Mg, nontronites et saponites respectivement (Suquet et al., 1987 ; Casal et al., 1997 ; Köster et al., 1999). De même, la composition chimique de notre échantillon argileux est nettement plus proche que celles de la beidellite d'Unterrupsroth (Germany) ou de la montmorillonite de Wyoming (USA) (Weir, 1965), que de celles des nontronites et saponites.

III. 2. 2. Caractérisation structurale

III. 2. 2. a. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique d'étude de la structure des argiles. On fait appel à cette analyse, le plus souvent, pour déterminer la nature des argiles et pour avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet (Caillère et al., 1982a ; Decarreau, 1990) .

Dans cette étude, les analyses par diffraction des rayons X ont été effectuées, sur poudre et sur lame orientée à l'air ambiant (température moyenne avoisine les 18 °C et une humidité relative moyenne de 53 %), à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 Advance (raie K_{α} du cuivre $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, 40 kV, 20 mA).

La détermination de la famille des minéraux argileux a été obtenue grâce au déplacement de la raie principale correspondant à la diffraction sur le plan (001) et ce, sous l'action de traitements particuliers (Hofmann and Klemen, 1950 ; Caillère et al., 1982a ; Lim and Jackson, 1986 ; Bouna et al., 2012).

Les diagrammes de diffraction X de la fraction fine A-Na, orientée et séchée à l'air ambiant et après solvataion au glycérol, sont représentés sur la figure III-8. L'échantillon A-Na, présente une raie caractéristique de smectites-Na ou de vermiculite-Na, à une couche d'eau ($d_{001}=12,63 \text{ \AA}$) (figure III-8-a). Cependant, le diagramme de RX effectué sur la fraction fine de l'argile sodique (A-Na) traitée au glycérol montre une raie intense caractéristique de smectites gonflées (figure III-8-b), avec apparition d'une raie correspondant au premier ordre $d_{001} = 17,44 \text{ \AA}$. Il s'agit donc d'une smectite.

La figure III-9 présente les diagrammes de diffraction X de l'échantillon A-Na après saturation au Lithium, chauffage d'une nuit à 300°C et immersion dans le glycérol. Les résultats montrent la présence de feuillets de type beidellite, nontronite ou saponite qui conservent leur pouvoir de réexpansion, qui se traduit par l'apparition d'une raie de forte intensité à 17,26 Å, et des feuillets de type montmorillonite dont l'équidistance réticulaire se réduit à 9,96 Å à la suite de ce même traitement.

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

Sur le diagramme de diffraction X, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile naturelle (figure III-10), on observe une réflexion (060) correspondant à une distance réticulaire d_{060} d'environ 1,49 Å. Un tel pic est caractéristique de smectites dioctaédriques (Bouna et al., 2012). Cependant, à proximité de ce pic, un autre pic est apparu à 1,53 Å, est caractéristique des smectites trioctaédriques apparentées aux saponites (Chevalier and Dejou, 1982). Néanmoins, ce pic par rapport à celui des smectites dioctaédriques est moins intense. Ce qui suggère que la fraction fine A-Na est essentiellement composée de minéraux de type smectite dioctaédrique à faible caractère montmorillonitique et possède également un faible caractère trioctaédrique. Par ailleurs, les raies de la kaolinite à 7,10, 3,55 et 2,34 Å et celles de l'illite à 10,06, 5,03 et 3,35 Å apparaissent également (Caillère *et al.*, 1982a), avec une faible intensité.

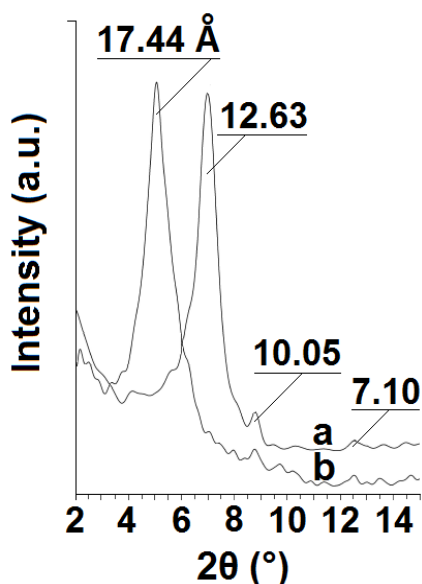


Figure III-8 : DRX du matériau A-Na : (a) orienté et séché à l'air à température ambiante, (b) glycérolé.

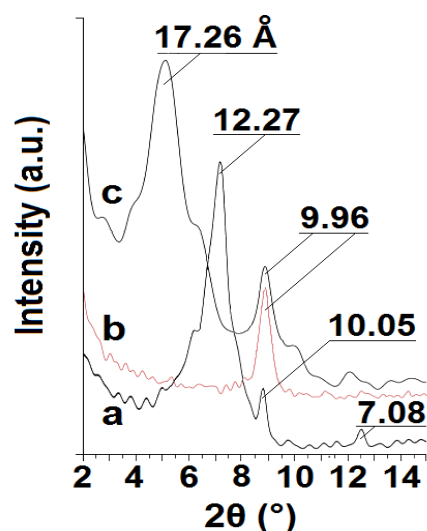


Figure III-9 : DRX du matériau A-Na : (a) saturé au Li, (b) saturé au Li et chauffé à 300 °C, (c) saturé au Li, chauffé à 300 °C et glycérolé.

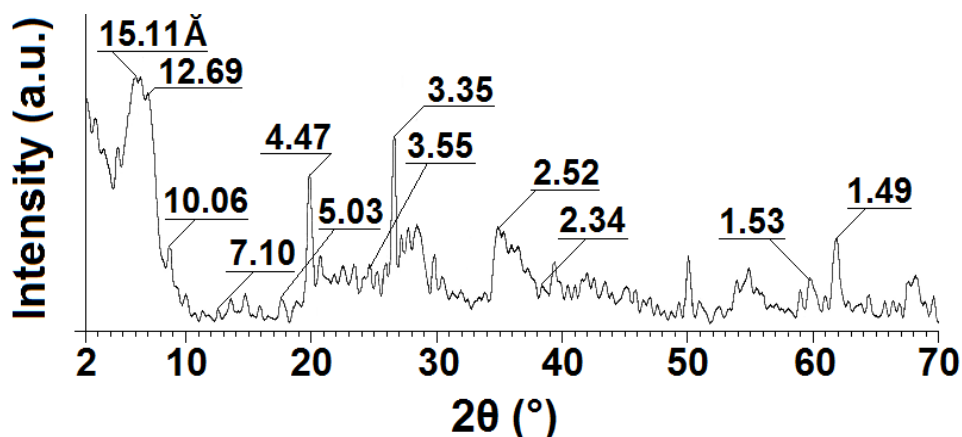


Figure III-10 : DRX, obtenu à partir de poudres désorientées de l'argile naturelle.

III. 2. 2. b. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge peut fournir des renseignements précieux sur les substitutions susceptibles d'exister dans notre matériaux argileux, les molécules d'eau absorbées et les groupements hydroxyles structuraux des minéraux argileux (Farmer, 1974 ; Decarreau, 1990). Elle complète et supplée souvent l'analyse par diffraction des rayons X.

Les spectres IR ont été enregistrés dans le domaine 500 - 4000 cm^{-1} sur un spectromètre Jasco FT/IR-4200 type A à résolution 4 cm^{-1} . Les solides sont dispersés dans de la poudre de KBr avant analyse. L'examen du spectre infrarouge du matériau A-Na (figure III-11) conduit aux constatations suivantes:

- 1 La bande d'absorption de moindre intensité à 3697, caractéristique de la kaolinite (Caillère et al., 1982a ; Bhattacharyya et al., 2014), indique la présence en faible quantité de ce minéral dans le matériau A-Na.
- 2 Les bandes à 3622 et 913 cm^{-1} , dues aux bandes de vibration de valence et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces [Al-Al-OH] de la couche octaédrique du phyllosilicate (Farmer, 1974 ; Pushpaletha et al., 2005), sont caractéristiques des smectites dioctaédriques (Caillère et al., 1982a).
- 3 Deux bandes d'absorption à 3467 et 1648 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations de valence et de déformation des molécules d'eau intercalées et adsorbées (Çoban and Ece, 1999).
- 4 Une bande d'absorption intense située entre 950 et 1200 cm^{-1} et centrée à 1048 cm^{-1} , correspond aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O, caractérise les phyllosilicates (Farmer, 1974 ; Caillère et al., 1982a).

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

5 La bande vers 820 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des Si-O-Al (Madejová et al., 1998) du squelette du minéral argileux. Ce résultat indique une substitution du Si par Al dans la couche tétraédrique (Farmer, 1974). Certains auteurs attribuent cette bande à la beidellite (Nadeau et al., 1985 ; Çoban and Ece, 1999).

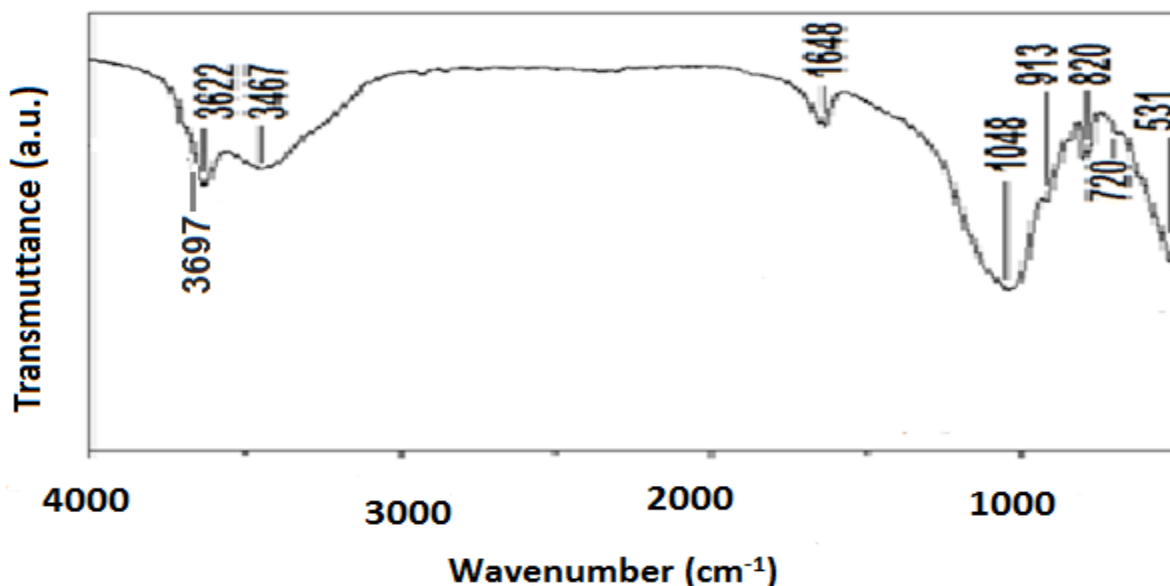


Figure III-11 : Spectre Infrarouge de l'argile A-Na.

6 La bande au voisinage de 720 cm^{-1} , de moindre intensité, traduit bien la présence de l'illite (Van Olphen and Fripiat, 1979 ; Jouenne, 2001) en faible quantité.

7 L'épaule à 531 cm^{-1} observé, caractéristique du feuillet de la beidellite (Farmer and Russell, 1967), exprime la vibration de déformation des liaisons Si-O-Al. Ces résultats sont en accord avec ceux révélés précédemment par diffraction des rayons X.

Les résultats de la caractérisation rapprochent donc notre fraction argileuse d'une beidellite. La fraction fine (A-Na) est donc une beidellite à faible caractère montmorillonitique. Elle contient peu d'illite et peu de kaolinite, et son caractère trioctaédrique est faible.

III. 2. 2. c. Analyse thermique

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été effectuée à l'aide d'un appareil SDT Q600 TA Instrument. La vitesse de montée de la température est constante, fixée à 10°C par minute, en débutant de la température ambiante pour atteindre la température finale de 1000°C . L'échantillon finement broyé et de masse de 40 mg est introduit dans un creuset en alumine, puis est analysé.

Purification et caractérisation de la bentonite de gisement

La courbe de l'analyse thermogravimétrique ATG de A-Na (figure III-12) montre deux paliers de perte de masse. La première perte de masse observée est de 2,66%, elle correspond en général, au départ de l'eau libre d'hydratation.

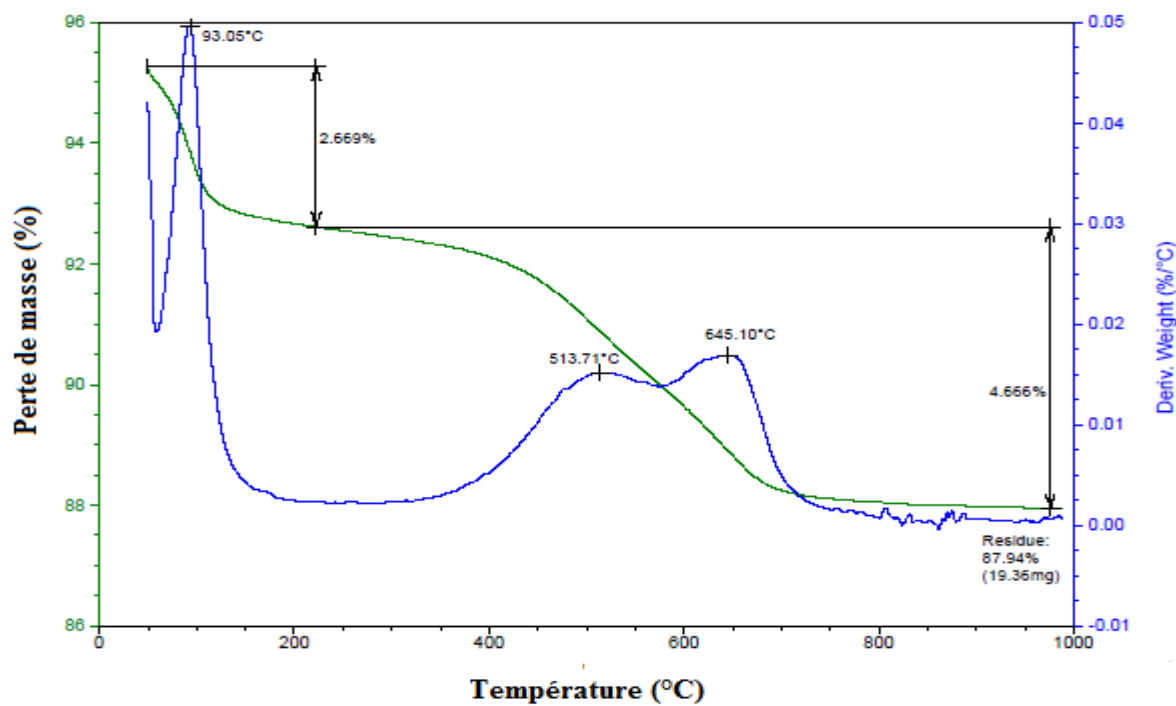


Figure III-12 : Courbe d'analyse thermique de l'argile A-Na.

La deuxième perte de masse est de 4,66%, elle correspond au départ de l'eau de constitution. La perte de masse totale est de 7,32%. La courbe dérivée du signal des pertes de masse montre que ces deux pertes de masse sont localisées respectivement à 93,05 °C et 645,10 °C.

CHAPITRE IV

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

Chapitre IV : Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

IV. 1. Introduction

La contamination des ressources en eau par les colorants synthétiques est devenue un problème environnemental mondial. Les effluents industriels, notamment ceux des secteurs textiles, plastiques, cosmétiques et alimentaires, contiennent souvent des colorants organiques persistants. Parmi eux, la rhodamine B (RhB) et le bleu de méthylène (MB) sont largement utilisés et fréquemment détectés dans les rejets aqueux (Adeyemo et al., 2017). Leur présence entraîne une diminution de la pénétration lumineuse, perturbe la photosynthèse aquatique et provoque des effets toxiques sur les organismes vivants.

Plusieurs méthodes de traitement des eaux colorées existent : coagulation-floculation, procédés d'oxydation avancée, membranes, échange d'ions, etc. Toutefois, ces techniques présentent des limites notables comme des coûts élevés, une complexité de mise en œuvre ou la formation de sous-produits secondaires. Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme une méthode privilégiée grâce à sa simplicité, son efficacité, sa flexibilité et son coût réduit. Les matériaux argileux, en raison de leur disponibilité et de leur forte capacité d'échange cationique, sont parmi les adsorbants les plus étudiés pour l'élimination des colorants (Kausar, 2018).

L'argile purifiée, obtenue après élimination des impuretés minérales et organiques, se distingue par une surface spécifique accrue, une porosité améliorée et une meilleure accessibilité des sites actifs. Ces caractéristiques renforcent son efficacité d'adsorption vis-à-vis des colorants cationiques comme le MB et la RhB (da Silva et al., 2020). De plus, la purification permet de stabiliser la structure et d'optimiser les propriétés physico-chimiques de l'argile, la rendant particulièrement adaptée à une application dans le traitement des eaux contaminées.

Néanmoins, la majorité des recherches existantes se concentre sur l'adsorption d'un seul colorant. Or, dans les conditions réelles, les effluents contiennent des mélanges de polluants, entraînant des phénomènes de compétition ou de synergie au niveau des sites d'adsorption (Oladoye, 2024). Étudier l'adsorption simultanée de la rhodamine B et du bleu de méthylène sur une argile purifiée est donc essentiel pour mieux comprendre les interactions multicomposants et développer des procédés adaptés aux situations réelles.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

Un autre enjeu majeur réside dans la durabilité des adsorbants. Pour qu'une solution soit économiquement et écologiquement viable, l'argile purifiée doit présenter une bonne capacité de régénération et conserver ses performances au cours de cycles successifs d'adsorption-désorption. Plusieurs travaux confirment que les argiles, notamment après modification ou purification, conservent une efficacité notable après plusieurs réutilisations, ce qui en fait un matériau prometteur pour un traitement durable des eaux colorées (Shahadat et al., 2018).

IV. 1. 1. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par unité de poids d'adsorbant et la concentration du substrat (en phase liquide) ou la pression du substrat (en phase gazeuse) à une température constante. Elles sont exprimées généralement sous forme d'équations mathématiques. Parmi les isothermes les plus adaptés à l'adsorption sont celles de Freundlich et de Langmuir. La quantité adsorbée par unité de poids de l'adsorbant (Q_e [mg/g]) à l'équilibre peut être exprimée par la relation suivante (Limousin et al., 2007):

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \cdot V \quad (5)$$

Sachant que :

C_i : Concentration initiale du substrat (mg/l) à $t = 0$.

C_e : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre dans la solution (mg/l).

m : Poids d'adsorbant (g).

V : Volume de la solution (l).

IV.1. 1. a. Modèle de Freundlich

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption de faibles quantités de soluté sur la surface de l'adsorbant. Elle se présente sous la forme (équation 6) (Hutson et Yang, 2000):

$$Q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (6)$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich estime approximativement la capacité d'adsorption.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

n : Intensité d'adsorption.

L'équation linéaire du modèle de Freundlich peut être exprimée par la formule logarithmique suivante (équation 7) :

$$\boxed{\ln Q_e = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K_F} \quad (7)$$

En traçant la droite $\ln Q_e$ en fonction de $\ln C_e$, on pourra déterminer les valeurs des constantes K_F et n de Freundlich (Foo et Hameed, 2010).

IV- 1. 1. b. Modèle de Langmuir

C'est un modèle simple et largement utilisé. Il est basé sur les hypothèses suivantes (Dada et al., 2012) :

- l'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée) ;
- chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins.

En se basant sur ces hypothèses, la formule de Langmuir est exprimée par la relation suivante (équation 8) :

$$\boxed{Q_e = \frac{Q_{max} b C_e}{1 + b C_e}} \quad (8)$$

Où :

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/l).

Q_e : Quantité adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g).

Q_{max} : Capacité maximale d'adsorption du solide (mg/g) ou capacité maximale de sorption du solide.

b : Constante de Langmuir fonction de l'énergie d'adsorption, croît avec la force de l'interaction entre l'adsorbant et la surface de l'adsorbant (l/mg ou dm³/g).

Cette équation est linéarisée sous la forme (équation 9):

$$\boxed{\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} \times C_e + \frac{1}{Q_{max} b}} \quad (9)$$

En traçant C_e/Q_e en fonction de C_e on obtient une droite linéaire de pente $1/Q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/(Q_{max} b)$.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

IV. 1. 2. Modèles cinétiques

Pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption des solutés tel que le transfert de masse et la vitesse d'adsorption deux modèles cinétique sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux : cinétique du premier ordre et la cinétique du deuxième ordre (Belmouden et al., 2001).

IV. 1. 2. a. Modèle cinétique du premier ordre (équation de Lagergren)

Le modèle cinétique du premier ordre peut être exprimé par l'équation de Lagergren de la forme (équation 10) (Lagergren, 1998):

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (10)$$

Après intégration de l'équation 10 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient (équation 11):

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \quad (11)$$

Avec :

Q_t : quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t .

Q_e : quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t : temps de contact (min ou h).

k_1 : constante de vitesse d'adsorption du premier ordre (min^{-1} ou h^{-1}).

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à $-k_1$ et son ordonné à l'origine $\ln Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

IV. 1. 2. b. Modèle cinétique du deuxième ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme (équation 12) (Ho et Mckay, 1999):

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne (équation 13):

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{Q_e} \times t + \frac{1}{k_2 Q_e^2}$$

(13)

Où :

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min ou h).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du deuxième ordre ($\text{g}/\text{mg}^{-1}\text{min}^{-1}$ ou $\text{g}/\text{mg}^{-1}\text{h}^{-1}$).

Le tracé de t/Q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_e^2$. Ces valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité d'adsorption du matériau à l'équilibre Q_e .

IV. 2. Sorption du mélange de la rhodamine B et du bleu de méthylène sur le matériau argileux

IV. 2. 1. Matériaux et méthodes

Les colorants testés sont :

- ✦ La rhodamine B (Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium $\approx \text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{Cl N}_2\text{O}_3$) qui se présente sous forme de cristaux vert sombre brillants. Le réactif, de masse moléculaire $479,01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, nous a été fourni par le groupe Sigma-Aldrich (EC N° 201-383-9).
- ✦ Le bleu de méthylène réactif organique commercialisé par Merck, groupe international intervenant dans les secteurs des médicaments et des produits chimiques, de masse moléculaire égale à $319,85 \text{ g}/\text{mole}$ et sa solubilité dans l'eau est de l'ordre $40 \text{ g}/\text{L}$ à 20°C .

Pour déterminer les longueurs d'onde maximales (λ_{max}) de la rhodamine B (RhB) et du bleu de méthylène (MB) dans le mélange, nous avons d'abord préparé séparément des solutions de chaque colorant à une concentration de $5 \mu\text{M}$, puis nous avons vérifié leurs λ_{max} individuels en enregistrant les spectres UV-Vis entre 400 et 800 nm (RhB = 551 nm, MB = 660 nm) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible type Jenway 6305 muni d'une cuve de 1 cm de largeur. Ensuite, nous avons préparé un mélange équimolaire, en associant les deux solutions de façon à obtenir des concentrations équitables pour chaque colorant, que nous avons soigneusement homogénéisé avant d'enregistrer le spectre UV-Vis dans la même plage. Le spectre du mélange a présenté deux pics

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

distincts correspondant aux absorptions de chaque colorant (figure IV-1) : la RhB est restée autour de 551 nm, mais le pic a été légèrement décalé à cause des interactions avec le MB, tandis que le MB est resté autour de 660 nm, mais a également été décalé. Ces λ_{\max} apparents ont été repérés directement sur le spectre et ont servi au suivi de l'adsorption.

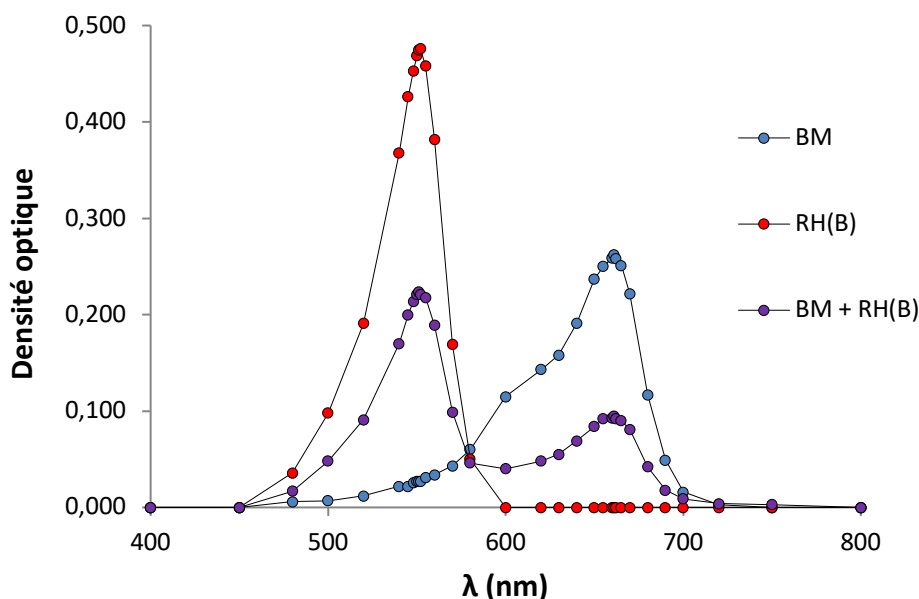


Figure IV-1 : λ_{\max} de la RhB, du BM et du mélange.

Pour chaque colorant analysé séparément (rhodamine B ou bleu de méthylène) ainsi que pour leur mélange équimolaire, nous avons mesuré les spectres UV-Vis en enregistrant l'absorbance de la rhodamine B à 551 nm et 660 nm, du bleu de méthylène à 660 nm et 551 nm (figure IV-2), et du mélange aux deux longueurs d'onde (figure IV-3), afin de tracer les courbes d'étalonnage correspondantes. Ces courbes relient la densité optique (D.O.) à la concentration (C) dans la plage de 0 à 5 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

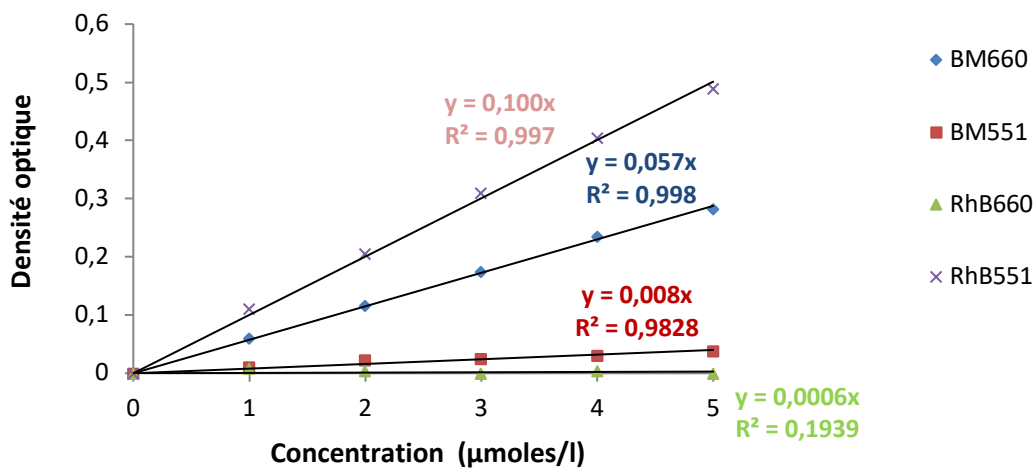


Figure IV-2 : Courbes d'étalonnage de RhB et de BM (seuls).

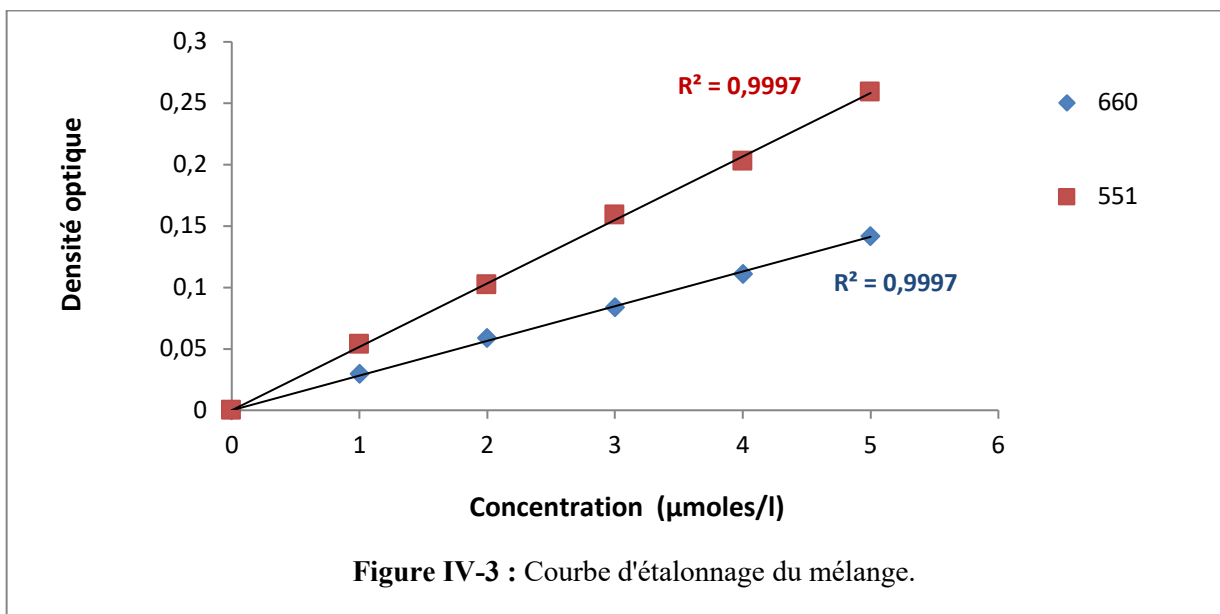


Figure IV-3 : Courbe d'étalonnage du mélange.

Les concentrations des colorants dans le mélange ont été calculées en utilisant les équations suivantes (Anirudhan and Ramachandran, 2015) :

$$CA = \frac{KB2d1 - KB1d2}{KA1KB2 - KA2KB1} \quad (14)$$

$$CB = \frac{KA1d2 - KA2d1}{KA1KB2 - KA2KB1} \quad (15)$$

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

où

l'indice **A** représente le bleu de méthylène (**BM**) et l'indice **B** la rhodamine B (**RhB**) dans le mélange.

KA1, **KB1**, **KA2** et **KB2** sont les constantes d'étalonnage du BM et de la RhB aux longueurs d'onde **1 (660 nm)** et **2 (551 nm)**, respectivement.

d1 et **d2** correspondent aux densités optiques mesurées à **660 nm** et **551 nm**, respectivement.

CA et **CB** désignent les concentrations du BM et de la RhB dans la solution binaire après l'équilibre.

Toutes les expériences de sorption, qu'il s'agisse des colorants étudiés individuellement ou du mélange RhB/MB, ont été réalisées à température ambiante (17–20 °C) et à pH initial des suspensions d'argile sodique (A-Na) compris entre 5,5 et 6,5. Chaque essai a été répété au moins deux fois dans les mêmes conditions expérimentales afin d'assurer la reproductibilité des résultats.

IV. 2. 2. Cinétique

La détermination de la cinétique d'élimination des colorants dans le mélange, à la température ambiante (20°C), sur des suspensions de 30 mg d'adsorbant, séché au préalable à 105 °C, dans 50 ml de solution aqueuse du mélange à concentration initiale (C_0) de 50 et 200 μM . Ces niveaux de concentration correspondent aux valeurs habituellement relevées dans les rejets issus de procédés industriels (Sayah et al., 2017). Après un temps d'agitation (t) de 120 min, la concentration résiduelle en colorants dans le mélange est mesurée (Equations 14 et 15). Les quantités des colorants retenues par unité de poids de solide (Q_t , en mg/g) s'obtiennent à partir de la différence entre les concentrations initiales et les concentrations aux temps (t) dans le mélange (Equation 16):

$$Q_t = \frac{x}{m} V, \quad (16)$$

où

(x), la différence entre la concentration initiale et la concentration du colorant aux temps t dans le mélange;
(m), la masse de l'argile et V , le volume de la solution du mélange.

IV. 2. 3. Influence du pH

L'influence du pH a été étudiée dans la gamme des valeurs de 3 à 8 sur des suspensions de 30 mg de solide dans 50 mL de solution du mélange de rhodamine B et de bleu de méthylène à 200 μM . Le pH des solutions est ajusté à la valeur désirée avec des solutions 10^{-2} N d'HCl ou de NaOH et les suspensions obtenues sont agitées durant 1 h. Les solides sont séparés par centrifugation et les concentrations en colorants dans le surnageant sont mesurées (Equations 14 et 15).

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

IV. 2. 4. Effet de la masse du sorbant

L'étude de l'effet du rapport solide/solution a été examinée sur une série de solutions aqueuses du mélange de 50 mL à 200 μ M avec une masse d'argile purifiée qui varie de 10 à 40 mg.

IV. 2. 5. Isothermes

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante (20°C) en utilisant des suspensions de 15 mg de l'adsorbant, dans 50 ml de solution du mélange à teneur croissante en colorants (20 à 600 μ M). Les suspensions obtenues sont agitées pendant 1 h. Dans les surnageant, on mesure les concentrations d'équilibre en colorants (Equations 14 et 15).

IV. 2. 2. Résultats et discussion

IV. 2. 2. a. Cinétique

L'étude cinétique du mélange équimolaire BM/RhB a montré une adsorption rapide au cours des 30 premières minutes (figure IV-4, figure IV-6), suivie d'un palier traduisant l'atteinte de l'équilibre après environ 120 min. Les données expérimentales s'ajustent mieux au modèle pseudo-second ordre ($R^2 > 0,99$)(figure IV-5, figure IV-7) qu'au pseudo-premier ordre, indiquant que le processus est principalement contrôlé par une chimisorption impliquant des interactions électrostatiques et des échanges cationiques sur les sites actifs de l'argile purifiée. La présence simultanée des deux colorants a révélé une compétition pour les sites d'adsorption, le BM présentant une vitesse initiale d'adsorption légèrement plus élevée que la RhB, probablement en raison de sa taille moléculaire plus faible et de son affinité cationique plus marquée. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Roulia et al. (2019) et de Bhattacharyya et al. (2014) qui rapportent des comportements similaires pour des systèmes binaires de colorants cationiques.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

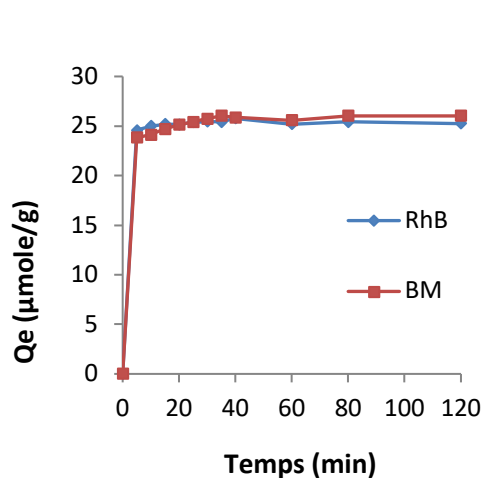


Figure IV-4 : Cinétique d'élimination de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 50µM).

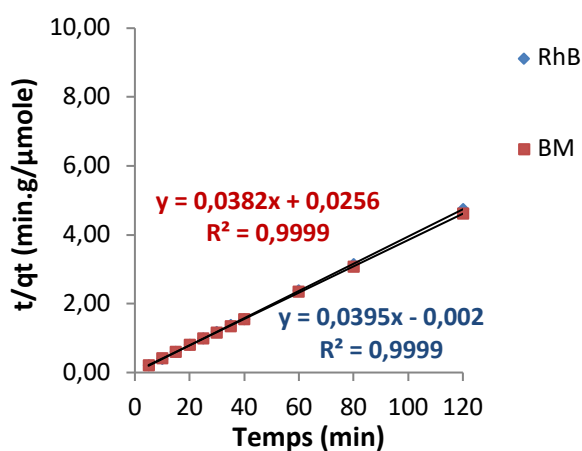


Figure IV-5 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 50µM).

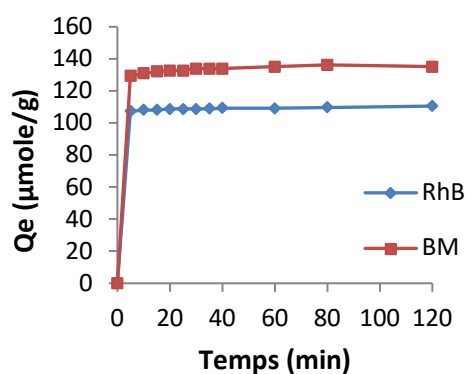


Figure IV-6 : Cinétique d'élimination de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 200µM).

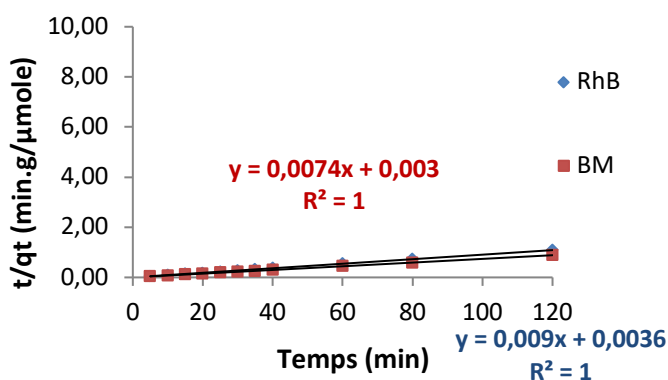


Figure IV-7 : Détermination des constantes de vitesse du pseudo second ordre de l'adsorption de RhB et de BM dans le mélange par l'AS ([mél] = 200µM).

IV. 2. 2. b. Influence du pH

L'influence du pH (3–8) sur l'adsorption simultanée du bleu de méthylène et de la rhodamine B a montré une adsorption maximale en milieu acide, puis une diminution progressive lorsque le pH augmentait (figure IV-8).

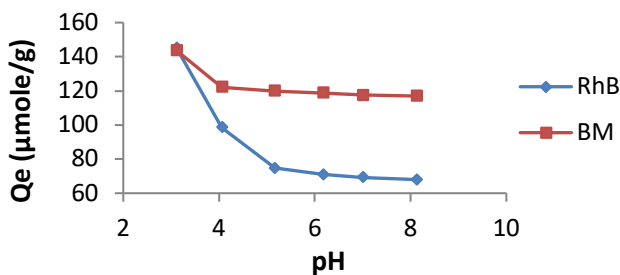


Figure IV-8 : Influence du pH sur l'adsorption du mélange.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

Cette tendance s'explique par la protonation accrue de la surface argileuse à pH bas, qui renforce l'attraction électrostatique vis-à-vis des colorants cationiques (Rouliia et al., 2019). Lorsque le pH devient neutre ou basique, la charge de surface se négative, entraînant une répulsion électrostatique et donc une adsorption moindre (Adeyi et al., 2019). La compétition entre BM et RhB demeure, mais le BM conserve une affinité légèrement plus forte, probablement en raison de sa taille moléculaire plus faible et de sa plus grande mobilité ionique. Ces tendances sont cohérentes avec les travaux de Bhattacharyya et al., 2014.

IV. 2. 2. c. Effet de la masse du sorbant

L'examen de l'effet du rapport solide/solution sur l'adsorption conjointe du bleu de méthylène et de la rhodamine B dans une solution de 200 μM (50 mL) avec une masse d'argile purifiée variant de 10 à 40 mg a montré que la capacité d'adsorption spécifique diminue lorsque la dose d'adsorbant augmente (figure IV-9). Cette tendance s'explique par la saturation précoce des sites actifs, le chevauchement des particules à forte concentration solide qui réduit la surface réellement accessible. À toutes les masses étudiées, le BM présente une adsorption supérieure à celle de la RhB, ce qui peut être attribué à sa taille moléculaire plus faible et à sa forte affinité cationique facilitant les interactions électrostatiques avec les sites négatifs de l'argile. Des résultats analogues ont été rapportés pour des systèmes binaires de colorants cationiques par Wolski et al. (2024), Li et al. (2024), et Grigoraş et al. (2022), qui confirment la baisse de la capacité spécifique avec l'augmentation de la dose d'adsorbant et la prédominance d'adsorption du BM dans les mélanges avec la RhB.

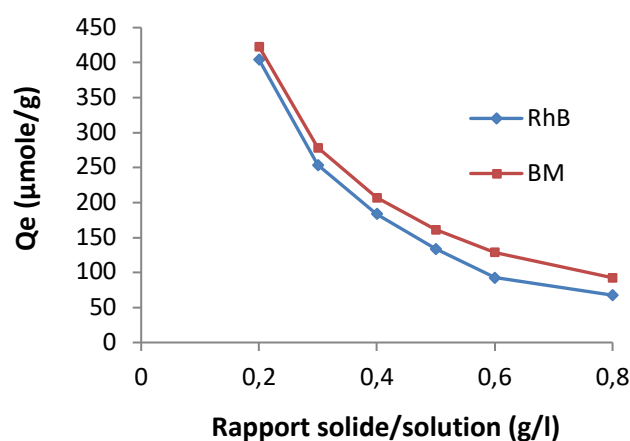


Figure IV-9 : Effet du rapport solide/solution sur l'adsorption du mélange.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

IV. 2. 2. d. Isothermes de sorption

L'augmentation de la concentration initiale du mélange en solution se traduit par une élévation de la quantité adsorbée sur l'adsorbant A-Na (figure IV-10).

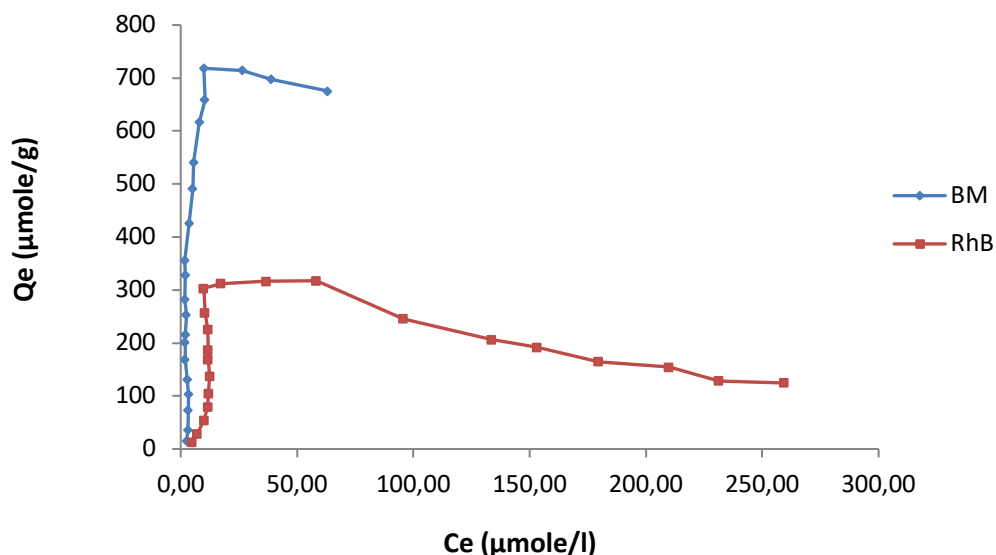


Figure IV-10 : Isothermes de sorption du mélange sur le matériau A-Na.

Les isothermes obtenues sont de type L, signe d'une forte affinité entre les colorants et la surface active, et peuvent être décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir. Ces deux modèles ont donc été appliqués au traitement des données expérimentales selon leurs équations linéarisées respectives (équations 7 et 9) conformément à Shi et al. (2017). Les représentations graphiques de la figure IV-11, où C_e/Q_e est porté en fonction de C_e , s'ajustent à des droites présentant des coefficients de corrélation proches de l'unité, indiquant que le modèle de Langmuir rend compte avec précision de la rétention conjointe du bleu de méthylène et de la rhodamine B sur A-Na. L'exploitation de cette droite a permis de déterminer les capacités maximales d'adsorption du matériau, évaluées à $0,71 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour le bleu de méthylène et $0,12 \text{ mmol.g}^{-1}$ pour la rhodamine B, confirmant ainsi une adsorption nettement plus importante du BM que de la RhB.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

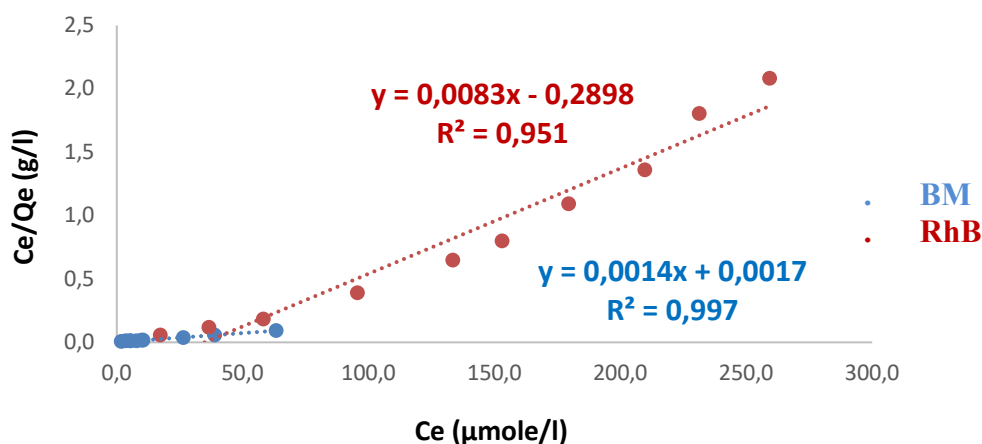


Figure IV-11 : Transformées linéaires des isothermes de Langmuir.

IV. 2. 2. e. Caractérisation du matériau testé par DRX après traitement avec le BM et la RhB

Le diffractogramme de RX de l'argile sodique après adsorption du mélange bleu de méthylène et rhodamine B (figure IV-12) présente un pic basal (001) stable autour de 12 \AA , identique à celui de l'argile témoin, ce qui indique que les colorants ne se sont pas intercalés entre les feuillets mais se sont principalement fixés sur la surface externe et les bords des particules. L'absence de déplacement significatif du d_{001} et l'invariance des autres pics secondaires (quartz, feldspath) confirment une adsorption de surface plutôt qu'une intercalation structurale, phénomène couramment observé pour les smectites sodiques en présence de colorants organiques cationiques (Brigatti et al., 2006; Bhattacharyya & Gupta, 2008). Cette stabilité structurale traduit donc un mécanisme d'adsorption essentiellement externe, gouverné par les interactions électrostatiques entre les sites négatifs de l'argile et les molécules cationiques de BM et RhB.

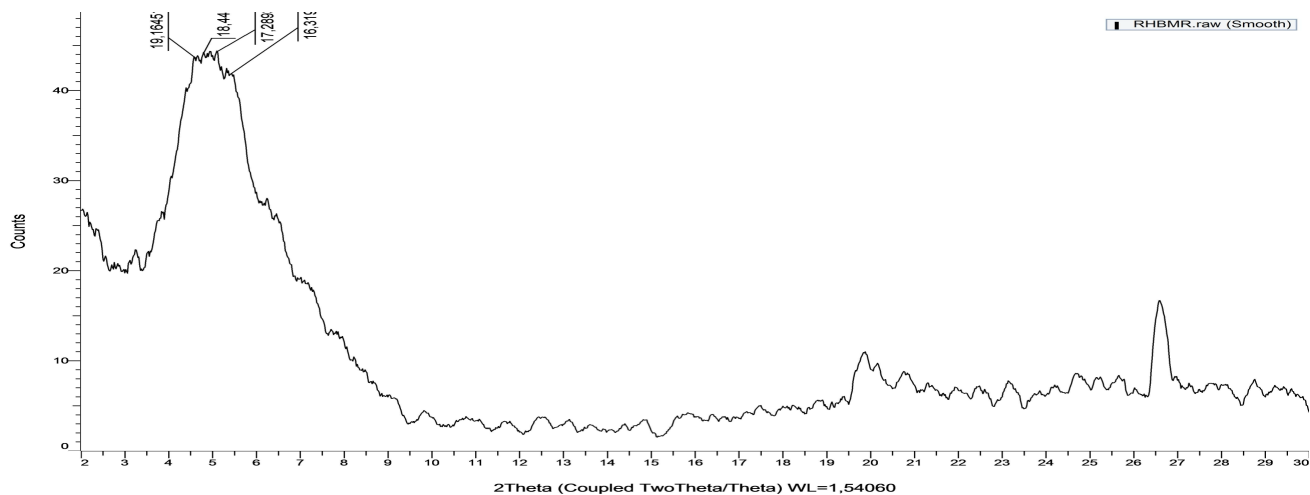


Figure IV-12: DRX de A-Na traitée avec le BM et la RhB.

Applications de l'argile purifiée dans l'élimination conjointe des colorants rhodamine B et bleu de méthylène

IV. 2. 2. f. Caractérisation du matériau testé par FTIR après traitement avec le BM et la RhB

Le spectre FTIR de l'argile sodique après adsorption du bleu de méthylène et de la rhodamine B (figure IV-13) montre les bandes caractéristiques de la smectite, avec une large absorption vers 3400 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation des groupements -OH de l'eau interfoliaire et une bande autour de 1630 cm^{-1} liée à la déformation de l'eau adsorbée (Madejová, 2003). Les pics nets à $3620\text{--}3650\text{ cm}^{-1}$ et vers 915 cm^{-1} traduisent les vibrations des groupements Al-OH structuraux, tandis qu'une bande intense près de $1000\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation Si-O des feuillets tétraédriques, confirmant l'intégrité de la structure silicatée (Frost & Klopogge, 1999). Après adsorption des colorants, on observe l'apparition ou le renforcement de bandes dans la zone $1590\text{--}1610\text{ cm}^{-1}$ et $1500\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$, attribuées aux vibrations aromatiques C=C et C-N des molécules de BM et de RhB, ainsi que de faibles signaux autour de $1320\text{--}1360\text{ cm}^{-1}$ (groupes C-N/C-O) (Bhattacharyya & Gupta, 2008). Ces modifications confirment l'interaction des colorants avec les groupements hydroxyles et les sites de surface de l'argile, principalement par liaisons hydrogène et interactions électrostatiques, sans altération notable du réseau silicaté de la smectite.

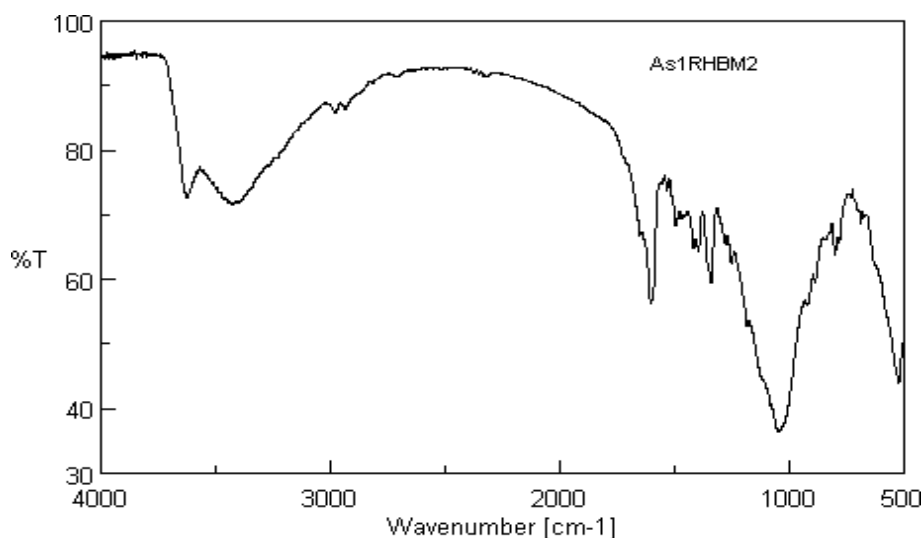


Figure IV-13 : Spectres IR de l'argile A-Na après traitement avec le BM et la RhB.

CONCLUSION

Conclusion

Ce travail a mis en évidence l'efficacité d'une argile sodique purifiée comme adsorbant pour l'élimination simultanée des colorants cationiques bleu de méthylène (BM) et rhodamine B (RhB) en solution aqueuse. La bentonite utilisée provient du gisement de M'Zila (Mostaganem). La caractérisation de ce matériau a révélé une fraction argileuse principalement composée de smectite, ainsi que des impuretés minérales telles que le quartz, la calcite, la dolomite et le feldspath. L'adsorption augmente avec la concentration initiale du mélange et les isothermes sont de type L, bien décrites par les modèles de Langmuir et de Freundlich, avec des capacités maximales d'environ $0,70 \text{ mmol g}^{-1}$ pour le BM et $0,12 \text{ mmol g}^{-1}$ pour la RhB, confirmant la prédominance du BM sur la RhB.

Par ailleurs, l'influence du pH a montré que l'adsorption est maximale en milieu acide (pH 3–5), où la surface argileuse protonée favorise l'attraction électrostatique des colorants cationiques, puis diminue progressivement jusqu'à pH 8 en raison de la déprotonation des sites actifs. L'étude de l'effet du rapport solide/solution a révélé qu'une augmentation de la masse d'argile entraîne une diminution de la capacité spécifique d'adsorption, phénomène attribué à la saturation rapide des sites actifs et au chevauchement des particules, tout en confirmant la supériorité d'adsorption du BM à toutes les doses testées.

Les analyses structurales confortent ces résultats : la diffraction des rayons X a montré la persistance du pic basal de la smectite autour de 12 \AA , sans décalage significatif après adsorption, indiquant que les colorants se fixent surtout en surface ou sur les bords des feuillets, plutôt que par intercalation interlamellaire. La spectroscopie infrarouge (FTIR) a révélé l'apparition de bandes aromatiques caractéristiques des colorants et un renforcement des vibrations OH, confirmant une adsorption par interactions électrostatiques et liaisons hydrogène, tout en préservant l'intégrité de la structure silicatée.

Dans l'ensemble, ce travail démontre que l'argile sodique purifiée issue du gisement de M'Zila est un matériau économique, stable et performant pour l'élimination simultanée de colorants industriels, avec une adsorption nettement plus élevée pour le BM que pour la RhB. Ces résultats soulignent l'importance de maîtriser le pH et le rapport solide/solution pour optimiser l'efficacité du procédé et ouvrent la voie à des applications concrètes dans le traitement d'eaux usées colorées.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Adeyemo A. A., Adeoye I. O., Bello O. S.** (2017). Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, 7(2), 543–568.
- Anirudhan, T. S., & Ramachandran, M.** (2015). Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm. *Process Safety and Environmental Protection*, 95, 215-225.
- Aubert, G.** (1978). *Méthodes d'analyses des sols*. Edition C. R. D. P., Marseille.
- Belaid OA., Bengana MH.** (2020). Caractérisation physico-chimique d'un Gisement de bentonite; exemple: Gisement de M'Zila « Hchachta » Nord Mostaganem. Mémoire de Master, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.
- Belmouden, M., Assabbane, A., Ait Ichou, Y.** (2001). Removal of 2,4-dichloro phenoxyacetic acid from aqueous solution by adsorption on activated carbon. A kinetic study, *Annales de Chimie Sciences des Matériaux*, 26, 79-85.
- Bergaya, B.K.G. Theng & Lagaly G.** (Eds.), *Handbook of Clay Science* (pp. 19-86). Elsevier.
- Bergaya, F., & Lagaly, G.** (2013). *Handbook of Clay Science* (2nd ed.). Elsevier.
- Bergaya, F., et al.** (2006). *Handbook of Clay Science*, Vol. 1. Elsevier.
- Bergaya, F., Stroiozzo, J. P., Trauth, N., Van Damme, H.** (1986). Caractérisation de la fraction fine de trois argiles de gisements exploités comme substance utile en France, Tunisie et Arabie. *Clay Minerals*, 21, 965–970.
- Bhattacharyya, K. G., & Gupta, S. S.** (2008). Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140(2), 114–131.
- Bhattacharyya, K. G., SenGupta, S., Sarma, G. K.** (2014). Interactions of the dye, Rhodamine B with kaolinite and montmorillonite in water. *Applied Clay Science*, 99, 7-17.
- Bouazza F.** (2012). *Élimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées*. Mémoire Magister, Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen.
- Bouna, L., Rhouta, B., Daoudi, L., Maury, F., Amjoud, M., Senocq, F., Lafont, M. C., Jada, A., Aït Aghzzaf, A.** (2012). Mineralogical and physico-chemical characterizations of ferruginous beidellite-rich clay from agadir basin (Morocco). *Clays and Clay Minerals*, 60 (3), 278-290.
- Brigatti, M. F., Galán, E., & Theng, B. K. G.** (2006). Structures and mineralogy of clay minerals. In F. Bergaya, B. K. G. Theng & G. Lagaly (Eds.), *Handbook of Clay Science* (pp. 19–86). Elsevier.

Références bibliographiques

- Caillère, S., Henin, S., & Rautureau, M.** (1966, 1982a, 1982b). *Minéralogie des argiles*. Masson.
- Caillère, S., Héning, S., Rautereau, M.** (1982). *Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature*. Tome 2. 2^{ème} édition Masson, Paris, France.
- Caillère, S., Héning, S., Rautereau, M.** (1982). *Minéralogie des argiles : Structures et propriétés physico-chimiques*. Tome 1, Editions INRA et Masson, Paris, France.
- Casal, B., Merino, J., Ruiz-Hitzky, E., Gutierrez, E., Alvarez, A.** (1997). Characterization, pillaring and catalytic properties of a saponite from Vicálvaro, Madrid, Spain. *Clay Minerals*, 32, 41–54.
- Chen, X. et al.** (2011). “Degradation of Rhodamine B dye by advanced oxidation processes.” *Journal of Hazardous Materials*, 186(2–3), 1320–1327.
- Chevalier, Y., Dejou, J.** (1982). Etude d'une smectite magnésienne transition, à caractéristiques di-tri octaédriques et dérivée de l'évolution superficielle d'une trachydolerite de Provence. *Clay Minerals*, 17 (3), 349-357.
- Chiu, Y. C., Huang, L. N., Huang, J. f.** (1990). Determination of cation exchange capacity of clay minerals by potentiometric titration using divalent cation electrodes. *Colloids and Surfaces*, 46, 327-337.
- Çoban, F., Ece, Ö. I.** (1999). Fe³⁺-rich montmorillonite-beidellite series in Ayvacik bentonite deposit, Biga Peninsula, northwest Turkey. *Clays and Clay Minerals*, 47, 165–173.
- Crini, G., & Lichtfouse, E.** (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater *treatment*. *Environmental Chemistry Letters*, 17, 145 155.
- da Silva T. C., Xavier G. T. M., Carvalho W. A., Sun-Kou M. R., Olortiga Y. J.** (2020). Use of natural clays for the adsorption of Methylene Blue and Rhodamine-B in seawater. *Doity Journal*.
- Decarreau, A.** (1990). *Matériaux argileux, structure, propriétés et applications*, Edition Masson, Paris, France.
- Duchaufour, P.** 1988, *Abrégés de pédologie*. 2ème édition .Masson .Paris.
- Ergaya, F., & Lagaly, G.** (2013). *Handbook of Clay Science*. Elsevier.
- Farmer, V. C.** (1974). Layered silicates, *The Infrared Spectra of Minerals*, Monograph No 4, Mineralogical Society, London, pp. 331-363.
- Farmer, V. C., Russell, J. D.** (1967). Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Clays and Clay Minerals*, 15 (1), 121-142.

Références bibliographiques

- Foo, K. Y., Hameed, B. H.** (2010). Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10.
- Forgacs, E., Cserhádi, T., & Oros, G.** (2004). “Removal of synthetic dyes from wastewaters: a review.” *Environment International*, 30(7), 953–971.
- Frost, R. L., & Kloprogge, J. T.** (1999). Infrared spectroscopy of montmorillonite. *Spectrochimica Acta Part A*, 55, 2195–2205.
- Gupta, V.K., & Suhas.** (2009). Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *Journal of Environmental Management*, 90(8), 2313–2342.
- Halen, H., Van Bladel, R., Cloos, P.** (1991). Relations pH-adsorption du cuivre, du zinc et du cadmium pour quelques sols et minéraux argileux. *Pédologie*, 40, 47-68.
- Hang, P. T., Brindley, G. W.** (1970). Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities. *Clays and Clay Mineral*, 18, 203-212.
- Ho, Y. S., Mckay, G.** (1999). Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem*, 34, 451–465.
- Hofmann, U., Klemen, R.** (1950). Verlust der austauschfähigkeit von Lithiumionen an Bentonit durch Erhitzung. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 262 (1-5): 95-99.
- Holme, I.** (2006). “Colorants and auxiliaries: Chemistry and application.” *Coloration Technology*, 122(1), 1–16.
- Hunger, K.** (2003). *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*. Wiley-VCH.
- Hutson, N. D., Yang, R. T.** (2000). Adsorption, *J. Colloid Interf Sci.* 189.
- Islam, M. M., et al.** (2025). A critical review on textile dye-containing wastewater. *ScienceDirect*.
- Jones, B.F., et al.** (1992). “Clay colloids and surface chemistry.” *Clays and Clay Minerals*, 40, 1-12.
- Jouenne, C. A.** 2001, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. Editions Septima, Paris, 657 p.
- Kahr, G., Madsen, F. T.** (1995). Determination of the cation exchange capacity of the surface area of bentonite by methylene blue adsorption. *Applied Clay Science*, 9, 327-336.
- Kausar A. et al.** (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, 256, 395–407.
- Khan, S. A., Riaz-Ur-Rehman., Khan, M. A.** (1995). Adsorption of chromium (III), chromium (VI) and silver (I) on bentonite. *Waste management*, 15, 271-282.
- Khan, T.A., Khan, E.A., & Shahjahan.** (2020). Adsorption of dyes from aqueous solution using clay-based adsorbents: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 27546–27573.

Références bibliographiques

- Köster, H. M., Ehrlicher, U., Gilg, H. A., Jordan, R., Murad, E., Onnich, K.** (1999). Mineralogical and chemical characteristics of five nontronites and Fe-rich smectites. *Clay Minerals*, 34, 579–599.
- Lagergren, S.** 1998, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*, 16, 1-39.
- Lemaire, G.** (2004). *Matériaux argileux : Propriétés et usages*.
- Lim, C. H., Jackson, M. L.** (1986). Expandable phyllosilicate reactions with lithium on heating. *Clays and Clay Minerals*, 34 (3), 346-352.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknet, S., Barthese, V., Krimissa, M.** (2007). Sorption isothermes: a review on physical bases, modelling and measurement, *Appl. Geochem*, 22 , 275-294.
- Madejová, J., Budják, J., Janek, M., Komadel, P.** (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite. *Spectrochimica Acta. Part A*, 54, 1397-1406.
- Madejová, J. (2003).** FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1–10.
- Meunier, A.** (2013). *Clays*. Springer.
- Morel, J.** (1996). “Specific surface area of clays.” *Applied Clay Science*, 10, 11-25.
- Morel, R.** (1989). *Les sols cultivés*, Edition Technique et Documentation-Lavoisier, Paris, France.
- Murray, H.H.** (2000). Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview. *Applied Clay Science*, 17(5-6), 207–221.
- Nadeau, P. H., Farmer, V. C., McHardy, W. J., Bain, D. C.** (1985). Compositional variations of the Unterrupstroth beidellite. *American Mineralogist*, 70, 1004-1010.
- Nait M.N.** (2014). Application des tiges de dattes dans l’adsorption de polluants organiques. Mémoire de Magister, Université Mohamed-Cherif Messaadia, Souk- Ahras.
- Oladoye P. O.** (2024). Advancements in adsorption and photodegradation techniques for Rhodamine B and related dyes. **Cleaner Chemical Engineering**, 6, 100124.
- Oz, M.** et al. (2014). “Methylene blue and neurodegeneration.” *Biochemical Pharmacology*, 87(4), 477–484.
- Popescu, V.** et al. (2016). “Methylene blue removal from wastewater using adsorption techniques.” *Environmental Engineering & Management Journal*, 15(4), 923–931.
- Pushpaetha, P., Rugmini, S., Lalithambika, M.** (2005). Correlation between surface properties and catalytic activity of clay catalyst. *Applied Clay Science*, 30 (3-4), 141-53.

Références bibliographiques

- Roulia, M., Vassiliou, A.A., & Pavlidou, E.** (2019). Adsorption of binary dye mixtures onto natural clays: isotherm modeling and competitive effects. *Applied Clay Science*, 176, 26–35.
- Sayah, N., Bakhti, A.** (2010). Expériences sur les capacités d'adsorption des ions phosphate sur des bentonites chargées en hydroxyde d'aluminium. *Revue des Sciences, Technologies et Développement*, 3, 30-41.
- Sayah N., Bakhti A., Fagel N.** (2017). Étude de l'adsorption du rouge de chlorophénol sur une hydrotalcite calcinée. *Revue des Sciences de l'Eau*, 30, 103- 112.
- Shackelford, C. D., Daniel, D. E., Liljestrand, H. M.** (1989). Diffusion of inorganique chemical species in compacted clay soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 4, 241-273.
- Shahadat M., Isamil S.** (2018). Regeneration performance of clay-based adsorbents for dye removal: a review. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 8(2), 173–190.
- Shi, X., Ruan, W., Hu, J., Fan, Mingyi., Cao, R., Wei, X.** 2017, Optimizing the removal of Rhodamine B in aqueous solutions by reduced graphene oxide-supported nanoscale zerovalent iron (nZVI/rGO) using an artificial neural network-genetic algorithm (ANN-GA). *Nanomaterials*, 7 (6), 1-19.
- Sposito, G., & Prost, R.** (1982). "Structure of water in swelling clays." *Science*, 215, 1237-1240.
- Sposito, G., et al.** (1999). *Surface chemistry of clays and soils*. Oxford Univ. Press.
- Suquet, H., Malard, C., Pezerat, H.** (1987). Structure et propriétés d'hydratation des nontronites. *Clay Minerals*, 22, 157–167.
- Tang, W., & Liu, H.** (2012). "Photocatalytic degradation of rhodamine B on TiO₂-based catalysts." *Applied Catalysis B: Environmental*, 123–124, 486–491.
- Tessier, D.** (1984). "Cation-exchange capacity of smectites." *Clays and Clay Minerals*, 32, 145-156.
- Tripathi, M., et al.** (2023). *Recent Strategies for the Remediation of Textile Dyes from Wastewater*. PMC.
- Van Olphen, H., Fripiat, L. J.** (1979). *Data Handbook for Clay Materials and Other Non-metallic Minerals*. Pergamon Press, Oxford, 346 p.
- Weir, A. H.** (1965). Potassium retention in montmorillonites. *Clay Minerals*, 6, 17-22.
- Wolski, R., Bazan-Wozniak, A., Nosal-Wiercińska, A., & Pietrzak, R.** (2024). "Methylene Blue and Rhodamine B Dyes' Efficient Removal Using Biocarbons Developed from Waste." *Molecules*, 29, 4022.

Références bibliographiques

Zollinger, H. (2003). Color Chemistry: Syntheses, Properties, and Applications of Organic Dyes and Pigments. Wiley-VCH.