



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



Université Abbès LAGHROUR de Khenchela

Faculté des sciences et de Technologie
Département des sciences de la matière

THESE

Pour l'obtention du doctorat LMD en chimie
Spécialité : Chimie et physique de la matière condensée

Présenté par :

Sabiha HAKKAR

Intitulé

**Caractérisation Structurale des Argiles Naturelles et Modifiées en Vue
d'application dans l'adsorption**

Soutenue le : 15/ 06/ 2026

Devant le jury composé de :

A. DJELLOUL	Professeur	Université de Khenchela	Président
A. BOUMAIZA	Professeur	Université de Khenchela	Directeur de thèse
A. MESSAI	Professeur	Université de Khenchela	Examinatrice
M. AICHI	MCA	Université de khenchela	Examineur
M. HAFIED	Professeur	Université de Batna 2	Examinatrice
T-A. CHINAR	MCA	Université de Batna 2	Examinatrice

A.U : 2025-2026

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à mes parents.

*Vous êtes ma force et ma source de bonheur. Grâce à votre amour
inconditionnel, j'ai appris à surmonter les défis et à poursuivre mes rêves. Je ne
pourrai jamais assez vous remercier, car vous êtes toute ma vie. Je dédie ce
travail à vous, avec tout mon amour et ma reconnaissance.*

Sabiha

Remerciements

Je remercie Allah, le Très Miséricordieux, le Très Clément, qui m'a accordé la force de persévérer et la confiance nécessaire pour mener à bien cette œuvre.

Je suis profondément reconnaissant envers mon directeur de thèse, le professeur **Abdecharif BOUMAZA**, qui a été bien plus qu'un simple directeur pour moi : il a été un véritable père, un guide et un mentor tout au long de mon parcours doctoral. Je tiens à exprimer ma gratitude et mes plus sincères remerciements pour son soutien indéfectible. Sa patience infinie, ses encouragements constants et ses conseils judicieux m'ont permis de surmonter de nombreux défis durant cette période. Grâce à lui, j'ai pu progresser dans mon travail avec confiance et détermination. Sa bienveillance, son écoute attentive et son engagement ont été des moteurs essentiels à l'accomplissement de ce travail. Je lui suis profondément reconnaissant pour son investissement personnel et professionnel dans ma réussite.

Je tiens également à exprimer ma gratitude au professeur **Noureddine HAMDI**, dont l'aide précieuse a marqué un tournant décisif dans la réalisation expérimentale de ce travail. Son accueil chaleureux en Tunisie, ainsi que l'opportunité qu'il m'a offerte de mener une grande partie de mes recherches au Laboratoire des Matériaux Composites et des Minéraux Argileux (**LMCMA**) de Borg Cedria, en Tunisie, ont été inestimables. Ses conseils avisés, sa disponibilité et son expertise ont été pour moi une source d'enrichissement scientifique et personnel inoubliable.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements aux membres du jury : **Mme Amel MESSAI**, professeure à l'Université de Khenchela, **M. Mohamed AICHI**, MCA à l'Université de Khenchela, et **Mme Meriem HAFIED**, professeure à l'Université de Batna 2, **Mme Achouak Tahani Chinar**, MCA à l'Université de Batna 2. Je suis véritablement honoré par leur disponibilité à lire et évaluer ce travail. Leur soutien et leurs conseils m'ont été précieux tout au long de ce parcours.

Je suis également profondément reconnaissant envers tous mes enseignants pour leur soutien constant et leur inspiration.

Je tiens à exprimer ma gratitude au professeur **Abdelkader DJELLOUL**, directeur du laboratoire à l'Université de Khenchela, pour les ressources et les conditions favorables qu'il a

mises à ma disposition. Son soutien institutionnel et ses encouragements constants ont contribué à créer un environnement propice à l'avancement de mes travaux au sein du Laboratoire des structures, des propriétés et des interactions interatomiques (**LASPI2A**).

Je tiens à exprimer ma gratitude à **Mme. Besma MELLAH**, qui est la directrice du Laboratoire des Matériaux Composites et Minéraux Argileux (**LMCMA**), pour m'avoir accueillie parmi eux.

Enfin, je tiens à remercier tout particulièrement le professeur **Abdelouahed CHALA**, directeur de mon université Abbes Laghrour Khenchela, pour son soutien indéfectible et son aide précieuse tout au long de mon parcours. Ses conseils et ses encouragements constants m'ont été d'un grand secours, et je lui suis profondément reconnaissant de sa générosité et de son leadership.

À mes amis et collègues, votre soutien indéfectible, votre compagnie et vos encouragements ont été des sources inestimables de force et de joie tout au long de ce parcours.

Table des matières

Dédicaces	
Error! Bookmark not defined.	
Remerciements	ii
Table des matières	
Error! Bookmark not defined.	
Liste des figures	
Error! Bookmark not defined.	
Liste des tableaux	
Error! Bookmark not defined.	
Liste des abréviations	
Error! Bookmark not defined.	
Résumé	xv
Abstract	xvi

Introduction Générale

Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1. Introduction	24
I.2. Problématique	24
I.3. La pollution des eaux (cas des colorants textiles)	25
I.4. Revue bibliographique sur l'adsorption	26
I.4.1. Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux	27
I.4.2. Théorie de l'adsorption	27
I.4.2.1. Définition	27
I.4.2.2. Principe général de l'adsorption	28
I.4.2.3. Caractéristiques de l'adsorption	28
I.4.2.4. L'adsorption physique (physisorption)	29
I.4.2.5. L'adsorption chimique (chimisorption)	29
I.4.2.6. Description du mécanisme d'adsorption	30
I.4.2.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption	31
I.5. Domaine d'application de l'adsorption	32
I.6. Différents types d'adsorbants	33
I.7. Modélisation de l'adsorption	34
I.7.1. Capacité d'adsorption	34
I.7.2. Modèles de la cinétique d'adsorption	35
I.7.3. Isotherme d'adsorption	36
I.7.4. Les modèles appliqués aux isothermes d'adsorption	37
I.8. Les Argiles	38
I.8.1. Utilisation des argiles dans le domaine de traitement des eaux	38
I.8.2. Structure cristalline des argiles	39
I.8.3. Classification des argiles	41
I.8.4. Propriétés physico-chimiques des argiles	43

I.8.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)	43
I.8.4.2. Surface spécifique	43
I.8.4.3. Charge de surface	44
I.8.4.4. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau	44
I.8.4.5. Description de quelques minéraux argileux	45
I.8.4.6. Description de l'adsorption de surface d'argile	46
I.8.5. Les Montmorillonites	47
I.8.6. Les Bentonites naturelles	48
I.8.7. Les Illites	49
I.9. Fonctionnalisation des minéraux argileux	50
I.9.1. Échange d'ions et modification des argiles : argiles organophiles	50
I.9.2. Bentonites activées (Traitement de la bentonite : activation chimique)	51
I.10. Domaines d'application des argiles	53
I.11. Facteurs influençant le processus d'adsorption	54
I.12. Effet de la dose d'adsorbant	54
I.12.1. Influence de l'adsorbat	54
I.12.2. pH de la solution	55
I.12.3. Influence de la température	55
I.12.4. Concentration initiale	55
I.12.5. Temps de contact	56
I.13. Généralités sur les colorants	56
I.13.1. Classification des colorants	57
I.13.2. Colorants azoïques	58
I.13.3. Reactive Black 5 (RB5)	59
I.13.3.1. Définition	59
I.13.3.2. Propriétés physicochimiques de Réactive Black 5	59
I.13.4. Impacts environnementaux et toxicité des rejets colorés	60
I.14. Résultats de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5) sur des argiles brutes et modifiées	61
I.15. Conclusion du chapitre I	68

Chapitre II : Méthodes et techniques d'analyse

II.1. Introduction	70
II.2. Méthodes des caractérisations des matériaux	70
II.2.1. Composition chimique	70
II.2.2. Analyse granulométrique par diffraction laser	71
II.2.3. Analyse thermique	72
II.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)	72
II.2.5. Analyse thermo-différentielle (ATD) / DSC	72
II.3. Diffraction (diffractométrie) des rayons X (DRX)	73
II.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR)	77
II.5. Capacité d'échange cationique (CEC)	79
II.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)	81
II.7. Détermination du point isoélectrique (pH _{PZC})	82
II.8. Zétamètre	83

II.9. Mobilité électrophorétique (μ)	85
II.10. Conductivité électrique (κ)	86
II.11. Spectromètre UV–Vis	86
II.12. Conclusion	87

Chapitre III : Caractérisation des matériaux argileux utilisés (Adsorbants)

III.1. Introduction	89
III.2. L'analyse élémentaire (Argile 2 et 4)	89
III.3. Analyse Macroscopique (Argile 2)	91
III.4. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 2)	91
III.5. Interprétation EDAX (Argile 2)	92
III.6. Analyse macroscopique (Argile 4)	95
III.7. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 4)	
Error! Bookmark not defined.	
III.8. Interprétation EDAX (Argile 4)	96
III.9. Minéralogie (Argile 2 et 4)	97
III.10. Analyse FTIR (Argile 2 et 4)	99
III.11. ATG/DTG (Argile 2 et 4)	100
III.12. Analyse Granulométrique (Argile 2 et 4)	102
III.13. Capacité d'échange cationique (CEC) (Argile 2 et 4)	104
III.14. Potentiel zêta (Argile 2 et 4)	104
III.15. Conductivité électrique (Argile 2 et 4)	105
III.16. Mobilité électrophorétique (EM) (Argile 2 et 4)	107
III.17. Introduction du travail complémentaire (non publié)	108
III.18. L'analyse élémentaire (Argile 1 et 3)	108
III.19. Analyse Macroscopique (Argile 3)	109
III.20. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 3)	110
III.21. Interprétation EDAX (Argile 3)	111
III.22. Analyse macroscopique (Argile 1)	112
III.23. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 1)	113
III.24. Interprétation EDAX (Argile 1)	113
III.25. Minéralogie (Argile 1 et 3)	114
III.26. Analyse FTIR (Argile 1 et 3)	116
III.27. ATG/DTG (Argile 1 et 3)	118
III.28. Analyse Granulométrique (Argile 1 et 3)	120
III.29. Capacité d'échange cationique (CEC) (Argile 1 et 3)	122
III.30. Potentiel zêta (Argile 1 et 3)	122
III.31. Conductivité électrique (Argile 1 et 3)	124
III.32. Mobilité électrophorétique (EM) (Argile 1 et 3)	125

Chapitre IV : Etude d'adsorption de réactive black 5 (RB5) par les argiles étudiées (naturelles et modifiées)

IV.1 Introduction	128
IV.2. Mode opératoire	129
IV.3. Expérimentation en mode batch (Argile 2 et 4)	130
IV.4. Adsorption d'un colorant azoïque (Réactive Black 5, RB5)	131
IV.5. L'effet du pH (Argile 2 et 4)	132
IV.6. Effet du temps de contact : étude cinétique (Argile 2 et 4)	134
IV.7. Effet de la concentration initiale : étude des isothermes (Argile 2 et 4)	137
IV.8. Étude thermodynamique (Argile 2 et 4)	140
IV.9. Comparaison avec d'autres adsorbants (Argile 2 et 4)	142
IV.10. Mécanisme proposé d'adsorption du Reactive Black 5 (RB5) sur la montmorillonite	143
IV.11. Caractérisation du (Argile 2 et 4) naturelles et modifiées avant et après l'adsorption du RB5	146
IV.12. Régénération et réutilisation	149
IV.13. Conclusion	150
IV.14. Introduction du travail complémentaire (non publié)	151
IV.15. Représentation schématique du protocole expérimenta	152
IV.16. Expérimentation en mode batch (Argile 1 et 3)	152
IV.17. Adsorption d'un colorant azoïque (Réactive Black 5, RB5)	153
IV.18. L'effet du pH (Argile 1 et 3)	153
IV.19. Effet du temps de contact : étude cinétique (Argile 1 et 3)	155
IV.20. Effet de la concentration initiale : étude des isothermes (Argile 1 et 3)	158
IV.21. Comparaison avec d'autres adsorbants (Argile 1 et 3)	162
IV.22. Mécanisme proposé d'adsorption du Réactive Black 5 (RB5) sur (Argile 1 et 3) (brute et modifiée)	
Error! Bookmark not defined.	
IV.23. Caractérisation de (Argile 1 et 3) naturelles et modifiées avant et après l'adsorption du RB5	167
IV.24. Conclusion	170

Conclusion Générale & Perspectives Référence Bibliographique

Liste des figures

Figure I.1: Diverses types d'adsorbants	27
Figure I.2: Notions fondamentales de l'adsorption (Worch, 2012)	28
Figure I.3: Schéma illustratif des deux mécanismes d'adsorption: physique et chimique	29
Figure I.4: Étapes successives de l'adsorption sur un adsorbant poreux (Tan et Hameed 2017)	31
Figure I.5: Classification des courbes d'adsorption isotherme (Giles et al. 1960)	37
Figure I.6: Éléments constitutifs de la structure : tétraèdres et octaèdres (Modifier par Grim, 1962)	40
Figure I.7: Les niveaux d'organisation d'une argile (Eslinger et Vand Peaver 1988 et White 1999)	40
Figure I.1: Structure d'une plaquette d'argile montrant le site d'adsorption (Tertre 2004)	47
Figure I.9: Représentation Schématique de la structure d'une bentonite (Bouna, 2012)	49
Figure I.10: Principe du pontage et de l'intercalation (Cool and Vansant, 1998)	51
Figure I.11: Illustration du mécanisme d'activation acide des matériaux argileux (Hussin et al., 2011)	53
Figure I.12: Structure du colorant réactif azoïque	58
Figure I.13: Structure chimique du colorant « Reactive Black 5 »	59
Figure II.14: Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser, modifiées d'après (Chalumeau, 2002)	72
Figure II.15: Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermique ATD/ATG (Frédéric, 2021)	73
Figure II.16: Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg (Eslinger et Vand, 1988)	74
Figure II.17: Image du diffractomètre X'PERT Pro PANanalytical	75
Figure II.18: Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre FT-IR	78
Figure II.19: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Brisset, 2009)	82
Figure II.20: Principe mesure du potentiel zêta.1: source d'excitation , 2: cellule zêta en téflon , 3: electrode de fond, 4: sonde optique (Hunter, 1981)	84
Figure II.21: Zétamètre « Zetasizer Nano ZS »	85
Figure II.22: Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Vis	87
Figure III.23: photo macroscopique de l'argile 2 (Mnt A)	91
Figure III.24: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 2 (Mnt A)	91
Figure III.25: Spectre EDX de l'argile 2	92
Figure III.26: photo macroscopique de l'argile 4 (Mnt G)	95
Figure III.27: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 4 (Mnt G)	95
Figure III.28: Spectre EDX de l'argile 4	96
Figure III.29 : Les modèles XRD d'argile 2 naturelle et modifiée (Mnt A ; Mnt AM)	98
Figure III.30 : Les modèles XRD d'argile 4 naturelle et modifiée (Mnt G ; Mnt GM)	98
Figure III.31 : Analyse du spectre FTIR de HDTMA (a), RB5 (b), Argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4) par HDTMA ou/et RB5 (c,d)	100
Figure III.32 : Analyse TGA/DTG des (Argile 2 et 4) naturelles (a,c) et modifiées (b,d)	102

Figure III.33 : Dispersion de la taille des particules et pourcentage pondéral cumulé (courbes vertes) des argiles étudiées (Argile 2 et 4)	103
Figure III.34: Potentiel zêta des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4)	105
Figure III.35: Conductivité électrique des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4)	106
Figure III.36: Mobilité électrophorétique des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4)	107
Figure III.37: photo macroscopique de l'argile 3 (I G)	109
Figure III.38: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 3 (I G)	110
Figure III.39: Spectre EDX de l'argile 3	111
Figure III.40: Photo macroscopique de l'argile 1 (IA) et gisement d'argile rouge à Khenchela	112
Figure III.41: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 1 (I A)	113
Figure III.42: Spectre EDX de l'argile 1	113
Figure III.43: Les modèles XRD d'argile 3 naturelle et modifiée (I G ; I GM)	116
Figure III.44: Les modèles XRD d'argile 1 naturelle et modifiée (I A ; I AM)	116
Figure III.45: Analyse du spectre FTIR des (Argile 1 et 3) naturelles et modifiées par HDTMA ou/et RB5 (a,b), RB5 (c), HDTMA (d)	118
Figure III.46: Analyse TGA/DTG des argiles (Argile 1 et 3) naturelles (a,c) et modifiées (b,d)	120
Figure III.47: Dispersion de la taille des particules et pourcentage pondéral cumulé (courbes vertes) des argiles étudiées (Argile 1 et 3)	122
Figure III.48: Potentiel zêta des argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3)	Error!
Bookmark not defined.	
Figure III.49: Conductivité électrique des argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3)	125
Figure III.50: Mobilité électrophorétique des argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3)	126
Figure IV.51: (A) Procédé de lavage à l'eau de la Mnt ; (B) Organomodification par HDTMA/HCl ; (C) Schéma des essais d'adsorption du RB5 (mode batch)	130
Figure IV.52: Courbe d'étalonnage de RB5	132
Figure IV.53: pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) des différents matériaux (Argile 2 et 4)	133
Figure IV.54: Influence du pH initial sur l'efficacité d'adsorption du RB5 par les argiles (Argile 2 et 4) [$m/V = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $t = 60 \text{ min}$, $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$]	133
Figure IV.55: Adsorption du RB5 par des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4) [$m/V = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 2$]	135
Figure IV.56: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques PFO et PSO (Argile 2 et 4) [$m/V = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH = 2$]	135
Figure IV.57: Ajustement non linéaire des isothermes d'adsorption du RB5 (modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin) (Argile 2 et 4) [$m/V = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $pH = 2$, $C_0 = 25\text{-}300 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{Time} = 60 \text{ min}$]	139
Figure IV.58: Influence de la température (25–50 °C) sur l'adsorption du RB5 par des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4)	141
Figure IV.59: Mécanisme proposé d'adsorption du RB5 sur la montmorillonite (Mnt)	145
Figure IV.60: Spectres FTIR comparatifs de Mnt A (Argile 2): naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5	147

Figure IV.61: Spectres FTIR comparatifs de Mnt G (Argile 4) : naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5	Error!
Bookmark not defined.	
Figure IV.62: Schéma du protocole expérimental appliqué à l'étude de l'adsorption du RB5 par les argiles illitiques	152
Figure IV.63 : pH au point de charge nulle (pH_{pzc}) des différents matériaux (Argile 1 et 3)	154
Figure IV.64: Influence du pH initial sur l'efficacité d'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 1 et 3) [$m/V = 1g.L^{-1}$, Time= 60 min, $C_0 = 100 mg.L^{-1}$]	155
Figure IV.65: Adsorption du colorant RB5 par les argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3) [$m/V = 1g.L^{-1}$, $C_0 = 100 mg.L^{-1}$, pH= 2]	156
Figure IV.66: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques PFO et PSO (Argile 1 et 3) [$m/V = 1g.L^{-1}$, $C_0 = 100 mg.L^{-1}$, pH= 2]	157
Figure IV.67: Ajustement non linéaire des isothermes d'adsorption du RB5 (modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin) (Argile 1 et 3) [$m/V = 1g.L^{-1}$, pH= 2, $C_0 = 25-300 mg.L^{-1}$, Time= 60 min]	161
Figure IV.68: Représentation schématisée du mécanisme proposé d'adsorption du Réactive Black 5 (RB5) sur l'illite (I)	166
Figure IV.69: Spectres FTIR comparatifs de I A (Argile 1): naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5	168
Figure IV.70: Spectres FTIR comparatifs de I G (Argile 3): naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5	169

Liste des tableaux

Tableau I.1: Analyse comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique (Adamson et Bowden, 1978)	30
Tableau I.2: Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	31
Tableau I.3: Les modèles d'adsorption cinétique les plus répandus	35
Tableau I.4: Différents classes des argiles	42
Tableau I.5: Valeurs de SS et CEC des principales familles argileuses (Caillère et al., 1982)	44
Tableau I.6: Différence entre la smectite et l'illite	46
Tableau I.7: Différence entre argiles et organophile	51
Tableau I.8: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés selon une intensité croissante (Bizani, 2006 ; Chebli, 2011)	57
Tableau I.9: Classification chimique et tinctoriale des colorants	58
Tableau I.10: Propriétés physicochimiques de Réactive black 5	60
Tableau I.11: Résultats de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption des anions sur des argiles brutes et organiques	64
Tableau II.12: L'espacement basal et les pouvoirs réflecteur des principaux minéraux argileux	76
Tableau II.13: L'espacement basal et les pouvoirs réflecteur des principaux minéraux associés	76
Tableau II.1: Attribution des bandes de vibrations des spectres infrarouge des matériaux argileux	78
Tableau III.15: Compositions chimiques et signatures minéralogiques des argiles naturelles algériennes et allemandes (Argile 2 et 4) (%)	90
Tableau III.16: Teneurs élémentaires en pourcentage massif (EDX) et interprétation géochimique de l'argile 2	93
Tableau III.17: Résultats de l'analyse granulométrique (Argile 2 et 4)	103
Tableau III.18: Compositions chimiques des argiles naturelles algériennes et allemandes (Argile 1 et 3) (%)	109
Tableau III.19: Résultats de l'analyse granulométrique (Argile 1 et 3)	121
Tableau IV.20: Équations et paramètres relatifs aux modèles d'études cinétiques et isothermes	136
Tableau IV.21: Paramètres déterminés des modèles cinétiques non linéaires pour l'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 2 et 4)	137
Tableau IV.22: Paramètres d'isothermes pour l'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 2 et 4)	139
Tableau IV.23: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RB5 sur des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4)	142
Tableau IV.24: Comparaison des capacités d'adsorption du Reactive Black 5 (RB5) sur divers adsorbants (Argile 2 et 4)	143
Tableau IV.25: Évolution des spectres FTIR au cours des étapes successives de modification de l'argile	147
Tableau IV.26: Paramètres déterminés des modèles cinétiques non linéaires pour l'adsorption des ions du RB5 sur les argiles (Argile 1 et 3)	158
Tableau IV.27: Paramètres d'isothermes pour l'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 1 et 3)	162
Tableau IV.28: Comparaison des capacités d'adsorption du colorant RB5 par différents adsorbants (Argile 1 et 3)	164

Liste des abréviations

Argile 1 : Illite-smectite algérienne (I A)

Argile 2 : Smectite-illite algérienne (Mnt A)

Argile 3 : Illite-smectite allemande (I G)

Argile 4 : Smectite-illite allemande (Mnt G)

Mnt AM : Smectite-illite algérienne modifiée

Mnt GM : Smectite-illite allemande modifiée

I AM : Illite-smectite algérienne modifiée

I GM : Illite-smectite allemande modifiée

RB5 : Réactive black 5

HDTMA-Br : Bromure d'hexadécyltriméthylammonium

Résumé

Les effluents textiles contenant le colorant Réactive Black 5 (RB5) sont récalcitrants et fortement colorés. Cette étude compare une argile algérienne provenant de Khenchela, est notée Mnt A (Argile 2) et une argile allemande commerciale est notée Mnt G (Argile 4), ainsi que leurs analogues organo-modifiés obtenus par intercalation de HDTMA à $1 \times \text{CEC}$ (avec 10 mL d'HCl 1 N utilisés uniquement pour faciliter l'échange cationique, 3 h de traitement). Les matériaux ont été caractérisés par XRD, FTIR, XRF, TGA/DTG, potentiel zêta, pH_{PZC} , CEC, granulométrie laser, ainsi que mesures de mobilité et conductivité, afin d'établir les liens structure–propriété pertinents pour l'adsorption.

Les essais en batch pour RB5 ($C_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), à pH 2 et 25 °C, ont montré une élimination rapide en ≤ 60 min. Les données cinétiques suivent le modèle pseudo-second ordre (PSO), tandis que l'équilibre est mieux décrit par Langmuir (vs. Freundlich et Temkin), indiquant une chimisorption en monocouche. Dans ces conditions, l'argile 2 algérienne modifiée (Mnt AM) atteint $q_e = 113,4 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, surpassant l'argile 4 allemande modifiée (Mnt GM, $101,8 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$). Globalement, l'argile 2 algérienne surpasse l'argile 4 allemande avant et après modification par HDTMA.

L'analyse thermodynamique révèle une adsorption endothermique et spontanée, avec augmentation du désordre interfacial, pour les argiles naturelles, alors que les argiles modifiées au HDTMA présentent un comportement exothermique et une spontanéité plus faible, avec diminution du désordre. Ces résultats fournissent un référentiel comparatif dépendant de l'origine géologique et un éclairage mécanistique pour la décoloration économique de RB5 par des adsorbants à base d'argile.

Mots clés : Isotherme, Argile, Modification, Réactive black 5, Cinétique, Adsorption

Abstract

Textile effluents containing the dye Reactive Black 5 (RB5) are highly colored and recalcitrant to degradation. This study compares an Algerian Clay it is denoted as Mnt A (Clay 2) from Khenchela with a commercial German clay it is denoted as Mnt G (Clay 4), along with their organo-modified counterparts obtained by intercalation of HDTMA at $1\times$ CEC (using 10 mL of 1 N HCl solely to facilitate cation exchange, with 3 h of treatment). The materials were characterized by XRD, FTIR, XRF, TGA/DTG, zeta potential, pH_{PZC} , CEC, laser granulometry, as well as mobility and conductivity measurements, in order to establish relevant structure–property relationships for adsorption.

Batch experiments for RB5 ($C_0 = 100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), conducted at pH 2 and 25 °C, showed rapid removal within ≤ 60 min. Kinetic data followed the pseudo-second-order (PSO) model, while equilibrium was best described by the Langmuir isotherm (compared to Freundlich and Temkin), indicating monolayer chemisorption. Under these conditions, the modified Algerian clay (Mnt AM) reached $q_e = 113.4 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, outperforming the modified German clay (Mnt GM, $101.8 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Overall, the Algerian clay surpassed the German clay both before and after HDTMA modification.

Thermodynamic analysis revealed an endothermic and spontaneous adsorption process with increased interfacial disorder for the natural clays, whereas the HDTMA-modified clays exhibited exothermic behavior, lower spontaneity, and reduced disorder. These findings provide a comparative reference linked to geological origin and offer mechanistic insights for the cost-effective decolorization of RB5 using clay-based adsorbents.

Keywords: Isotherm, Clay, Modification, Reactive black 5, Kinetic, Adsorption

Introduction Générale

Introduction Générale

La protection de l'environnement aujourd'hui assure la survie de la planète demain.

La préservation des ressources en eau est devenue un enjeu planétaire majeur. Les effluents industriels et notamment les effluents textiles fortement colorés dégradent la qualité des milieux aquatiques, réduisent la transmission lumineuse et engendrent des effets écotoxicologiques. Parmi les colorants réactifs, le Réactive Black 5 (RB5) se distingue par sa stabilité et sa résistance aux traitements biologiques, ce qui exige des solutions efficaces, robustes et économiquement viables. Dans ce contexte, l'adsorption s'impose comme une voie privilégiée, et les argiles smectitiques, en particulier la montmorillonite (Mnt), constituent une plateforme d'adsorbants à bas coût dont les propriétés (CEC élevée, structure lamellaire expansible) peuvent être ingénierées via la modification organique (ex. HDTMA) afin d'accroître l'affinité envers les colorants anioniques comme le RB5.

Les enjeux liés à l'eau potable deviennent particulièrement aigus. À l'échelle mondiale, les sécheresses se multiplient tandis qu'une large fraction des ressources est contaminée par des substances inorganiques et organiques, réduisant fortement la disponibilité d'une eau de qualité. Parallèlement, malgré l'épuisement des nappes observé sur plusieurs continents, la demande en eau propre ne cesse de croître pour soutenir les populations, les activités industrielles et les écosystèmes ([Shannon et al., 2008](#) ; [Famiglietti, 2014](#)). Dans ce contexte, l'eau n'est plus perçue comme un bien gratuit : dans de nombreux pays, les ménages paient l'eau potable, et certains États appliquent des tarifs élevés ([Walsh et al., 2015](#)).

Les problématiques majeures peuvent se résumer ainsi : (1) déclin des eaux souterraines, (2) pollution des ressources en eaux de surface et souterraines (rivières, lacs, puits, étangs) et (3) pression croissante sur la demande en eau douce sous l'effet de l'urbanisation rapide et de la croissance démographique ([Feng et al., 2014](#)). Une voie durable consiste à recycler ou récupérer l'eau douce à partir d'eaux contaminées. Toutefois, des contaminants dangereux métaux, colorants, hydrocarbures, pharmaceutiques issus d'effluents urbains et industriels peuvent persister jusque dans

l'eau destinée à la consommation, avec des risques sanitaires et environnementaux avérés. D'où l'essor d'efforts visant à développer des procédés de purification plus performants ([Subramani et Jacangelo, 2015](#); [Cincinelli et al., 2015](#)). Idéalement, ces méthodes doivent être disponibles, robustes et à faible coût, afin d'être accessibles aux pays en développement.

La pollution désigne une altération défavorable du milieu naturel, issue totalement ou partiellement des activités humaines. Par ses effets directs ou indirects, elle perturbe la répartition des flux énergétiques, les niveaux de radiation, la composition physico-chimique des milieux et l'abondance des espèces vivantes. Ces perturbations affectent l'être humain directement ou via les ressources agricoles, l'eau et d'autres produits biologiques ; elles peuvent aussi dégrader les biens matériels, réduire les usages récréatifs des milieux et en altérer la qualité esthétique ([The Environmental Pollution Panel President's Science Advisory Committee, 1965](#)).

On distingue classiquement deux catégories de sources de pollution :

1. Les sources ponctuelles, aisément identifiables, telles que les usines, les stations de traitement des eaux usées, les fosses septiques et autres installations qui rejettent directement des effluents dans les milieux aquatiques.
2. Les sources diffuses, plus difficiles à localiser car non rattachées à un point unique, incluant les ruissellements chargés d'engrais, de produits chimiques, de déjections d'élevage, issus des champs, chantiers ou sites miniers.

Les décharges et centres d'enfouissement peuvent également devenir des sources diffuses lorsque des lixiviats s'infiltrant vers les nappes et cours d'eau.

Dans ce travail, nous nous focalisons sur une source ponctuelle : les effluents des usines de teinture textile.

La procédure d'adsorption sur solide répond à ces exigences : efficace, peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. Portée par des travaux croisés en sciences de l'environnement, chimie, biotechnologies et science des matériaux, elle stimule la mise au point de nouveaux adsorbants pour le traitement des eaux usées.

Bien que de nombreuses voies aient été explorées pour éliminer les polluants, beaucoup restent onéreuses et peu efficaces ; pour le RB5 en particulier, plusieurs procédés classiques d'épuration peuvent encore générer des sous-produits toxiques. À l'inverse, l'adsorption s'impose de plus en plus, grâce à sa rentabilité, sa simplicité de mise en œuvre et son efficacité pour l'élimination des polluants émergents.

L'adsorption est un procédé à la fois simple et très performant, dont la rentabilité pourrait être renforcée si l'adsorbant le plus courant, les argiles naturelles ou modifiées était remplacé par des matériaux alternatifs offrant une efficacité comparable pour un coût moindre.

On trouve diverses techniques de traitement telles que l'extraction par membrane (*Sengupta et al., 2007*), la coagulation-floculation (*Karthik et al., 2008*), l'électrolyse (*Lafont, 2008*), l'extraction par solvant (*Testard et al., 2007*), l'osmose inverse (*Thekkedath et al., 2007*) et l'adsorption (*Moura, 2001*). Dans cette optique, l'adsorption est l'une des méthodes les plus couramment employées pour la suppression des polluants, grâce à son efficacité remarquable dans le traitement des eaux contaminées.

Aujourd'hui, de nombreuses voies de potabilisation biologiques ou physico-chimiques sont disponibles, mais leur coût élevé et leurs contraintes d'exploitation en limitent l'intérêt dans les pays en développement. D'où la recherche de solutions éco-compatibles et peu coûteuses, au premier rang desquelles l'adsorption. Si plusieurs adsorbants ont déjà été proposés, leurs inconvénients (prix, impact environnemental, régénération) freinent leur usage à grande échelle ; en conséquence, les travaux récents se tournent vers des argiles (naturelles ou modifiées), abondantes, bon marché et efficaces pour la dépollution des eaux

L'argile est le matériau adsorbant le plus fréquemment employé, cependant son coût élevé et la nécessité de sa régénération représentent des contraintes notables. Cela a donc stimulé des recherches qui se tournent vers des méthodes de traitement utilisant des matériaux naturels plus économiques et largement disponibles. Effectivement, l'efficacité et la performance de cette méthode d'adsorption sont largement influencées par les caractéristiques du support utilisé comme adsorbant, telles que son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Notre recherche s'aligne sur cette question, en étudiant l'interaction entre les matériaux polluants physiques et la suggestion de mettre en valeur deux sortes d'argiles algérienne et allemande. La montmorillonite, provenant du gisement situé dans la région de Khenchela, à l'est de l'Algérie, est la première. La deuxième argile, d'origine allemande et commerciale, est de couleur grise et appartient au type montmorillonite.

Effectivement, en Algérie, les argiles sont une ressource considérablement abondante qui n'a pas encore été pleinement exploitée à sa juste valeur, surtout dans le contexte environnemental. Ces matériaux seront soumis à une modification structurale via un processus chimique pour optimiser leurs caractéristiques intrinsèques, afin de les rendre aptes à servir d'adsorbants pour l'élimination dans les milieux aqueux.

Ces deux argiles ont d'abord été utilisées dans leur état naturel, puis ont été soumises à une attaque chimique par un acide de forte intensité, le chlorhydrique (HCl), ainsi qu'à une attaque par le tensioactif hexadécyltriméthylammonium bromure (HDTMA). Nous avons aussi examiné l'association du traitement chimique de nos matériaux, avec l'objectif d'augmenter leur pouvoir d'adsorption et leur surface spécifique.

Dans ce contexte, la question générale qui se pose est : Est-il possible de préserver l'environnement grâce aux argiles ? Le but principal de ce projet est d'élaborer une méthode de traitement pour les déchets fortement chargés en réactive black 5 (RB5), en employant des argiles naturelles et modifiées afin de respecter les normes algériennes concernant le rejet de réactive black 5 (RB5).

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Dans le chapitre I, nous introduisons l'environnement dans lequel se déroule ce travail et nous fournissons une revue de la littérature. On rappelle les matériaux et méthodes traditionnellement employés pour la dépollution. Nous avons donc principalement concentré nos efforts sur la description de diverses recherches publiées dans le secteur du traitement des eaux.

Dans le II chapitre, nous présenterons les méthodes expérimentales et les techniques d'analyse que nous avons mises en pratique. De plus, nous détaillerons les protocoles de préparation des échantillons ainsi que la diversité de modèles mathématiques employés pour une analyse quantitative des résultats obtenus.

Au chapitre III, nous présentons la caractérisation chimique et physique de l'ensemble de nos matériaux. Ce chapitre intègre également des résultats originaux complémentaires et présente les résultats de la caractérisation complète des nouvelles argiles, un travail personnel non encore publié, et fournit une évaluation détaillée de leurs propriétés physico-chimiques.

Dans le chapitre IV, nous exposons les résultats relatifs à l'élimination du colorant Reactive Black 5 par différentes argiles, brutes et modifiées, en milieu aqueux. L'analyse des cinétiques d'adsorption, des isothermes ainsi que des paramètres thermodynamiques du processus est présentée. Les effets du pH de l'adsorbat, du temps de contact et de la concentration initiale de la solution sont également étudiés. Ce chapitre intègre également des résultats originaux complémentaires, issus d'un travail personnel non encore publié, portant sur l'étude de nouvelles argiles, incluant leur caractérisation complète et leur évaluation adsorbante, dans une approche comparative avec les matériaux précédemment étudiés. La modélisation des résultats est assurée par l'application de divers modèles numériques préétablis.

Enfin, cette thèse se conclut par une conclusion générale qui met en évidence les résultats fondamentaux et significatifs obtenus, et propose quelques perspectives de recherche.



Chapitre I Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Pour nous mettre au centre d'intérêt et nous situer dans les différentes problématiques à traiter, nous allons commencer par une synthèse bibliographique pour définir les mots clés de notre travail : pollution, argile, adsorption, interaction argile/polluants...etc.

I.2. Problématique

Les secteurs du textile et de la tannerie comptent parmi les plus gourmands en eau et génèrent, à l'issue de leurs procédés, des volumes d'eaux usées très élevés qui exercent une forte pression polluante sur les milieux récepteurs. Selon un rapport de la Fédération des industries du textile en 2000, la filière textile en Algérie consomme plus de 4 012 tonnes de colorants/an et 16356 tonnes/an de produits chimiques auxiliaires ([Bouafia, 2010](#)). Ces effluents rendent les milieux aquatiques inesthétiques et potentiellement dangereux et constituent une source avérée de contamination des eaux destinées à l'usage humain. Il s'impose donc de traiter les rejets textiles avant tout déversement dans l'environnement.

Dans ce travail, nous examinons l'aptitude adsorbante des argiles en vue de traiter les rejets de l'industrie textile. L'intégration de ces matériaux dans une filière de dépollution relève d'une approche de développement durable, en conjuguant bénéfices environnementaux et sociétaux, tout en préservant la viabilité économique. À ce titre, l'emploi d'argiles locales situées à proximité des sites industriels est privilégié afin de limiter les coûts de transport.

Les effluents textiles posent un enjeu majeur pour la santé publique et les milieux aquatiques du fait de leur forte charge en colorants. Leur faible biodégradabilité réduit l'efficacité des traitements biologiques et impose la mise en place d'étapes spécifiques de décoloration, aussi cruciales que l'élimination des polluants solubles incolores ([Gupta et al., 1991](#)). Parallèlement, le durcissement des cadres réglementaires fait de la réduction des colorants dans les rejets industriels une priorité opérationnelle ([Laing, 1991](#)).

Plusieurs interrogations guident ce travail :

- Des argiles de natures et de propriétés différentes peuvent-elles adsorber le même colorant avec une efficacité comparable ?
- Une argile naturelle (sans calcination, activation acide ni greffage organique) peut-elle rivaliser, pour un colorant anionique, avec une argile modifiée ?
- Quelles propriétés clés (pH_{PZC} /point de charge nulle, potentiel zêta, granulométrie, conductivité, mobilité électrophorétique, paramètres thermodynamiques, etc.) pilotent réellement l'adsorption ?
- Quelles conditions opératoires optimales (pH, temps de contact, température/thermodynamique, etc.) conviennent aux colorants réactifs anioniques (azo) utilisés en teinture en Algérie ?

Pour y répondre, nous avons étudié l'adsorption du Réactive Black 5 (RB5), colorant représentatif de la filière textile algérienne. La démarche expérimentale couvre : (a) une cinétique d'adsorption et (b) des isothermes d'équilibre, en faisant varier les paramètres déterminants pH de la solution, temps de contact, concentration initiale et masse d'argile. Les performances mesurées sur les argiles naturelles sont ensuite mises en regard des modèles et résultats obtenus avec des argiles modifiées, afin d'identifier les leviers structuraux et physico-chimiques qui gouvernent la décoloration.

I.3. La pollution des eaux (cas des colorants textiles)

La pollution est un changement défavorable du milieu naturel, à travers des effets directs ou indirects qui altèrent la répartition des flux d'énergie, les niveaux de radiation, la composition physico-chimique du milieu et l'abondance des espèces vivantes. Appliquée aux milieux aquatiques, elle se traduit par une dégradation de la qualité et de la nature de l'eau, rendant son usage risqué et perturbant l'écosystème, qu'il s'agisse des eaux superficielles ou souterraines. Dans ce cadre, les effluents issus des opérations de teinture et d'apprêts constituent un cas emblématique : conçus pour résister au lavage, à la lumière et aux agents oxydants, les colorants présentent souvent

une solubilité élevée et une grande stabilité chimique, ce qui complique leur élimination. La coloration résiduelle réduit la pénétration de la lumière, perturbe la photosynthèse et dégrade la qualité écologique et esthétique des milieux récepteurs, tandis que certains colorants ou leurs produits de transformation peuvent induire des effets écotoxicologiques.

Sur le plan chimique, les colorants textiles se classent couramment selon leur mode d'ionisation et leur affinité pour les fibres en colorants anioniques (réactifs, acides, directs), cationiques (basiques) et non ioniques (dispersés, etc.). Les colorants anioniques se distinguent par la présence de groupes sulfonate ($-\text{SO}_3^-$) qui assurent la solubilité et confèrent une charge négative en solution. Parmi eux, les colorants réactifs à l'exemple du Réactive Black 5 (RB5) sont largement utilisés pour les fibres cellulosiques comme le coton, leurs groupes réactifs permettant la formation de liaisons covalentes avec la matrice fibreuse. Cependant, une fraction hydrolysée non fixée persiste en fin de procédé et se retrouve dans les effluents, contribuant durablement à la charge chromatique.

Dans le milieu aquatique, ces colorants anioniques se dispersent aisément, présentent une forte absorbance molaire et une persistance élevée, ce qui peut réduire la transmission lumineuse et perturber les communautés biologiques. Si les filières de traitement classiques (biologiques, physico-chimiques, membranes, oxydations) peuvent atteindre de bonnes performances, elles demeurent souvent coûteuses ou génératrices de sous-produits, d'où la nécessité de stratégies de dépollution efficaces, robustes et économiquement viables, ciblant spécifiquement la décroissance colorimétrique et la réduction de la charge organique dans les effluents textiles.

I.4. Revue bibliographique sur l'adsorption

Avant d'examiner les travaux antérieurs, il est nécessaire de présenter et discuter les principes de l'adsorption, en particulier dans le traitement des eaux. Cette section expose les bases théoriques et opératoires de la méthode, ses principaux modèles et paramètres, ainsi que les supports couramment utilisés, afin de cadrer l'analyse bibliographique qui suit.

I.4.1. Positionnement de l'adsorption dans le traitement des eaux

La séparation par adsorption s'impose aujourd'hui parmi les procédés clés de séparation, largement déployée pour la purification des gaz et des liquides dans un large éventail d'applications des secteurs pétrolier, pétrochimique et chimique jusqu'aux usages environnementaux. Sa simplicité de mise en œuvre et sa rentabilité en font un procédé particulièrement adapté à l'élimination d'une grande variété de composés toxiques présents dans l'environnement. En traitement des eaux, l'adsorption a ainsi été mobilisée pour l'élimination des métaux lourds (*Ben Amor et Ismail, 2013 ; Mlayeh et Jellali, 2015*), des phosphures (*Haddad et al., 2014*), des fluorures (*Hamdi et al., 2007*), des colorants (*Guiza et al., 2004 ; Azzaz et al., 2016*), et d'autres espèces (*Singh et al., 2018*). La littérature fait état de nombreux travaux explorant une palette d'adsorbants pour la dépollution des eaux usées (Figure I.1).

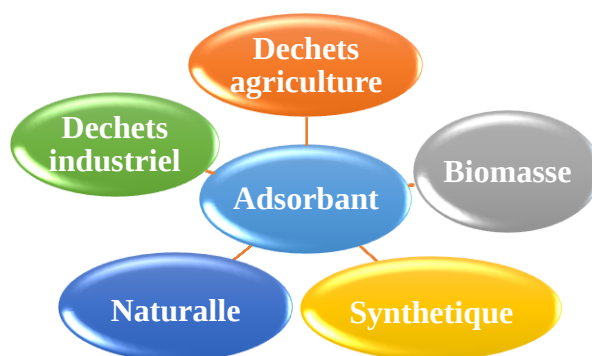


Figure I.1: Diverses types d'adsorbants.

I.4.2. Théorie de l'adsorption

I.4.2.1. Définition

L'adsorption se définit comme la fixation, à l'interface, de molécules issues d'un fluide (gaz ou liquide) l'adsorbat sur la surface d'un solide l'adsorbant (*Sun et Meunier, 2003*). Ce phénomène physico-chimique se traduit par une variation de concentration interfaciale entre deux phases (gaz/liquide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, gaz/solide) (*Robert, 1989*) et constitue un mode de transfert largement mobilisé pour extraire des composés de milieux fluides.

En traitement des eaux, les polluants moléculaires ou ioniques s'attachent à la surface de l'adsorbant via différents mécanismes d'interaction (*Boualla et Benziane, 2011*). D'un point de vue microscopique, les surfaces solides présentent une distribution de sites actifs d'énergies hétérogènes, capables d'interagir avec les solutés de la phase aqueuse adjacente (*Worch, 2012*).

I.4.2.2. Principe général de l'adsorption

Selon *Duong (1998)*, le cœur d'un procédé d'adsorption est un solide poreux, dont le réseau de pores offre la surface d'échange. La phase solide qui met cette surface à disposition est l'adsorbant, tandis que les espèces qui s'y fixent constituent l'adsorbate. Les principales notions et notations associées sont schématisées à la *Figure I.2*. Sur le plan physico-chimique, le phénomène se traduit par une évolution simultanée des concentrations : diminution de la concentration de l'adsorbate en solution et augmentation de la quantité retenue en surface, jusqu'à l'atteinte d'un état d'équilibre.

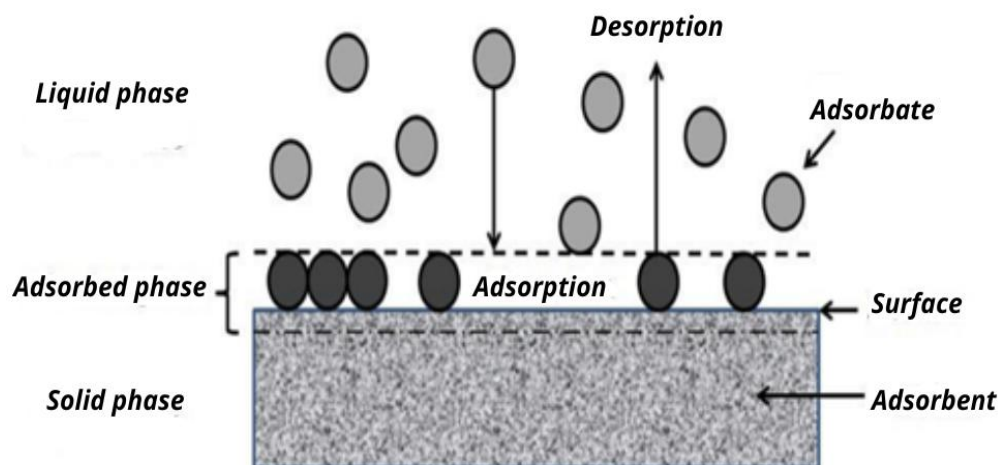


Figure I.2: Notions fondamentales de l'adsorption (*Worch, 2012*).

I.4.2.3. Caractéristiques de l'adsorption

Selon *Karge et Weitkamp (2008)*, l'adsorption d'un élément en solution dans l'eau est influencée par la présence d'un champ de force à la surface d'une particule solide. L'attachement de l'adsorbate implique des mécanismes et des énergies distinctes : des liaisons covalentes, des interactions électrostatiques et des forces de Van Der Waals (*Robert, 1989 ; Fiessinger, 1980*).

On distingue classiquement deux grandes catégories selon la nature des forces attractives : l'adsorption physique (physisorption), dominée par des interactions faibles et généralement réversible, et la sorption chimique (chimisorption), impliquant la formation de liaisons chimiques spécifiques, souvent plus énergétiques et parfois moins réversibles

I.4.2.4. L'adsorption physique (physisorption)

La physisorption, prédominante à basse température, est le résultat d'une attraction non sélective due aux forces de Van der Waals de faible puissance, avec des énergies d'adsorption qui restent généralement inférieures ou égales à $80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Lavrich *et al.*, 1998). Les espèces sélectionnées sont capables de se déplacer à la surface et de se disposer en couches uniques ou multiples. Le procédé est prompt, ne modifie pas la composition des molécules adsorbées et présente une réversibilité notable (Webb, 2019 ; Deng *et al.*, 2019).

I.4.2.5 L'adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption désigne l'ancrage de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant par des liaisons chimiques fortes (covalentes ou ioniques) (voir Figure I.3). Spécifique des sites et le plus souvent peu réversible, elle peut altérer l'espèce retenue et reste, en pratique, limitée à une monocouche, les molécules étant fermement arrimées aux sites actifs. Elle se manifeste de préférence à température élevée, avec des énergies d'adsorption pouvant atteindre $\approx 400 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Firdaus *et al.*, 2021 ; Adeleke *et al.*, 2019), et se distingue de la physisorption par une distance d'ancrage plus courte (Kwon *et al.*, 2011).

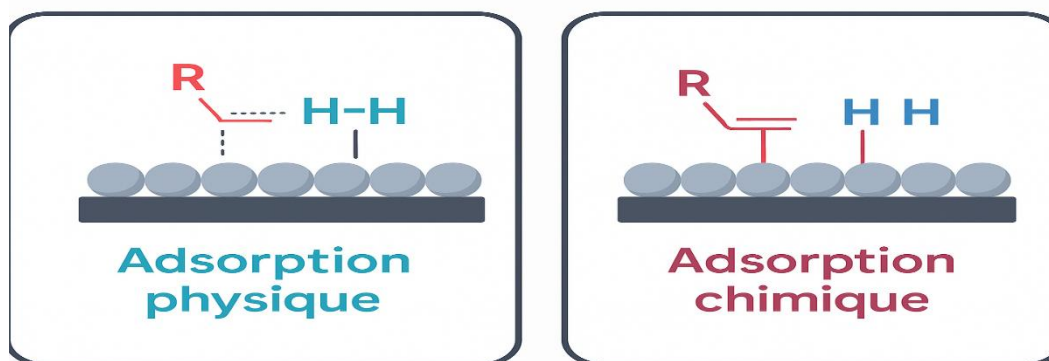


Figure I.3: Schéma illustratif des deux mécanismes d'adsorption : physique et chimique.

Plusieurs critères physico-chimiques et opérationnels permettent de différencier les deux modes d'adsorption ; ils sont synthétisés au [Tableau I.1](#).

Tableau I.1: Analyse comparative entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique ([Adamson et Bowden, 1978](#)).

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du Processus	Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat	Plus élevée que la température d'ébullition de l'adsorbat
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de L'individualité des molécules
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide , indépendante de la température	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieur à 10 kcal/ mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Energie mis en jeu	Faible	Elvée
Type de formation	Formation en multicouches et monocouches	Formation en monocouche

I.4.2.6. Description du mécanisme d'adsorption

Le processus d'adsorption se déroule en trois étapes successives, schématisées à la [Figure I.4](#). D'abord, une diffusion externe conduit le soluté à travers le film liquide jusqu'à la surface des particules. Ensuite, s'opère un transfert intragranulaire au sein de la structure poreuse, depuis la surface extérieure vers les sites actifs. Enfin, survient la réaction d'adsorption proprement dite : une fois fixée sur un site, la molécule est considérée comme immobile. Sur le plan cinétique, lorsque l'adsorbant est non poreux, la diffusion externe contrôle le taux global ; à l'inverse, pour un adsorbant poreux (le cas le plus fréquent), c'est le transfert de masse interne qui constitue l'étape limitante ([Tan et Hameed, 2017](#)).

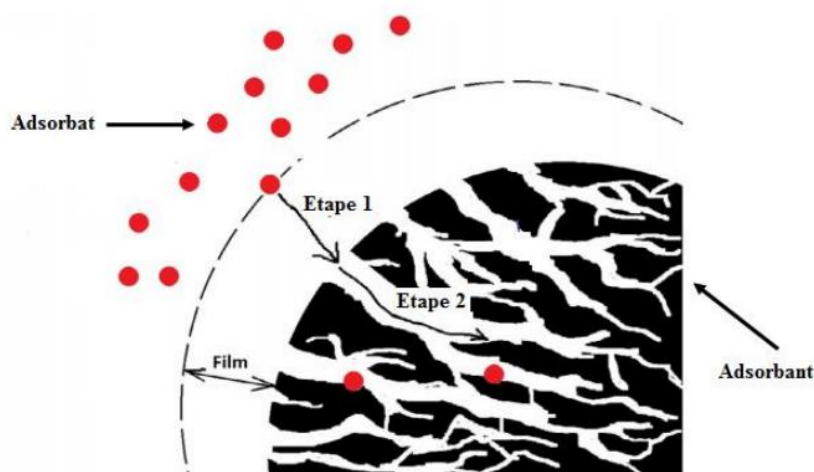


Figure I.4: Étapes successives de l'adsorption sur un adsorbant poreux (*Tan et Hameed, 2017*).

I.4.2.7. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Les paramètres clés gouvernant l'adsorption sont multiples ; les plus déterminants sont présentés au [Tableau I.2](#) (*Bentahar, 2017*).

Tableau I.2: Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption.

Paramètre	Effet
Nature de l'adsorbant	La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté
Nature de l'adsorbat	La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile.
pH	-pH < p _{Hpzc} : la charge est positive : adsorption des anions -pH > p _{Hpzc} : la charge est négative: adsorption des cations
Température	L'adsorption physique est exothermique L'adsorption chimique est endothermique.
Surface spécifique	L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique

I.5. Domaine d'application de l'adsorption

L'adsorption constitue une technique physico-chimique essentielle dans de nombreux domaines industriels et environnementaux, en raison de sa capacité à retenir diverses substances dissoutes ou en phase gazeuse sur la surface de matériaux poreux ou activés. Elle trouve ainsi un large éventail d'applications couvrant plusieurs secteurs d'activité.

Dans l'industrie textile, par exemple, l'adsorption est largement utilisée pour le traitement des eaux usées, notamment pour l'élimination des colorants et des pigments organiques persistants, contribuant ainsi à la réduction de l'impact environnemental et à la conformité avec les normes de rejet. Dans le traitement des gaz, elle permet la séparation et la purification des mélanges gazeux par l'élimination des composés indésirables tels que les oxydes d'azote, les composés soufrés ou encore les vapeurs odorantes.

De même, dans le raffinage et le traitement des huiles, l'adsorption sert à éliminer les impuretés, les substances colorantes et les composés oxydables, améliorant ainsi la qualité et la stabilité des produits finis. Dans le domaine de la catalyse, elle joue un rôle clé en favorisant la dispersion et la fixation des catalyseurs sur les supports solides, ce qui augmente la surface de contact et l'efficacité des réactions chimiques.

Par ailleurs, l'adsorption est utilisée pour le séchage, la purification, la déshumidification et la désodorisation de l'air, grâce à la capacité des matériaux adsorbants à piéger la vapeur d'eau et les molécules odorantes. Dans le raffinage des produits pétroliers, cette méthode est appliquée pour la purification et la décoloration des fractions pétrolières, contribuant à l'amélioration de leur qualité commerciale.

L'adsorption trouve également des applications notables dans la décoloration des liquides (par exemple les solutions sucrées, les huiles végétales ou les effluents industriels), ainsi que dans la récupération des solvants et des alcools lors des procédés de fermentation, permettant de réduire les pertes et de valoriser les sous-produits. Enfin, dans la chromatographie gazeuse, l'adsorption constitue le principe de base du fractionnement des composants d'un mélange, selon les différences de vitesses

d'adsorption sur un même matériau adsorbant, assurant ainsi une séparation analytique précise (*Daoud, 2007 ; Koller, 2004*).

En somme, l'adsorption se distingue comme une méthode polyvalente et performante, indispensable à de nombreux procédés de purification, de valorisation et de contrôle environnemental, d'où l'intérêt croissant de la recherche scientifique et industrielle pour le développement de nouveaux adsorbants plus efficaces et durables.

I.6. Différents types d'adsorbants

Tous les matériaux utilisés en tant qu'adsorbants ont, de manière distinctive, une structure microporeuse qui leur donne une surface spécifique importante par rapport au poids et justifie leur aptitude à retenir des molécules en phase liquide ou gazeuse. Ces substances peuvent provenir de sources organiques (issues de la biomasse animale ou végétale) ou inorganiques, et sont utilisées soit dans leur état brut, soit après un processus d'activation destiné à améliorer leur porosité, leur surface spécifique et, par extension, leur capacité d'adsorption. L'activation peut être de type physique (comme la pyrolyse ou la vapeur) ou chimique (par exemple, un traitement acide, alcalin ou par agent d'activation), en fonction du matériau initial et de l'utilisation prévue. L'argile, le charbon actif, le gel de silice, les zéolithes et divers oxydes métalliques sont quelques-uns des adsorbants fréquemment utilisés dans l'épuration des eaux et des rejets industriels. Chaque famille possède des propriétés physico-chimiques uniques qui définissent son champ d'application :

- **Argiles** : matériaux alumino-silicatés en feuillets (kaolinite, illite, smectite, etc.) reconnus pour leur coût faible, leur abondance et leurs capacités d'échange ionique et d'adsorption de molécules polaires. Leur performance peut être améliorée par modification chimique (échangée d'ions, intercalation, greffage de groupements fonctionnels) pour cibler des polluants spécifiques.
- **Charbon actif** : adsorbant d'origine organique obtenu par carbonisation et activation ; il se distingue par une très grande surface spécifique et une porosité hiérarchique (micro- et mésopores), ce qui le rend particulièrement efficace pour l'élimination d'un large spectre d'organiques (colorants, composés aromatiques, solvants).

- **Gel de silice** : matériau amorphe à porosité contrôlable, utilisé pour la déshydratation, la décoloration et comme phase stationnaire en chromatographie ; sa surface hydroxylée favorise l'adsorption de molécules polaires.
- **Zéolithes** : aluminosilicates cristallins à structure microporeuse régulière, caractérisées par une taille et une forme de pore bien définies et par une capacité d'échange cationique élevée ; elles sont particulièrement adaptées à la séparation moléculaire et à l'adsorption sélective en phase gazeuse ou aqueuse.
- **Oxydes métalliques** : (ex. oxydes d'aluminium, d'oxyde de fer, d'oxyde de titane) : ces matériaux présentent des sites actifs de surface (hydroxyles, sites acides ou basiques) favorables à l'adsorption chimique et à des interactions spécifiques (complexation, échange d'ions). Certains oxydes (TiO_2 , Fe_3O_4) combinent adsorption et propriétés photocatalytiques ou magnétiques, permettant des stratégies de traitement ou de récupération innovantes.

Le choix de l'adsorbant pour une application donnée dépend donc d'un ensemble de critères : nature du polluant (taille moléculaire, polarité, charge), conditions opératoires (pH, température, force ionique), contraintes économiques et possibilités de régénération. En outre, la modification superficielle des adsorbants (functionalisation, dépôt de nanoparticules, composites organique-inorganique) constitue une voie active de recherche visant à améliorer la sélectivité, la capacité et la réutilisabilité des matériaux.

I.7. Modélisation de l'adsorption

I.7.1. Capacité d'adsorption

Les données d'équilibre sont essentielles pour comprendre le processus d'adsorption. L'aptitude à l'adsorption mesure la capacité d'un matériau à retenir une certaine quantité de polluant dans des conditions spécifiques, et elle se quantifie en milligrammes de soluté par gramme d'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ([Singh et Bhateria, 2020](#)). On peut donc estimer la quantité adsorbée en se basant sur l'équation suivante :

$$Q_{\text{ad}} = \frac{(C_i - C_f)}{m} \times V \quad (1)$$

Avec :

Q_{ad} : quantité adsorbée à un temps déterminé en (mg. g⁻¹) ; C_i : la concentration initiale du soluté en (mg.l⁻¹) ; C_f : la concentration résiduelle du soluté après l'adsorption en (mg.l⁻¹) ; V : le volume du soluté en (l) ; m : la masse de l'adsorbant en (mg).

On peut, de manière équivalente, exprimer la performance en pourcentage d'élimination ($R\%$) des adsorbats, calculé selon la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

Où : R (%) représente la quantité de fixation de l'adsorbat. C_0 (mg.L⁻¹) représente la concentration initiale de l'adsorbat, tandis que C_e (mg.L⁻¹) est la concentration résiduelle de l'adsorbat à l'équilibre.

I.7.2. Modèles de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption décrit l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle fournit des indications sur les mécanismes d'adsorption et les modes de transfert du soluté, depuis la phase liquide vers la surface puis, le cas échéant, l'intérieur du solide. Ainsi que pour les équilibres, elle se modélise afin d'identifier l'étape limitante et d'estimer les paramètres cinétiques caractérisant le processus.

Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour décrire la dynamique d'adsorption, en particulier le pseudo-premier ordre (PFO) et le pseudo-second ordre (PSO) ([Wang et Guo, 2020](#)) ([Tableau I.3](#)).

Tableau I.3: Les modèles d'adsorption cinétique les plus répandus.

Modèle	Equation	Form linière
<i>Modèles de la cinétique d'adsorption</i>		
PFO	$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t)$	$Ln((q_e - q_t)) = Lnq_e - K_1t \quad (3)$
PSO	$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2q_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (4)$

Dans ces expressions, q_t et q_e désignent la quantité adsorbée, respectivement au temps t et à l'équilibre ; K_1 et K_2 sont les constantes de vitesse des modèles pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, exprimées en h^{-1} .

✓ Pseudo-premier ordre (PFO)

Introduit pour la première fois par *Lagergren* en 1898, ce modèle décrit la cinétique d'adsorption liquide–solide à partir de l'évolution de la capacité d'adsorption (*Qiu et al., 2009*). L'équation cinétique du pseudo-premier ordre voir équation (3) repose sur plusieurs hypothèses : l'adsorption s'effectue sur des sites localisés sans interaction entre espèces adsorbées ; la quantité maximale correspond à une monocouche saturée d'adsorbat à la surface de l'adsorbant ; enfin, la concentration de l'adsorbat dans le milieu est supposée constante (*Largitte et Pasquier, 2016*).

✓ Pseudo-second ordre (PSO)

Le modèle cinétique de pseudo-second ordre équation (4) postule que l'étape limitante est une chimisorption et qu'il décrit le comportement sur l'ensemble du domaine d'adsorption. Dans ce contexte, la cinétique du processus n'est plus gouvernée par la concentration du soluté dans la phase massive, mais par la capacité d'adsorption disponible à la surface de l'adsorbant. Son atout majeur, par rapport au PFO, est de permettre l'estimation directe de q_e à partir de l'ajustement du modèle ; il n'est donc, en théorie, pas nécessaire de déterminer q_e expérimentalement au préalable (*Ho et McKay, 1998*).

I.7.3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption se présentent, le plus souvent, sous forme d'équations mathématiques (non cinétiques). Elles s'obtiennent en traçant la quantité adsorbée C_s en fonction de la concentration d'adsorbat à l'équilibre C_e ; les modèles principaux sont illustrés à la Figure I.5. Le profil d'isotherme permet notamment :

- d'estimer le taux de recouvrement de la surface par l'adsorbat ;
- d'identifier le mode d'adsorption susceptible de se produire ;
- de sélectionner l'adsorbant le plus adapté à la rétention de l'adsorbat.

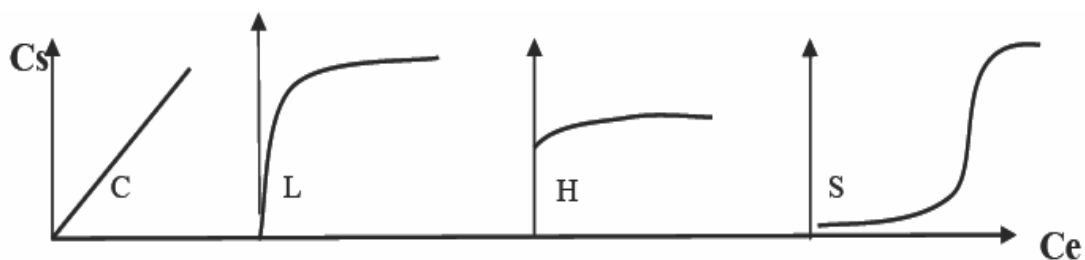


Figure I.5: Classification des courbes d'adsorption isotherme (Giles et al. 1960).

En pratique, la quantité d'adsorbat retenue est évaluée par bilan de matière entre la concentration initiale C_0 et la concentration à l'équilibre C_e . La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e s'écrit alors (Limousin, 2007) :

$$q_t = (C_0 - C_e) V/m \quad (5)$$

Où q_t quantité adsorbée en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_0 et C_e sont en $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$, V le volume de solution (L) et m la masse d'adsorbant (g).

I.7.4. Les modèles appliqués aux isothermes d'adsorption

1- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir postule une adsorption localisée sur une surface homogène : chaque site défini de l'adsorbant ne peut accueillir qu'une seule molécule, toutes les énergies d'adsorption étant identiques et indépendantes de l'occupation des sites voisins (pas d'interactions latérales entre espèces adsorbées). Il en résulte la formation d'une monocouche à saturation (Langmuir, 1918).

L'équation de Langmuir est la suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Dans l'isotherme de Langmuir, q_e désigne la capacité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), $q_{\max}$ la capacité maximale monomoléculaire ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), C_e la concentration résiduelle à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), et K_L la constante d'affinité d'équilibre ou de Langmuir ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$), correspondant au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich décrit l'adsorption sur une surface hétérogène composée de sites d'énergies variées, sans formation de monocouche unique. Il s'exprime par la loi empirique (*Freundlich, 1906*) :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (7)$$

Où q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) et C_e ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) gardent les mêmes significations que précédemment. Les paramètres K_F et $1/n$ (fonction de la température, du pH et de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant) caractérisent, respectivement, la capacité de l'adsorbant et l'intensité/hétérogénéité de l'adsorption. Une adsorption favorable est généralement indiquée par $n > 1$ (soit $0 < 1/n < 1$), traduisant une affinité accrue à faible concentration.

3- Modele de Temkin

L'isotherme de Temkin suppose que, du fait des interactions adsorbant–adsorbant, la chaleur d'adsorption décroît linéairement avec le taux de recouvrement d'une surface considérée énergétiquement homogène (*Temkin, 1940*). En phase liquide, l'ajustement s'effectue en traçant q_e en fonction de $\ln C_e$, selon :

$$q_e = B \ln(AC_e) \quad (8)$$

Où A (constante d'affinité de Temkin) et $B = RT/b$ (paramètre lié à l'énergie d'adsorption moyenne ; R constante des gaz, T température absolue, b constante énergétique) sont les paramètres du modèle.

I.8. Les Argiles

I.8.1. Utilisation des argiles dans le domaine de traitement des eaux

Il n'existe pas de définition unique et universelle du terme argile. Étymologiquement, le mot renverrait au grec *argos* « blanc ». Sur le plan minéralogique, il s'agit de silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, de taille $< 2 \mu\text{m}$ et microcristallins. À l'état naturel, une argile réunit des minéraux argileux (montmorillonite, illite, kaolinite, etc.) et des impuretés cristallines (quartz, cristobalite, dolomite, calcite, ...). Imbibées d'eau, elles deviennent plastiques et imperméables (*Holtzapffel, 1985*). Abondantes et aisément exploitables, les argiles se distinguent par leur plasticité, leurs grandes surfaces spécifiques et porosités, ainsi que par une capacité

d'échange cationique et de sorption élevées, d'où des usages multiples : outre la construction, elles interviennent dans le raffinage des huiles alimentaires, la médecine, la cosmétique, la fabrication des polymères et le traitement des eaux (Caillère *et al.*, 1982). Ces propriétés physico-chimiques confèrent aux argiles une forte valeur industrielle.

I.8.2. Structure cristalline des argiles

Les minéraux argileux, qui appartiennent à la sous-classe des phyllosilicates, sont des aluminosilicates hydratés de structure en couches et de taille inférieure à 2 μm (Gualtieri *et al.*, 2008 ; Murray, 2006). Leur architecture repose sur l'empilement de couches tétraédriques (T) centrées sur le Si et de couches octaédriques (O) centrées sur l'Al ; dans le feuillet T, chaque tétraèdre partage trois oxygènes sur quatre, donnant l'unité $\text{Si}_2\text{O}_5^{3-}$, et des substitutions isomorphes ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) peuvent générer une charge compensée par des cations additionnels (Mukherjee, 2013). Selon le mode d'empilement T/O, on distingue trois familles : le type 1:1 (T:O), épaisseur $\approx 0,7$ nm (groupe des kaolins) ; le type 2:1 (T:O:T), $\approx 1,0$ nm (p. ex. illite) ; et le type 2:2 (T:O:T:O), $\approx 1,4$ nm (chlorites) (Bergaya *et Lagaly*, 2006 ; Murray, 2006) organisations illustrées à la Figure I.6 et déterminantes pour la réactivité, les échanges ioniques et les propriétés texturales des argiles (Gualtieri *et al.*, 2008 ; Murray, 2006).

La Figure I.7 clarifie la terminologie structurale des argiles. Les plans désignent les arrangements d'atomes. Les couches sont des associations de deux plans d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches tétraédriques ou octaédriques. Les feuillets résultent de la combinaison de ces couches (p. ex. 1:1 ou 2:1). L'espace interfoliaire correspond au vide séparant deux feuillets de même nature, où résident les cations et molécules intercalées. Enfin, le cristal est l'édifice obtenu par l'empilement répété de ces feuillets.

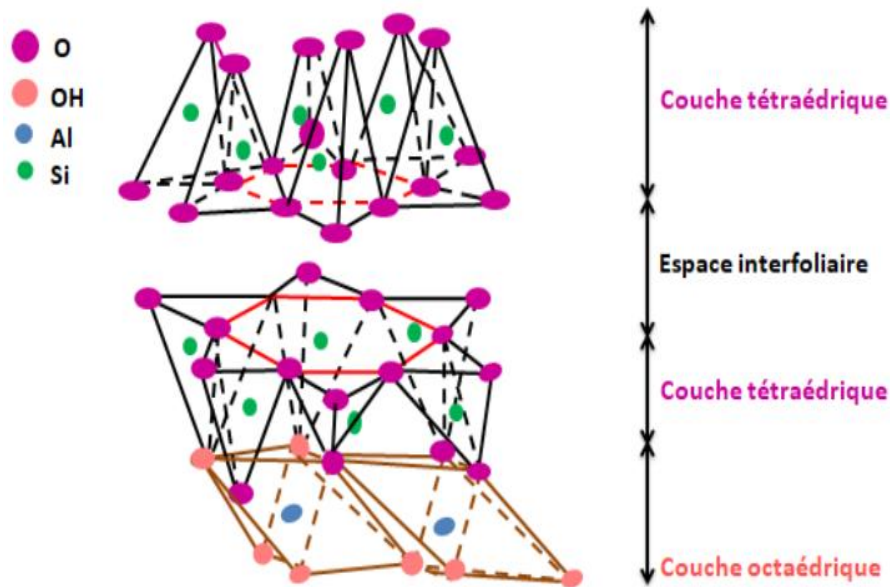


Figure I.6: Éléments constitutifs de la structure : tétraèdres et octaèdres (*Modifier par Grim, 1962*).

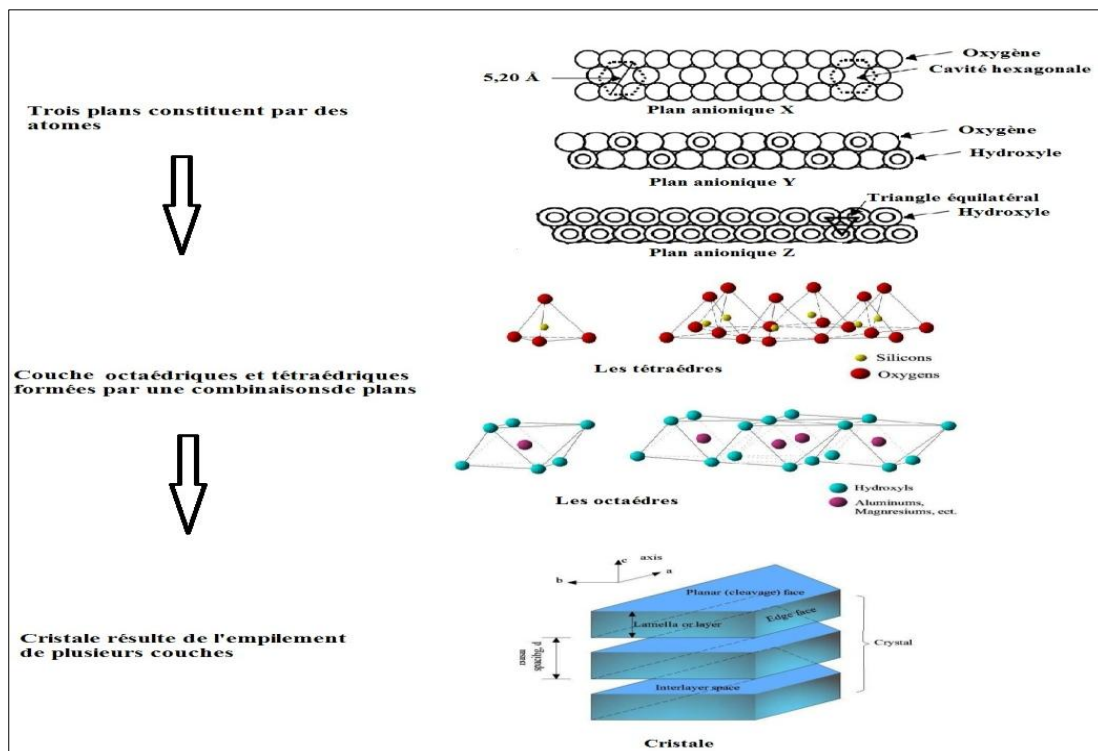
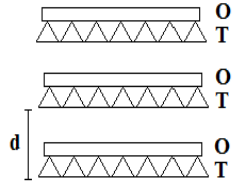
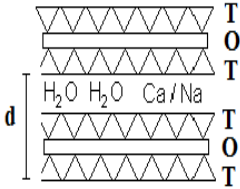
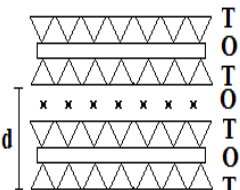
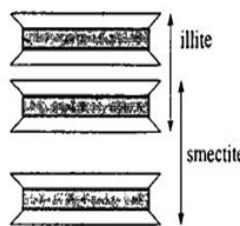
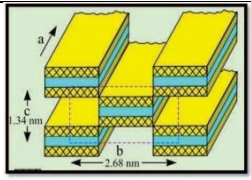


Figure I.7: Les niveaux d'organisation d'une argile (*Eslinger et Vand Peaver 1988 et White 1999*).

I.8.3. Classification des argiles

La classification des minéraux argileux varie selon les critères retenus par les auteurs. Les travaux de l'AIPEA (1966–1972), prolongés par ceux de *Pedro (1994)*, ont proposé un système fondé sur le nombre et la disposition des feuillets tétraédriques et octaédriques dans la structure de base (*Brown, 1982 ; Guggenheim et al., 1997*). Dans ce cadre, les argiles sont regroupées en trois familles 1:1, 2:1 et 2:1:1 chacune comprenant des sous-groupes dioctaédriques et trioctaédriques (*Tableau I.4*) (*Bergaya et Lagaly, 2006*).

Tableau I.4: Différents classes des argiles.

Classe	Caractéristique	Exemple
Argiles interstratifiées	type 1/1 (TO) -Constituées de feuillets comprenant une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres ; - Distance basale varie entre 0,71 et 0,73 nm -Peu de substitutions et ne créent pas de déficit de charge, CEC faible et non gonflante -Absence de cation interfoliaire et les molécules d'eau dans l'espace inter-feuillet.	Kaolinite 
	type 2/1 (TOT) -Constituées d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques ; -Distance basale varie entre 0,91et 1,5 nm selon le contenu de l'inter-feuillet ; - Substitutions isomorphe plus ou moins importantes.	Smectite 
	type 1/1 TOTO) -Constituées d'assemblages de type T-O-T entre lesquels sont placées des couches octaédriques ; -Distance basale est égale à 1,4nm.	Chlorite 
	-Se caractérisent par la superposition selon un empilement vertical de feuillets de différentes natures ; -Il existe trois types de combinaisons : le type régulier, le type irrégulier et le type avec ségrégation de paquets alternants.	Illite-Smectite 
Les argiles fibreuses	-Se distinguent des autres argiles par leur structure pseudo-feuillets : structure de base en ruban de type 2/1 ; -Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus ; -Large espace entre les chaines qui sont remplis d'eau, liée ou non, et de cations échangeables	 Sépiolite

I.8.4. Propriétés physico-chimiques des argiles

I.8.4.1. Capacité d'échange cationique (CEC)

Les charges des minéraux argileux proviennent souvent de substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin : dans le feuillet tétraédrique, des Si^{4+} peuvent être remplacés par des Al^{3+} ; dans le feuillet octaédrique, des Al^{3+} par $\text{Fe}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$, ou des Mg^{2+} par Li^{+} ce qui engendre un déficit de charge positive (*Tizaoui, 2013*). Ce déficit est compensé par des cations interfoliaires (le plus souvent Na^{+} et Ca^{2+}) électrostatiquement liés aux feuillets, cas typique des montmorillonites : celles compensées par Ca^{2+} sont dites calciques, celles compensées par Na^{+} sont sodiques (*Wakim, 2005*). Ces cations, faiblement retenus, peuvent s'échanger avec ceux de la solution, la quantité échangeable définissant la capacité d'échange cationique (CEC) ; pour les bentonites, la littérature rapporte des valeurs de 85 à 160 $\text{mEq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ (*Tizaoui, 2013 ; Choumane, 2015*). La série de préférence d'échange classiquement admise est : $\text{Li}^{+} < \text{Na}^{+} < \text{NH}_4^{+} < \text{K}^{+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$; ainsi, le Li^{+} s'échange le plus aisément, tandis que l' Al^{3+} est le plus difficile à remplacer (*Wakim, 2005*).

I.8.4.2. Surface spécifique

La surface spécifique d'une argile est déterminée par l'addition des surfaces externes (interfaces entre les particules) et des surfaces internes (espaces entre les feuillets), exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. En général, elle montre une corrélation positive avec la capacité de gonflement. Le [Tableau I.5](#) présente un récapitulatif des valeurs de surface spécifique et de CEC pour les principales familles d'argiles (*Wakim, 2005*).

Sur le plan métrologique, l'adsorption d'azote renseigne prioritairement la surface externe en raison de la faible pénétration du N_2 dans l'interfoliaire, tandis que des sondes liquides (p. ex. glycérol, bleu de méthylène) permettent d'estimer la surface totale, incluant les surfaces internes accessibles (*Caillère et al., 1982 ; Tizaoui, 2013*).

Tableau I.5: Valeurs de SS et CEC des principales familles argileuses (*Caillère et al., 1982*).

Argile	Surface interne (m ² .g ⁻¹)	Surface externe (m ² .g ⁻¹)	Surface totale (m ² .g ⁻¹)	C.E.C (méq/100g)
Kaolinite	0	10-30	10-30	5-15
Illite	20-55	80-120	100-175	10-40
Smectites	600-700	80	700-800	80-150
Vermiculite	700	40-70	760	100-150
Chlorite	-	100-175	100-175	10-40

I.8.4.3. Charge de surface

Les minéraux argileux portent deux types de charges :

1) Charge permanente, majoritairement négative et localisée sur les surfaces des feuillets, elle résulte des substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin (p. ex. $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$, $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}/\text{Fe}^{2+}$), générant un déficit de charge compensé par des cations interfoliaires.

2) Charge de bord (ou de surface variable), issue de l'hydrolyse des liaisons rompues Si-O et Al-OH aux arêtes des feuillets, elle est portée par les groupes silanols (Si-OH) et aluminols (Al-OH). Son signe dépend du pH : elle peut devenir positive ou négative selon l'état de protonation/déprotonation des sites réactionnels en bordure.

I.8.4.4. La capacité de gonflement et d'adsorption d'eau

La plupart des argiles retiennent de l'eau à des degrés variables, mais seules certaines familles incorporent des quantités appréciables d'eau dans l'espace interfoliaire. C'est le cas des smectites, des vermiculites et des minéraux interstratifiés, dont l'hydratation entre feuillets entraîne une variation de volume caractéristique du gonflement. Cette aptitude dépend aussi de la composition (association de minéraux argileux et de phases accessoires) et de la texture du matériau ; pour les argiles

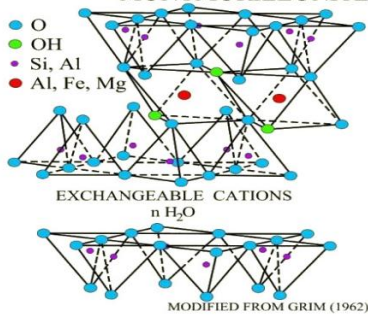
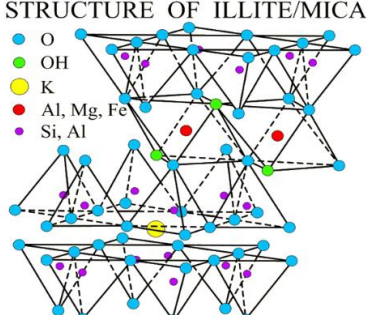
naturelles, elle reflète en outre le site d'échantillonnage, la genèse et le milieu de formation, conférant à chaque gisement une signature propre.

Sur le plan structural, les minéraux gonflants présentent une distance basale ~ 10 Å à l'état anhydre, qui passe à $\sim 12,5$ Å avec une couche d'eau autour du cation interfoliaire et à ~ 15 Å avec deux couches. Cette hydratation peut induire une augmentation de volume atteignant ≈ 95 %. À l'inverse, certaines argiles fibreuses peuvent adsorber de l'eau sans manifester de propriétés de gonflement.

I.8.4.5. Description de quelques minéraux argileux

Dans ce travail, l'attention est portée sur la smectite et l'illite. Le [Tableau I.6](#) propose une synthèse comparative de leurs caractéristiques essentielles et met en évidence les principales différences entre ces deux familles d'argiles.

Tableau I.6: Différence entre la smectite et l'illite.

	Smectite	Illite
Description	-Constituées des deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (2 :1)	
	-Charge négative élevée	-Charge négative très élevée
	-Capacité d'échange cationique élevée	-Capacité d'échange cationique faible
	-Espace interfoliaire hydraté	- Espace interfoliaire non hydraté
	-Argile gonflante	-Argile non gonflante
	-Divers cations compensateurs	- Cations compensateurs: potassium
	-Epaisseur du feuillet est égale à 14 Å	- Epaisseur de feuillet est égale à 10 Å
	-Formule chimique: $\text{Si}_4 \text{O}_{10} (\text{Al}_{2-x} \text{R}_{x2}^+) (\text{OH})_2 (\text{CE})_x n\text{H}_2\text{O}$	-Formule chimique: $\text{Si}_4^{4-} x\text{Al}_x\text{O}_{10}\text{Al}_2\text{OH}_2\text{K}_x$ avec $0,5 < x < 0,75$
La différence fondamentale entre la smectite et l'illite réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faibles voire pas échangeables		
Agencement	STRUCTURE OF MONTMORILLONITE  EXCHANGEABLE CATIONS $n \text{H}_2\text{O}$ MODIFIED FROM GRIM (1962)	STRUCTURE OF ILLITE/MICA  MODIFIED FROM GRIM (1962)

I.8.4.6. Description de l'adsorption de surface d'argile

En règle générale, les cristaux d'argile apparaissent en plaquettes et présentent deux types principaux de surfaces. L'adsorption ionique est traditionnellement liée à l'existence de sites réactifs distincts : d'un côté les sites basiques d'échange portant une charge (sur les surfaces planes), et de l'autre côté, les sites de bordure localisés aux arêtes des couches, où se forment des fonctions de surface actives (voir [Figure I.8](#)) ([Zhou et Gunter, 1992](#)).

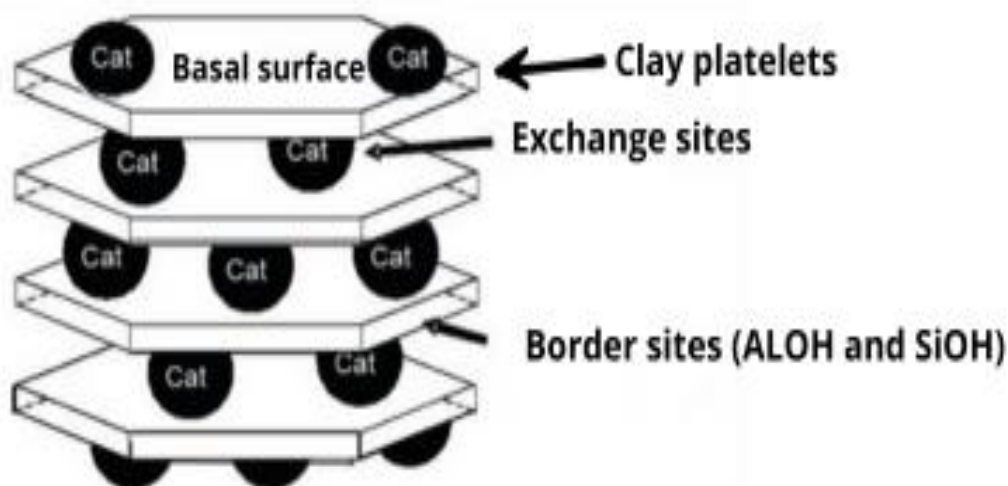


Figure I.2: Structure d'une plaquette d'argile montrant le site d'adsorption (Tertre 2004).

À température ambiante, la sorption sur les minéraux argileux est le résultat de deux processus qui peuvent fonctionner indépendamment ou simultanément :

1. Échange d'ions (non sélectif) : concurrence entre le cation analysé et ceux de l'électrolyte sur les lieux basiques d'échange ; il prédomine à un pH bas et pour des forces ioniques faibles ($I < 0,1 \text{ M}$) et est généralement suffisant pour expliquer la rétention des cations monovalents (par exemple, Cs^+).
2. Complexation de surface (sites de bord), fortement dépendante du pH ; pour les cations di- et trivalents, l'analyse fait généralement appel à l'échange et à la complexation.

Concernant l'effet de la température, les réactions d'adsorption peuvent être endothermiques ou exothermiques selon le cation : l'adsorption des di-/trivalents est généralement endothermique (elle augmente avec T), tandis que la rétention des monovalents diminue quand T s'élève, traduisant un comportement exothermique.

I.8.5. Les Montmorillonites

La montmorillonite, qui appartient au groupe des smectites, est l'une des argiles les plus examinées en tant qu'adsorbant (Bouziane, 2009). Elle est couramment disponible sur le marché, généralement sous forme d'argile verte, mais peut également être trouvée en teintes blanches, grises ou bleuâtres. Elle a été découverte près de Montmorillon, dans le département de la Vienne en France, en 1847 (Bougdah, 2007). D'un point de

vue chimique, sa composition se distingue par une grande concentration en silice et l'inclusion de plusieurs minéraux (potasse) et oxydes (fer, manganèse, magnésium, aluminium), sans oublier la soude (*Segad et al., 2010*). Sa pureté exceptionnelle lui donne des performances et des avantages qui surpassent ceux des autres argiles vertes, ce qui justifie sa large distribution commerciale (*Hernot, 2016*).

I.8.6. Les Bentonites naturelles

Les argiles existent en tant que minéraux finement fragmentés (dimension $< 2 \mu\text{m}$) (*Bouras, 2003*). Elles se composent de couches silicatées disposées en 1:1 (une couche tétraédrique collée à une couche octaédrique) ou en 2:1 (deux couches tétraédriques entourant une couche octaédrique) (voir *Figure I.9*). Les réseaux de tétraèdres et d'octaèdres coplanaires donnent respectivement naissance aux structures tétraédriques et octaédriques : le tétraèdre comprend un Si^{4+} central lié à quatre O^{2-} placés à ses sommets, tandis que l'octaèdre abrite un cation trivalent (comme Al^{3+} ou Fe^{3+}) entouré de six O^{2-} ou groupes OH^- (*Anirudhan et Ramachandran, 2015*).

D'un point de vue compositionnel, la bentonite se réfère à toute argile volcanique riche en montmorillonite (plus de 75% de montmorillonite), qui est un assemblage de minéraux argileux et d'impuretés : oxydes/hydroxydes de silicium (quartz, cristobalite), minéraux riches en fer (hématite Fe_2O_3 , magnétite Fe_3O_4), carbonates (calcite CaCO_3 , dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$), oxydes/hydroxydes d'aluminium (gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$) ainsi que des substances organiques. La smectite possède une structure élémentaire de type TOT : un niveau octaédrique (Al^{3+} ou Mg^{2+} entouré de six OH^-) est intercalé entre deux niveaux tétraédriques (Si^{4+} liés à quatre O^{2-}) (*Lockham et Rossi, 1999*).

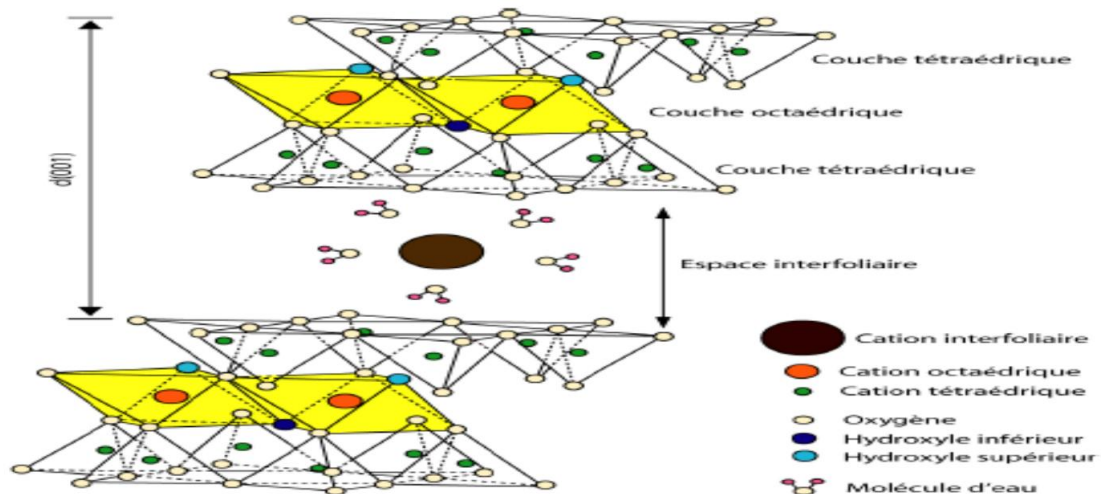


Figure I.9: Représentation Schématique de la structure d'une bentonite (Bouna, 2012).

I.8.7. Les Illites

Les argiles de type 2:1 (TOT), qui ont une architecture similaire aux smectites, se caractérisent par une charge plus importante déficitaire ($\approx 1,6$ charge par maille) entièrement compensée par des cations K^+ interfoliaires. Ces derniers s'adaptent aux dimensions des cavités tétraédriques à deux trigones et sont coincés entre deux couches, formant un Complexe de Sphère Interne (CSI) qui fixe l'arrangement. L'interaction avec K^+ anhydre est si intense que l'eau ne peut s'introduire entre les couches, ce qui rend K^+ inaltérable et non échangeable (Tessier, 1984). De manière générale, si un cation compensateur a un rayon similaire à celui des cavités de surface, l'excès de charge négative entraîne sa déshydratation et son insertion interfoliaire en CSI (Charlet et Schlegel, 1999).

L'illite, qui est caractéristique de cette catégorie, a une épaisseur de couche d'environ 10 Å et une structure élémentaire monoclinique avec les dimensions $a=0,519$ nm, $b=0,900$ nm, $c=0,201$ nm et un angle γ de $95,18^\circ$ (Brindley, 1980). Ses couches s'empilent en plaques denses, fermement unies, qui ne se dilatent pas dans l'eau ; une particule standard rassemble une dizaine de couches pour une épaisseur de quelques millièmes de micromètre.

I.9. Fonctionnalisation des minéraux argileux

L'activation des surfaces argileuses suscite actuellement un fort intérêt, car elle pave la voie pour le développement de nouveaux matériaux et d'applications diversifiées. Il existe diverses méthodes : échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, activation acide, calcination, etc. ([Sarkar et al., 2019](#)). Dans ce travail, nous retenons deux approches complémentaires : (a) l'échange d'ions à l'aide d'un tensioactif cationique et (b) l'activation par acide.

I.9.1. Échange d'ions et modification des argiles : argiles organophiles

Les argiles naturelles sont généralement constituées de combinaisons de plusieurs minéraux. Pour renforcer leur capacité d'adsorption, diverses modifications sont employées, l'une des plus fréquentes étant l'ajout de tensioactifs ([Zaghouane et Boutahala, 2011](#) ; [Belhouchat et al., 2017](#) ; [Derafa et al., 2018](#)). Les argiles, qui sont à l'origine hydrophiles, acquièrent une nature organophile lorsque des molécules amphiphiles se fixent dans l'interfoliaire : la tête cationique s'attache électrostatiquement aux sites négatifs du feuillet, tandis que les queues alkyles s'auto-assemblent par le biais d'interactions hydrophobes. Quand la charge de surface est équilibrée, l'adsorption additionnelle devient négligeable. La structure interlamellaire (mono/bicouche, pseudo-trimoléculaire, agencement paraffinique) dépend du rapport [tensioactif]/CEC, la longueur de la chaîne et le manque de charge. Ainsi, le greffage cationique transforme l'argile en organo-argile et amplifie la distance basale ; une simple réaction d'échange substitue les cations compensateurs (Na^+ , Li^+ , K^+ ...) par des cations organiques ([Zaghouane et Boutahala, 2011](#) ; [Bergaya et al., 2013](#)).

Il existe d'autres méthodes : l'imprégnation métallique via le pontage (pillaring) ou l'intercalation, qui réduit le gonflement tout en offrant une stabilité thermique et une porosité permanente ([Benamar et al., 2010](#) ; [Chauhan et al., 2020](#) ; [Najafi et al., 2021](#)). Le principe d'intercalation et de pontage des argiles est schématiquement illustré à la [Figure I.10](#). Pour finir, les activations chimiques permettent d'ajuster précisément la texture : l'activation alcaline transforme la bentonite calcique en bentonite sodique (augmentation du gonflement), alors que l'activation acide (HCl) dissout les carbonates et les bords des smectites, augmentant ainsi la porosité et menant à une bentonite-H avec une surface spécifique élevée ([Zaghouane-Boudiaf et al., 2014](#)).

Le [Tableau I.7](#) illustre les distinctions entre l'argile organophile et l'argile naturelle.

Tableau I.7: Différence entre argiles et organophile.

Argile brute	Organophile
Hydrophile	Hydrophobe
$d_{001}=12 \text{ \AA}$	$d_{001}>>>> 12 \text{ \AA}$
pH_{pzc} (Acide)	pH_{pzc} (Base)
Charge de surface (-)	Charge de surface (+)

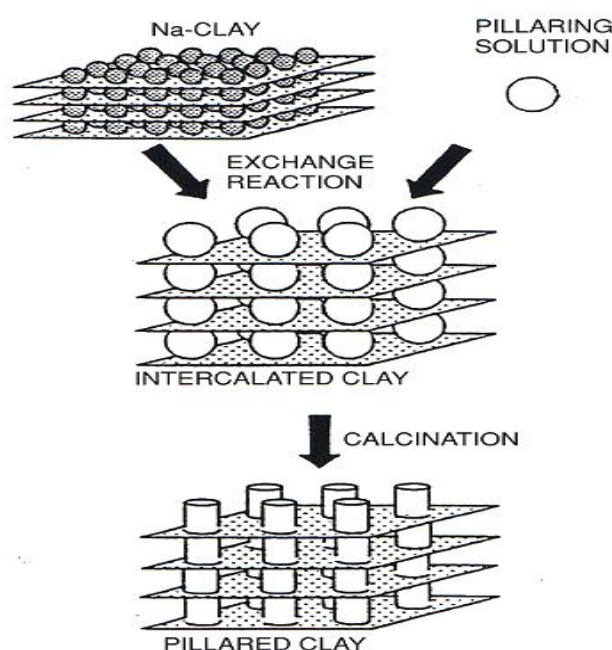


Figure I.10: Principe du pontage et de l'intercalation ([Cool and Vansant, 1998](#)).

I.9.2. Bentonites activées (Traitement de la bentonite : activation chimique)

Pour améliorer la capacité d'adsorption, on active souvent la bentonite avec des acides tels que H_2SO_4 ou HCl . Ce processus entraîne une dissolution périphérique des smectites, améliore la porosité et résulte en un matériau à haute capacité d'adsorption ([Bouziane, 2007](#)). Cependant, la composition de la montmorillonite varie selon les gisements, ce qui entraîne des modifications de la capacité d'échange cationique (CEC) par le biais de substitutions isomorphes ($\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ en sites octaédriques, $\text{Al}^{3+}/\text{Si}^{4+}$ en sites tétraédriques) ; ainsi, la charge négative produite est neutralisée par des cations interfoliaires comme le Na^+ ou le Ca^{2+} ([He et al., 2010](#)). Sous l'effet du H_2SO_4 , les ions

H⁺ peuvent substituer ces cations, entraînant un accroissement significatif de la surface spécifique ; simultanément, l'extraction partielle des ions Al³⁺ (et d'autres cations) vers les sites T et O déplete la couche octaédrique tout en maintenant la structure SiO₄, ce qui modifie à la fois la capacité d'échange cationique et les propriétés chimiques/minéralogiques du matériau solide (*Alemdaroglu et al., 2003 ; Ozcan et Ozcan, 2004 ; Bhattacharyya et Gupta, 2011 ; Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011*).

Selon des travaux expérimentaux menés par *Alemdaroglu et al. (2003)*, un traitement à l'acide sulfurique de 10–70 %, associé à une élévation de température de 200–1300 °C, augmente la surface spécifique (A), le volume poreux (V) et l'acidité de surface en fonction de la concentration en acide ; ils ont observé que l'adsorption maximale se produisait approximativement avec 40 % H₂SO₄ et à 500 °C. De manière générale, « l'activation » (par voie chimique ou physique) a pour objectif d'améliorer l'adsorption des colorants ou des impuretés (telles que les huiles, etc.) (*Christidis et al., 1997*), grâce à une augmentation de la réactivité due à l'accroissement de la surface (*Daglioglu et al., 2002*) ; dans un contexte acide, la dégradation partielle de la structure se manifeste par une augmentation significative de la surface spécifique (*Francisco et al., 2001*).

De façon générale, l'activation acide est perçue comme la technique la plus performante pour augmenter la capacité d'adsorption (*Hussin et al., 2011 ; España et al., 2019*). Ce processus se décompose en deux phases majeures : l'échange des cations par des protons, puis la libération partielle des ions métalliques provenant de la structure argileuse, ce qui cause le dénuement de la couche octaédrique comme démontré à la Figure I.11 (*Fernandes et al., 2007 ; Hussin et al., 2011 ; Madejová et al. 1998*) ont donné une description comparable, signalant que les cations interfoliaires sont substitués par des protons pendant que les cations octaédriques (Al³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) subissent une dissolution. Les produits obtenus affichent une forte concentration en SiO₂, une surface spécifique significative, et une prépondérance de micro et mésopores, traits distinctifs d'un matériau fortement actif en termes d'adsorption.

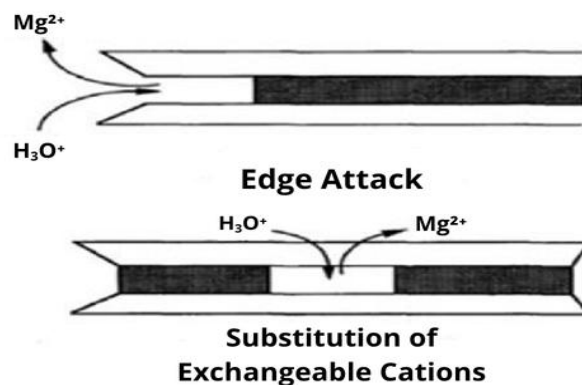


Figure I.11: Illustration du mécanisme d'activation acide des matériaux argileux (Hussin et al., 2011).

I.10. Domaines d'application des argiles

Traditionnellement appréciées par les artisans potiers, les argiles proposent une multitude d'applications industrielles en raison de leurs caractéristiques chimiques (absorption/adsorption, composition) et physiques (taille des particules) (Velde, 1992).

- **Domaine de la chimie :** catalyse et initiation de réactions (craquage d'huiles, alkylation des phénols, polymérisations). Les smectites, qui sont très adsorbantes, sont utilisées pour la filtration des vins et bières, la clarification de l'eau souillée et le dégraissage des laines. Les argiles, en tant que sources de silice et d'alumine, sont également intégrées dans la composition des matériaux de construction, réfractaires et isolants. Baron et al. (1971) indiquent que les smectites sodiques et attapulgites sont employées comme agents épaississants (dans l'eau douce ou salée, les solvants, les huiles, les glycols) ainsi qu'en tant que charges minérales dans la production de papier et de caoutchouc.
- **Pharmaceutique et domaine médical :** fondements des pansements gastro-intestinaux et des excipients à libération prolongée ; les smectites sont couramment utilisées en cosmétologie (savons, shampoings, pommades, dentifrices) (Hakkoum, 2010 ; Carretero, 2002).
- **Environnement :** implication dans le déplacement des polluants organiques et des composants métalliques dans les sols ; interactions avec les isotopes radioactifs (par exemple, la rétention du ^{137}Cs suite à une catastrophe nucléaire) ; utilisation dans les barrières étanches des sites d'enfouissement (Missana et al., 2004).

- Forages pétroliers : la bentonite, lorsqu'elle est combinée avec de l'eau, crée des boues de forage qui contrôlent les augmentations soudaines de fluides sous pression ([Thorez, 2003](#)).

En définitive, les bentonites se démarquent parmi les minéraux argileux par l'étendue et la qualité de leurs utilisations.

I.11. Facteurs influençant le processus d'adsorption

L'adsorption d'un colorant est influencée par plusieurs paramètres tels que la quantité d'adsorbant, la concentration initiale, le pH de la solution, la température, etc. Les conditions idéales diffèrent en fonction de l'adsorbant utilisé, mais leur perfectionnement est crucial tant pour une application à large échelle que pour une meilleure compréhension du mécanisme d'adsorption.

I.12. Effet de la dose d'adsorbant

La dose d'adsorbant est un paramètre déterminant qui influence fortement la capacité d'adsorption dans les conditions opératoires ([Yagub et al., 2014](#)). En général, augmenter la dose accroît le pourcentage d'élimination du colorant, car davantage de sites actifs deviennent disponibles à la surface de l'adsorbant ([Salleh et al., 2011](#)). À l'inverse, des doses élevées entraînent souvent une baisse de la capacité d'adsorption (mg/g) du fait de l'agrégation/agglomération des particules, qui réduit la surface accessible et allonge les trajets de diffusion, diminuant ainsi le nombre de sites effectivement utilisables ([Özacar et Şengil, 2005](#)). Par ailleurs, une dose plus importante raccourcit le temps pour atteindre l'équilibre ([Foo et Hameed, 2010a](#)). L'analyse de ce paramètre vise donc à identifier une dose optimale conciliant rendement d'abattement, capacité de rétention et coût économique du procédé ([Salleh et al., 2011](#)).

I.12.1. Influence de l'adsorbat

L'efficacité d'adsorption est fortement influencée par l'affinité solide-soluté. En général, les solides polaires ont une préférence pour retenir des espèces polaires, alors que les solides apolaires privilégient l'adsorption de composés apolaires. De plus, l'attraction semble s'intensifier avec l'augmentation de la masse moléculaire de

l'adsorbat. Ce comportement correspond à la loi de Traube ([Edeline, 1992](#)) et a été précisé par Freundlich, qui a démontré que dans une solution aqueuse, l'adsorption des composés organiques s'accroît considérablement avec l'allongement de la chaîne dans une série homologue ([Begane, 2000](#)).

I.12.2. pH de la solution

Le pH de la solution est l'un des leviers majeurs de la capacité d'adsorption en traitement des eaux usées, car il modifie à la fois l'état d'ionisation de la molécule adsorbée et les propriétés de surface de l'adsorbant ([Nandi et al., 2009](#)). En pratique, le pH initial peut accroître ou diminuer l'abattement des colorants selon l'évolution conjointe des charges de surface et de la chimie des colorants ([El Qada et al., 2008](#)). Le cas le plus courant est le suivant : en milieu acide, la surface se protonne et devient globalement positive, ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques par attraction électrostatique ; en milieu basique, la surface se déprotonne (sites $-O^-$), ce qui favorise l'adsorption des espèces cationiques ([Paper, 2006](#)).

I.12.3. Influence de la température

L'adsorption résulte d'un ensemble de phénomènes interfaciaux à l'interface solide-liquide. Selon le système, elle peut être exothermique, endothermique ou athermique, d'où une dépendance marquée à la température. En général, une élévation de T tend à favoriser la chimisorption, tandis qu'un abaissement de T privilégie plutôt la physisorption ([Errais, 2011](#)).

I.12.4. Concentration initiale

L'échelle initial de concentration du colorant est crucial puisqu'il influence les résistances de transfert de masse entre la phase liquide et la phase solide ([Hameed et al., 2007a](#)). Le taux d'élimination est fortement lié à la concentration initiale : à faible concentration, de nombreux sites actifs restent disponibles et le niveau de dépollution est élevé ; cependant, lorsque la concentration augmente, les sites d'adsorption se saturent, ce qui entraîne une diminution du taux d'abattement ([Eren et Acar, 2006](#) ; [Kannan et Sundaram, 2001](#)). Simultanément, l'augmentation de C_0 augmente la force motrice du transfert de masse, ce qui se manifeste généralement par une capacité

d'adsorption qe supérieure, même si le pourcentage tend à diminuer (*Salleh et al., 2011 ; Yagub et al., 2014*).

I.12.5. Temps de contact

Généralement, l'augmentation du temps de contact entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption et du taux d'élimination d'un colorant (*Al-Sarawy et al., 2005*). Au départ, l'adsorption se produit rapidement avec la disponibilité de nombreux sites actifs, puis elle ralentit jusqu'à atteindre un point où la vitesse d'adsorption correspond à celle de la désorption à une température spécifique : c'est ce qu'on appelle l'équilibre ; le temps associé est connu sous le nom de temps d'équilibre (*Hameed et al., 2007b ; Atun et al., 2003*). Ce plafonnement résulte à la fois de la diminution du nombre de sites disponibles et du passage à des résistances de transfert plus intenses, en particulier la propagation dans le film liquide (*Graham et al., 2001*).

Classiquement, l'adsorption d'un soluté par un adsorbant poreux s'articule en trois étapes : (1) franchissement de la couche limite et diffusion par film depuis le volume de solution jusqu'à la surface de la particule ; (2) diffusion intraparticulaire au sein des pores ; (3) fixation sur les sites actifs internes (*Faust et Aly, 1987b*). La quantité adsorbée à l'équilibre traduit ainsi la capacité maximale de l'adsorbant dans les conditions opératoires considérées (*Tan et al., 2008*).

I.13. Généralités sur les colorants

La contamination des eaux par les colorants constitue un enjeu mondial, dont l'ampleur varie selon le niveau de développement. Ces composés organiques forment aujourd'hui une famille étendue présente dans de nombreux usages quotidiens, en particulier dans les industries du textile (teinture, impression, finissage) et agroalimentaire. Les effluents issus de ces activités figurent parmi les eaux usées les plus difficiles à traiter, car ils renferment des teneurs élevées en colorants souvent peu biodégradables, ce qui limite l'efficacité des procédés biologiques et accentue l'impact environnemental.

Un colorant se définit comme une substance capable de teindre durablement un support. Sa molécule chromogène associe des groupes insaturés (chromophores, auxochromes) à des squelettes aromatiques conjugués (cycles benzéniques, anthracène,

pérylène, etc.), conférant la capacité de transformer la lumière blanche en lumière colorée dans le domaine visible ($\approx 380\text{--}750\text{ nm}$). Les chromophores les plus courants incluent $-\text{NO}_2$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{N}=\text{O}$, $-\text{C}=\text{S}$, $-\text{C}=\text{O}$ et $-\text{C}=\text{C}-$; plus leur aptitude donneuse d'électrons est grande, plus la teinte est intense. Les auxochromes (p. ex. $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ d'acidité variable ; $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ de basicité variable) accroissent l'intensité et peuvent moduler la nuance, tout en améliorant l'affinité du colorant pour le support (*Brown et Deviti, 1993*).

Les auxochromes amplifient l'absorption et, par conséquent, l'intensité de la couleur ; leur introduction peut même conférer une teinte à des composés initialement incolores. Par ailleurs, plus le chromophore est bon donneur d'électrons, plus la couleur obtenue est marquée (voir [Tableau I.8](#))

Tableau I.8: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés selon une intensité croissante (*Bizani, 2006 ; Chebli, 2011*).

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-\text{N}=\text{N}-$)	Amino ($-\text{NH}_2$)
Nitroso ($-\text{NO}$ ou $-\text{N}-\text{OH}$)	Méthylamino ($-\text{NHCH}_3$)
Carbonyl ($=\text{C}=\text{O}$)	Diméthylamino ($-\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl ($-\text{C}=\text{C}-$)	Hydroxyl ($-\text{HO}$)
Nitro ($-\text{NO}_2$ ou $=\text{NO}-\text{OH}$)	Alkoxyl ($-\text{OR}$)
Sulphure ($>\text{C}=\text{S}$)	Groupements donneurs d'électrons

I.13.1. Classification des colorants

Face à l'essor considérable du nombre et de la diversité des colorants, leur classification est devenue indispensable. On peut les regrouper selon l'origine (naturelle ou synthétique, animale ou végétale), le mode d'application (de cuve, directs, mordants) ou encore la famille chimique du chromophore ; un classement par couleur est également employé (*Ferreira et al., 2004*). Le système le plus pertinent demeure toutefois celui fondé sur la structure chimique et les procédés d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, plastiques, etc.), car il offre deux avantages majeurs : (1) une identification rapide des colorants comme membres d'un groupe aux propriétés caractéristiques ; (2) une compatibilité avec l'usage courant des chimistes et spécialistes des colorants synthétiques, qui décrivent aisément les composés par des appellations telles que jaune azoïque, rouge anthraquinone ou bleu phtalocyanine (*Gregory and Introduction, 1990*) ([Tableau I.9](#)).

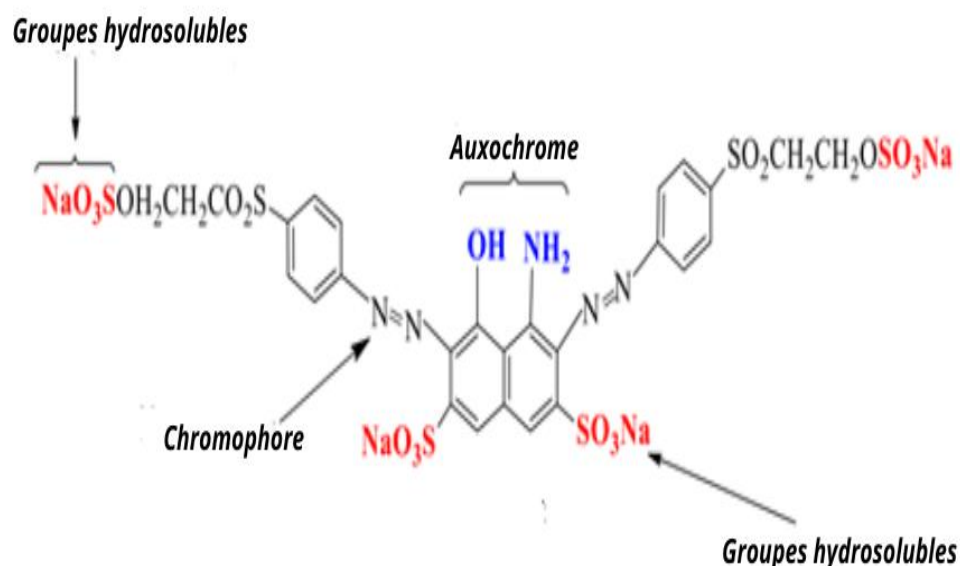
Tableau I.9: Classification chimique et tinctoriale des colorants.

Classification chimique	Classification tinctoriale
Colorants azoïques	Colorants acides ou anioniques
Colorants anthraquinoniques	Colorants basiques ou cationiques
Colorants de triphénylméthane	Colorants de cuve
Colorants indigoïdes	Colorants à complexe métallique
Colorants phtalocyanines	Colorants réactifs
Colorants au soufre	Colorants développés ou azoïques insolubles

En nous appuyant sur ces deux schémas de classification, nous limiterons la présente section aux colorants azoïques, puisque le composé étudié dans ce travail relève de cette famille. Une présentation détaillée du Réactive Black 5 (RB5) colorant modèle choisi pour l'évaluation expérimentale est proposée en fin de chapitre.

I.13.2. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont définis par la présence du chromophore $-N=N-$ (voir Figure I.12). On distingue des mono-azo, bis-azo et poly-azo en fonction du nombre de ces groupements dans la molécule. Cette famille de produits est particulièrement vaste : elle compte plus de 1000 articles sur le marché et représente approximativement la moitié de la production mondiale de colorants (INRS, 2004).

**Figure I.12:** Structure du colorant réactif azoïque.

Parmi la vaste palette de colorants disponibles, notre étude a retenu le Réactive Black 5 (RB5), un colorant azoïque de nature anionique (porteur de groupes sulfonate), choisi comme molécule-sonde afin d'évaluer rigoureusement les performances d'adsorption de nos matériaux.

I.13.3. Reactive Black 5 (RB5)

I.13.3.1. Définition

Le Réactive Black 5 (RB5) est un colorant azoïque de synthèse rattaché à la classe des réactifs de type vinylsulfone. Sa structure diazo comporte deux liaisons $-N=N-$ et plusieurs groupes sulfonate ($-SO_3^-$), à l'origine de son caractère anionique et de sa grande solubilité aqueuse (voir [Figure. I.13](#)). Très employé en teinture, il se distingue par une bonne stabilité chimique et une forte affinité pour les substrats cellulosiques (notamment le coton), l'unité vinylsulfone favorisant la réactivité covalente avec les fonctions hydroxyle des fibres.



Figure I.13: Structure chimique du colorant « Reactive Black 5 ».

I.13.3.2. Propriétés physicochimiques de Réactive Black 5

Les propriétés physicochimiques de Réactive black 5 sont illustrées dans le [Tableau I. 10](#).

Tableau I.10: Propriétés physicochimiques de Réactive black 5.

Propriétés	Caractéristique
Nom IUPAC	Tetrasodium (4-amino-5-hydroxy-3,6-bis[(4-sulfonatophenyl)azo]naphthalene-2,7-disulfonate)
Formule Brute	C ₂₆ H ₂₁ N ₅ Na ₄ O ₁₉ S ₆
Synonyme	C.I. Réactive Black 5
N° CAS	17095-24-8
Masse Molaire	991.8 g.mol ⁻¹
Apparence	Noir intense
Température de fusion	greater than 300°C
Spectre d'absorption maximal (λ_{max})	597 nm
Solubilité	25 °C : 250 g.L ⁻¹

I.13.4. Impacts environnementaux et toxicité des rejets colorés

a) Pollution engendrée par les colorants

De nombreux impacts environnementaux sont attribuables à l'industrie textile (*Muthu et Approach*). Dans les milieux aquatiques, le rejet d'effluents non traités est la principale source de pollution, représentant près de 80 % des émissions provenant de ce secteur (*Lellis et al., 2019*). Les colorants constituent les premiers indicateurs : des concentrations extrêmement faibles (parfois < 1 mg.L⁻¹) suffisent à altérer la transparence et l'aspect esthétique des plans d'eau (lacs, rivières, etc.), avec des effets délétères sur les écosystèmes aquatiques (*Pereira et Alves*).

b) Toxicité des colorants

Les industries textiles génèrent d'importants volumes d'effluents liquides (*Sharma et al., 2018*). Ces rejets sont chargés en colorants et auxiliaires chimiques, dont une part est peu biodégradable et parfois cancérigène, ce qui en fait un facteur de risque pour la santé humaine et une nuisance environnementale (*Khan et Malik, 2018*). Les colorants peuvent altérer les propriétés physico-chimiques des sols ; leur toxicité réduit les communautés microbiennes, compromettant ainsi la productivité (*Hassaan et Nemr, 2017*). Dans les milieux aquatiques, même de faibles teneurs dégradent la transparence et limitent la pénétration de la lumière, diminuant l'activité photosynthétique, induisant

un déficit en oxygène et perturbant les cycles du biote ([Hassaan et Nemr, 2017](#)). Par ailleurs, certains colorants tel le Réactive Black 5 (RB5) peuvent, lors de leur réduction, libérer des amines aromatiques cancérogènes et s'accumuler dans les écosystèmes aquatiques, constituant une menace sérieuse ([Berradi et al., 2019](#) ; [Mishra et al., 2022](#)).

La cancérogénicité des colorants azoïques, liée à la formation d'amines aromatiques dangereuses, est bien documentée. Représentant une part majeure des colorants textiles, certains d'entre eux ont été associés à des cancers de la vessie chez l'être humain, à des sarcomes spléniques, des hépatocarcinomes, ainsi qu'à des anomalies nucléaires chez l'animal de laboratoire et à des aberrations chromosomiques dans des cellules de mammifères ([Copaciu et al., 2013](#)).

I.14. Résultats de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5) sur des argiles brutes et modifiées

1) Argiles naturelles

- Bentonite sodique (Na-bentonite), en batch l'augmentation de la concentration initiale ($25 \rightarrow 175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) accroît la capacité q_e de ~ 13 à $\sim 38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; à pH 8, on obtient $q_e \approx 22,94 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (rendement 45,88 %), et à pH 10 $q_e \approx 26,91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (rendement 53 %). Temps d'équilibre $\approx 60 \text{ min}$. Des essais en bentonite naturelle montrent une adsorption rapide du RB5 : à 30°C et agitation modérée, l'équilibre est atteint en $\sim 60 \text{ min}$ avec q_e typiquement $13 \rightarrow 38 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ quand C_0 passe de $25 \rightarrow 175 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; la performance augmente à pH alcalin (≈ 10) (ex. $q_e \approx 26,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à pH 10 contre $22,9 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ à pH 8). Ces tendances (effet de C_0 , pH, vitesse d'agitation et taille de particules) ont été établies de façon systématique ([Amin et al. 2015](#)).
- Des supports à base de kaolin (par ex. "kaolin filter cake") ont aussi été étudiés pour RB5 : des travaux d'optimisation (méthodologie RSM) rapportent des capacités importantes (ex. ordre de $\sim 60 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ en conditions optimisées), confirmant l'intérêt de matrices kaoliniques peu coûteuses lorsqu'elles sont correctement préparées ([Belay et al., 2025](#)).
- Des composites bruts à base de montmorillonite intercalée dans une matrice biopolymère (chitosane/MMT) améliorent fortement l'adsorption du RB5 (système binaire/effluents réels) ([Li et al., 2018](#)).

- Halloysite (argile nanotubulaire), étude cinétique/isothermes montrant un bon ajustement de Langmuir avec une capacité maximale $\sim 24,9 \text{ mg. g}^{-1}$ pour RB5 ; processus spontané et endothermique ([Türk et al., 2025](#)).

2) Argiles modifiées (organophiles, composites, activées)

- Organobentonites (HDTMA-bentonite) en solutions monocomposant, $q_e(\text{RB5}) = 54,67 \text{ mg. g}^{-1}$ (1,0 CEC-HDTMA-B). En mélange ternaire de colorants, $q_e(\text{RB5}) = 25,0 \text{ mg. g}^{-1}$ (1,0 CEC), $t_{\text{eq}} \approx 1440 \text{ min}$. En solution « hexa-composant » (dyes + cations $\text{Pb}^{2+}/\text{Ni}^{2+}/\text{Cd}^{2+}$), $q_e(\text{RB5}) = 57,16 \text{ mg. g}^{-1}$. Les organobentonites (HDTMA-B) accroissent nettement l'affinité pour le RB5 anionique : en milieu multi-composants (mélanges de colorants et/ou métaux), elles conservent une efficacité élevée et montrent parfois des effets synergiques (ex. RB5 + Pb^{2+}). Les protocoles usuels fixent l'équilibre à 24 h avec pH non ajusté ($\sim 5,5$), et l'adsorption du RB5 reste élevée à pH acide ($\approx 90 \%$ à pH $\sim 2,2$), confirmant le rôle de la surface cationisée par le tensioactif ([Jović-Jovičić et al., 2013](#)).
- Des billes/composites associant montmorillonite modifiée par tensioactif (TTAB/HTAB/CTAB) à des matrices alginate/pectine/gelatine sont rapportés pour l'abattement du RB5 : ces formulations améliorent la manipulation et la régénération (fixation en lit fixe, récupération aisée) tout en maintenant des éliminations élevées, avec des conditions optimisées par RSM ([Pansuwan et Umpuch, 2025](#)).
- Les organobentonites (bentonite modifiée par HDTMA/CTAB) accroissent nettement l'affinité pour le RB5 anionique. Des études montrent une adsorption élevée même en mélanges multi-composants (RB5 $\pm$ métaux), avec parfois un effet synergique ; les protocoles rapportent un équilibre fixé à 24 h à pH non ajusté ($\sim 5,5$) ([Jović-Jovičić et al., 2013](#)).
- Organo-montmorillonite de type Cloisite® 15A, $> 99 \%$ d'élimination de RB5 en $\leq 35 \text{ min}$ (conditions typiques : dose $0,35 \text{ g/100 mL}$, pH $\approx 3-5$, $C_0 \approx 50 \text{ mg. L}^{-1}$; cinétique pseudo 2^{ème} ordre) ([Kalotra et al., 2021](#)).
- Les composites chitosane/montmorillonite/oxyde de graphène (CS/MT/GO) Capacité $q_e = 222,35 \text{ mg. g}^{-1}$ pour RB5 ; $99,1 \%$ d'élimination à pH 2 ($C_0 = 250 \text{ mg.L}^{-1}$) ([Meretoudi et al., 2025](#)).

- Composite magnétique Kaolin-Fe₃O₄, amélioration de la capacité jusqu'à ~92,84 mg. g⁻¹ (Langmuir) (*Belay et al., 2025*).
- Attapulgite/palygorskite cationisée (grafting polymère cationique), très forte affinité pour les colorants anioniques : $q_{\max}(\text{RB5}) \approx 237,4 \text{ mg.g}^{-1}$ (Langmuir) et possibilité de 100 % d'abattement en colonne (*Tian et al., 2018*).

Tableau I.11: Résultats de quelques travaux antérieurs sur l'adsorption des anions sur des argiles brutes et organiques.

Adsorbant	Adsorbat	Modification	Quantité adsorbée ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Concentration ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH	Temps (h)	References
		—	20,8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$				
Bentonite (brute)	Congo Red (CR)	Activation acide (AA)	61,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	1000	7.0	24	(Adeyemo et al., 2017)
		Activation acide + thermique (ATA)	74,5 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$				
Bentonite	Tartrazine	HDTMA-Br (organobentonite)	40,79 ± 0,71 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	30 (plage 30–50)	6.0	1.0	(Otavo-Loaiza et al., 2019)
Bentonite	Congo Red	Activation acide citrique (CAB)	384 (Langmuir, 303 K)	100–1200	≈6	2,0 (≈120 min)	(Zhang et al., 2019)
Kaolinite (brute)	Methyl Orange	—	1,247 (Langmuir)	10–50	2.5	0,25 (≈15 min)	(Fumba et al., 2014)
Bentonite	Acid Red 88	HDTMA (organobentonite)	91,7 (Langmuir)	10–100	3	1,5 (≈90 min)	(Khatibi et al., 2022)
Bentonite	Congo Red (CR)	CTAB	47.14	100	7	3.0	(Rostami et al., 2018)
		—	12.05				
Bentonite	Methyl Orange (MO)	Activée à l'acide (HCl, échantillon RF1)	67.4	50	6	2.0	(Fernandes et al., 2020)

Bentonite	Acid Red 88 (AR88)	HDTMA-Br	40.19	100	3	1.5	(Khatibi et al., 2022)
Bentonite	Tartrazine (azo, anionique)	ODTMA – 1 CEC-NaB ODTMA – 2 CEC-NaB ODTMA – 3 CEC-NaB ODTMA – 4 CEC-NaB	35.1 120.6 134.2 138.6	200	7,23 (pH naturel)	3,0 (180 min)	(Sahnoun et al., 2018)
Bentonite (B) Billes Alginate/Bentonite A–B 1/1 Billes Alginate/Bentonite A–B 1/2 Billes Alginate/Bentonite A–B 1/3	Congo Red	— Encapsulation alginate (1:1) Encapsulation alginate (1:2) Encapsulation alginate (1:3)	73,25 23,52 28,90 40,67	100	7.2	10	(Oussalah et al., 2019)
ANaBC18		Activation acide (ANaB) + C18 (ODTMA-Br)	201(Langmuir)				
NaBC18	Acid Blue 80 (AB80)	C18 (ODTMA-Br), sans activation acide	179(Langmuir)	10-800	6.0	4	(Gomri et al., 2016)
ANaBC16		Activation acide (ANaB) + C16 (HDTMA-Br)	170(Langmuir)				
NaBC16		C16 (HDTMA-Br), sans activation acide	126(Langmuir)				

Bentonite	Acid Red 88 (AR88)	HDTMA	4.975	10	3	1.5	<i>(Khatibi et al., 2022)</i>
			11.95	25			
			22.68	50			
			40.19	100			
Bentonite brute (RB)	Congo Red (CR)	—	12.05	100	7	3	<i>(Rostami et al., 2018)</i>
		Traitée thermiquement (TTB)	32.92	100			
		Modifiée CTAB (CTAB-B)	47.14	100			
		Modifiée CTAB (CTAB-B)	100.42	250			
		Bentonite traitée thermiquement (TTB)	58.18	250			
Bentonite naturelle	Reactive Black 5 (RB5)	—	22,94 mg·g ⁻¹ (45,88 %)	50	8	1	<i>(Amin et al., 2015)</i>
			26,91 mg·g ⁻¹ (53,00 %)	50	10		
			13,0 mg·g ⁻¹ (≈52 %)	25	10		
			38,0 mg·g ⁻¹ (≈22 %)	175	10		

Bentonite	Reactive Black 5 (RB5)	(0.5 CEC, HDTMA-B)	3,97 mg·g ⁻¹	50	(5.5±0.5)	24	<i>(Jović-Jovičić et al., 2014) (3-comp.)</i>
Bentonite	Reactive Black 5 (RB5)	(1,0 CEC, HDTMA-B)	25,00 mg·g ⁻¹	50	(5.5±0.5)	24	<i>(Jović-Jovičić et al., 2014) (mono)</i>
			54,67 mg·g ⁻¹	50		24	
Bentonite	Reactive Black 5 (RB5)	(1,0 CEC, HDTMA-B)	57,16 mg·g ⁻¹	50	(5.5±0.5)	24	<i>(Jović-Jovičić et al., 2014) (hexa-comp.)</i>
Kaolin filter cake	Reactive Black 5 (RB5)	Fe ₃ O ₄ (composite activé)	Élimination = 98,28 %	70	6	1	<i>(Belay et al., 2025) (Preprints)</i>
Kaolin filter cake	Reactive Black 5 (RB5)	(CKFC, activé thermiquement)	Élimination ≈ 95,8 %	120	6	1	<i>(Belay et al., 2024) (Research Square)</i>
Montmorillonite	Reactive Black 5 (RB5)	Composite chitosane/montmorillonite/oxyde de graphène (CS/MMT/GO)	222.35	800	2	5.0	<i>(Meretoudi et al., 2025)</i>

I.15. Conclusion du chapitre I

Ce chapitre a d'abord posé le cadre de la pollution des eaux, en identifiant ses sources industrielles et ses impacts environnementaux et sanitaires, ce qui justifie le recours à des procédés efficaces pour l'élimination des polluants colorés. Il a ensuite rappelé les bases de l'adsorption, de la physisorption à la chimisorption, en précisant les facteurs gouvernant le phénomène et les principaux modèles d'isothermes en phase liquide. Les différents types d'adsorbants ont été passés en revue avec un accent sur les argiles pour leur disponibilité, leur faible coût et leurs possibilités de modification de surface. Une attention particulière a été portée à la montmorillonite, en décrivant sa structure cristallographique et les mécanismes d'intercalation permettant d'ajuster ses propriétés d'adsorption.

Enfin, les colorants azoïques ont été introduits, avec un focus sur le Réactive Black 5 (RB5) : la présentation de sa structure et de ses propriétés physico-chimiques fournit le cadre nécessaire pour interpréter son comportement dans les systèmes d'adsorption étudiés et motive le choix de la montmorillonite, naturelle ou modifiée, comme matériau adsorbant pour la suite du travail expérimental.

Chapitre II

Méthodes et techniques d'analyse

II.1. Introduction

L'argile occupe une place essentielle dans divers secteurs, comme la production de médicaments et le nettoyage des eaux contaminées, grâce à sa capacité d'adsorption des composés organiques nocifs (*Dali et al., 2006*). La bentonite est généralement composée de montmorillonite, un minéral qui appartient au groupe des smectites. Elle est employée sous sa forme brute ou transformée dans un large éventail de secteurs d'activité (*Bastos Andrade et al., 2015*).

Ce chapitre vise à exposer les diverses techniques d'analyse mises en œuvre, ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés dans l'étude de l'adsorption pour le traitement des résultats.

II.2. Méthodes des caractérisations des matériaux

Ce chapitre présente plusieurs méthodes qui ont été employées dans le cadre de cette étude, pour caractériser les matières premières d'une part et pour les adsorbants préparés d'autre part.

II.2.1. Composition chimique

L'analyse élémentaire est une technique d'analyse simplifiée visant à identifier la composition chimique d'un matériau en termes de proportions de certains éléments majeurs tels que (Si, Al, Mg, Ca, Fe, Na, K). Les divers échantillons d'argile sont analysés au laboratoire de l'Université de Batna à l'aide d'un spectromètre ZETIUM (modèle de la société PANalytical).

L'outil privilégié en sciences environnementales est la spectrométrie d'absorption atomique. Le principe fondamental de la spectrométrie d'absorption atomique repose sur l'idée que chaque élément à son état de base absorbe la lumière qu'il pourrait émettre lorsqu'il est stimulé. En général, ce sont uniquement les électrons périphériques de l'atome qui sont concernés. Selon la loi de Beer-Lambert, l'intensité d'absorption est directement liée au nombre de particules qui absorbent la lumière. Cette loi stipule que l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption (a) spécifique pour la distance optique (l) et à la concentration (c).

Loi de Beer-Lambert :

$$A = a l c \quad (9)$$

Avec :

A : l'absorbance mesurée à travers le dispositif d'atomisation ; a : le coefficient d'absorption spécifique ; l : la longueur du chemin optique absorbant ; c : la concentration en atome de l'élément analysé.

II.2.2. Analyse granulométrique par diffraction laser

L'objectif de l'analyse granulométrique est d'établir la dimension (la taille) et la fréquence statistique des particules présentes dans nos échantillons. L'analyse a été effectuée sur les argiles brutes et modifiées à l'aide d'un granulomètre laser Microtrac S3500 au sein du laboratoire des matériaux composites et des minéraux argileux (LMCMA) situé à Borj Cedria.

Le principe de la méthode de la Granulométrie Laser se base sur le mécanisme de diffraction et de diffusion d'un laser pour déterminer les pourcentages des diamètres des particules associées à chaque fraction granulométrique. Le rayonnement laser bombarde le grain puis se réfracte, et ce phénomène sera détecté par un capteur (détecteur) (Figure II.14).

Le protocole expérimental débute par l'imbibition de l'argile, suivi d'un tamisage à l'aide d'un tamis de 63 μm , afin d'obtenir une fraction granulométrique fine et homogène. L'échantillon est ensuite soumis à un traitement au peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) dans le but d'éliminer la matière organique susceptible d'interférer avec les analyses ultérieures. La suspension obtenue (argile-eau) est par la suite placée dans un bain à ultrasons afin d'assurer une dispersion optimale des particules et de limiter les phénomènes d'agréation. Avant toute mesure, le circuit de l'appareil, en particulier la cellule de mesure, est soigneusement nettoyé afin d'éliminer tout résidu de particules provenant d'analyses précédentes. Enfin, la suspension est mise en circulation dans le circuit de l'appareil, et l'analyse est réalisée par diffraction.

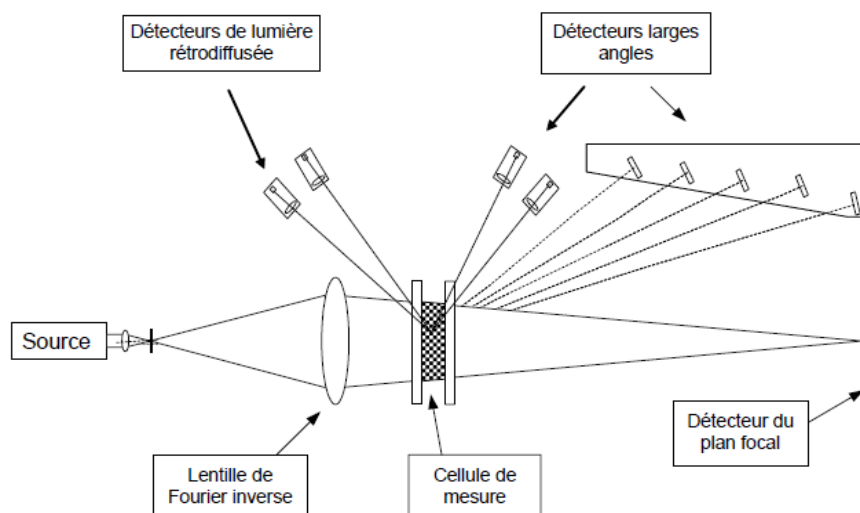


Figure II.14: Schéma simplifié de l'unité optique d'un granulomètre laser, modifiées d'après ([Chalumeau, 2002](#)).

II.2.3. Analyse thermique

L'analyse thermique regroupe un ensemble de techniques qui suivent l'évolution de propriétés d'un matériau en fonction du temps et/ou de la température. Elle permet d'apprécier la stabilité thermique, la succession des transformations physico-chimiques et les mécanismes associés.

II.2.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) mesure la variation de masse d'un échantillon lors d'un programme de chauffage. Elle est mise à profit pour évaluer la stabilité thermique, la cinétique de transformations (décompositions, oxydations, pertes volatiles), les températures de dégradation et, plus généralement, la volatilité des constituants.

II.2.5. Analyse thermo-différentielle (ATD) / DSC

L'analyse thermo-différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre l'échantillon et une référence inerte soumise aux mêmes conditions (technique complémentaire de l'ATG ; voir [Figure II.15](#)). Dans ce travail, des analyses simultanées DSC–TGA ont été réalisées à l'aide d'un SDT Q600 V20.9 Build 20 (TA Instruments), sous azote, de 25 à 1000 °C, à un taux de 10 °C·min⁻¹. Environ 100 mg de poudre ont été placés dans un creuset en platine pour chaque mesure.

Ce protocole permet d'enregistrer, simultanément, les pertes/prises de masse (ATG) et les effets thermiques (endothermiques/exothermiques, DSC/ATD), afin d'identifier avec précision les phénomènes majeurs : déshydratation, déshydroxylation et transitions de phase. Les résultats obtenus apportent des informations essentielles sur la stabilité thermique et le comportement structural des argiles étudiées.

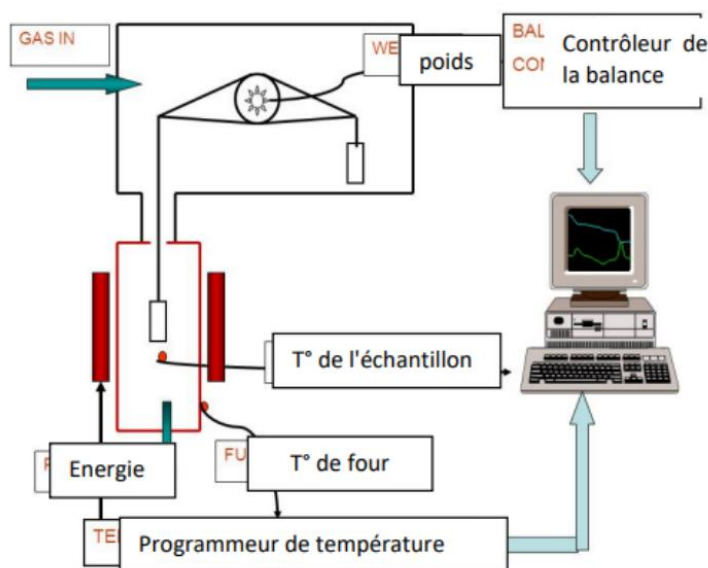


Figure II.15: Présentation schématique d'un dispositif d'analyse thermique ATD/ATG (Frédéric, 2021).

II.3. Diffraction (diffractométrie) des rayons X (DRX)

La diffractométrie des rayons X (DRX) est un outil de base, universellement employé par les minéralogistes, et s'avère particulièrement adaptée à la caractérisation minéralogique des matériaux argileux (Brindley et Brown, 1980). Le principe consiste à irradier un solide cristallin par un faisceau monochromatique de rayons X et à enregistrer, lors d'un balayage angulaire, l'intensité des faisceaux diffractés par les familles de plans cristallins d'indices de Miller (hkl). La condition de diffraction est décrite par la loi de Bragg (Figure II.16)

$$2d_{hkl} * \sin\theta = n * \lambda \quad (10)$$

Où d_{hkl} est l'espacement interréticulaire, λ la longueur d'onde du rayonnement incident, n l'ordre de diffraction et θ l'angle de Bragg. Chaque pic observé au diffractogramme (positionné à 2θ) correspond à une réflexion sur une famille de plans donnée ; sa position permet de calculer d_{hkl} via la loi de Bragg, tandis que son intensité relative renseigne sur l'abondance, l'ordre cristallin et d'éventuelles orientations préférentielles des phases. La comparaison du diffractogramme avec des fichiers de référence conduit ensuite à l'indexation des pics et à l'identification des phases constitutives, étape essentielle lorsqu'il s'agit d'argiles.

L'analyse de la composition minéralogique des argiles examinées (brutes, purifiées et modifiées) a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) au sein du laboratoire des matériaux composites et des minéraux argileux (LMCMA) situé à Borj Cedria. Cette étude a été réalisée grâce à la diffractométrie utilisant une anode de cuivre d'un diffractomètre analytique PAN fonctionnant avec un rayonnement Cu Ka à 40 kV et 40 mA.

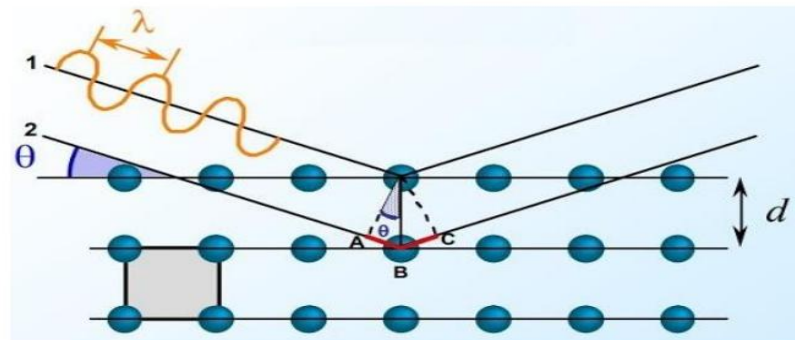


Figure II.16: Principe de la diffraction et illustration de la Loi de Bragg (*Eslinger et Vand, 1988*).

Le logiciel « High Score Plus » a été utilisé pour traiter les diffractogrammes, ce qui permet de réaliser des analyses qualitatives (identification des phases) et semi-quantitatives (estimation relative des proportions). La littérature de référence (*Blanc, 2002 ; Thiry et al., 2013*) décrit en détail le processus de la DRX ainsi que la préparation des agrégats orientés suite à l'extraction de la fraction $< 2 \mu\text{m}$. D'une part, les Tableaux 12 et 13 présentent les espacements basaux des principaux minéraux argileux et des phases qui leur sont associées, d'autre part, ils montrent leurs capacités de réflexion. Ces ensembles de données constituent le fondement pour l'établissement des liens minéralogiques des échantillons analysés.

Dans ce travail, nous avons utilisé le diffractomètre Bruker D8 Advance (Figure II.17), avec un rayonnement Cu-K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) à 40 kV et 40 mA. Les mesures ont été réalisées avec un temps d'analyse total de 20 minutes. Le balayage a été effectué sur une plage 2θ de 0° à 80° avec un pas de $4^\circ/\text{minute}$.



Figure II.17: Image du diffractomètre X'PERT Pro PANanalytical.

Tableau II.12: L'espace basal et les pouvoirs réflecteur des principaux minéraux argileux.

	Réflexion (A°)	Pouvoir réflecteur	Références
Phyllosilicates	4.45	0.10	(Barahona 1974 ; Schultz 1964)
Quartz	3.34	1.5	(Bradley et Grim 1961)
Calcite	3.04	1	(Schultz, 1964)
Dolomite	2.88	1	(Schultz, 1964)
Gypse	7.56	1.5	(Schultz, 1964)
Feldspath	3.25	1	(Schultz, 1964)
Hématite	2.63	1	(Schultz, 1964)

Tableau II.13: L'espace basal et les pouvoirs réflecteur des principaux minéraux associés.

	Réflexion (A°)			Pouvoir réflecteur	Références
	N	G	C		
Kaolinite	7	7	Disparaît	2	(Biscaye, 1965)
Illite	10	10	10	1	(Schultz, 1964)
Smectite	14-15	18	10	4	(Barahona, 1974)
Chlorite	14	14	14	2	(Biscaye, 1965)
Palygorskite	10.5	10.5	10	0.67	(Schultz, 1964)
Interstratifié Ill/Sm	12	14	10	2	(Biscaye, 1965)

II.4. Spectroscopie infrarouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est une méthode fondamentale d'analyse structurale, permettant d'identifier la nature des liaisons chimiques et d'apprécier l'organisation moléculaire des matériaux. Le principe consiste à irradier l'échantillon par un rayonnement IR et à mesurer l'absorbance en fonction de la longueur d'onde : chaque liaison chimique absorbe sélectivement certaines fréquences et le spectre obtenu (voir [Figure II.18](#)) permet d'assigner ces vibrations aux groupes correspondants ([Yokokawa et Singhal, 2001](#)). Dans ce travail, les essais ont été réalisés sur des argiles brutes, purifiées et modifiées au Laboratoire des matériaux composites et des minéraux argileux de Borj Cedria, à l'aide d'un spectromètre Perkin Elmer (modèle 783).

Sur le plan pratique, les spectres IR ont été enregistrés par la méthode des pastilles de KBr : quelques milligrammes d'échantillon sont finement broyés avec de la poudre de KBr anhydre dans un mortier en agate, puis le mélange est comprimé à l'aide d'une pastilleuse. La pastille transparente ainsi obtenue, grâce à la transparence IR du KBr dans le moyen infrarouge, est placée sur le trajet du faisceau ; l'interaction avec la matière conduit à des transitions vibrationnelles traduites par l'apparition de bandes d'absorption caractéristiques.

Complémentaire de la diffraction des rayons X (DRX), l'IR est aujourd'hui un outil tout aussi essentiel pour l'identification des phases argileuses. Elle apporte, en particulier, des informations sur les liaisons entre l'argile et les molécules d'eau adsorbées, la présence de quartz, de carbonates, ainsi que d'hydroxyles structuraux parfois difficiles à mettre en évidence par DRX. Les vibrations fondamentales étudiées se situent généralement dans le domaine $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$; à titre d'exemple, l'eau liée se manifeste par des bandes --OH dont un pic caractéristique apparaît vers 3000 cm^{-1} ([Brasseur et al., 1999](#)). L'interprétation repose enfin sur la comparaison des bandes observées avec des tables de référence, fournissant une base robuste pour la caractérisation structurale et le suivi d'éventuelles substitutions ou évolutions sous l'effet de l'environnement.

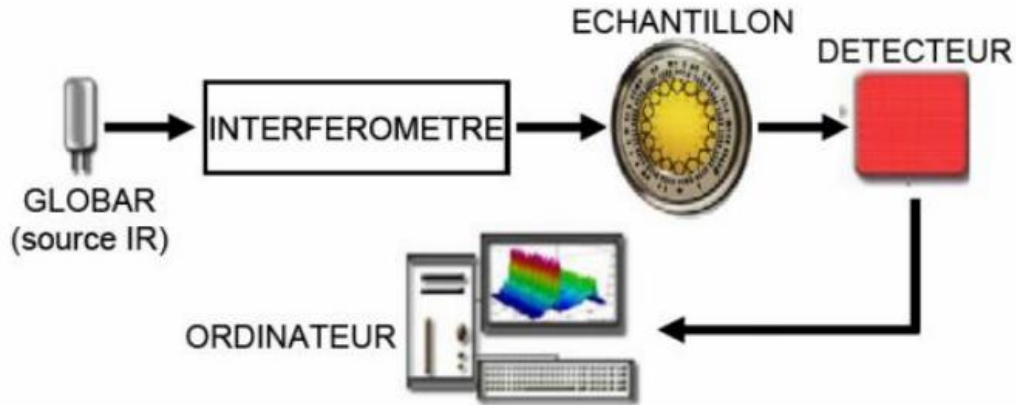


Figure II.18: Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre FT-IR.

Les résultats ont été exploités à l'aide du logiciel Origin. Malgré la complexité apparente des spectres IR liée au grand nombre et parfois au recouvrement des bandes d'absorption certains nombres d'onde caractéristiques permettent d'identifier les groupes fonctionnels et motifs structuraux des phyllosilicates. Conformément à la majorité des travaux publiés, les bandes typiques retenues sont récapitulées dans le [Tableau 14](#) ci-dessous.

Tableau II.2: Attribution des bandes de vibrations des spectres infrarouge des matériaux argileux.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Band	Références
Argile Brute		
1628	H-OH	<i>(Petit et Madejova, 2013)</i>
1425	Carbonate	<i>(Petit et Madejova, 2013)</i>
1110 et 1020	Si-O	<i>(Warring et al., 2016)</i>
540 et 555	Si-O-Al	<i>(Van Der Marel et Beutelspacher, 1976)</i>
425 et 433	Si-O-Si	<i>(Van Der Mar et Beutelspacher, 1976)</i>

3620	OH	(Madejova, 2003)
3694	Si-Si-OH	(Sdiri et al., 2011)
3619	Al-Al-OH	
795 et 810	Quartz	(Farmer, 1974)
3652 et 3664	Al-OH (étirement)	(Mahmoudi et al., 2016)
920	Al-OH (flexion)	
840	Mg-Al-OH	(Neji, 2009)
870	Fe-Al-OH	
1003 et 3691	Kaolinite	
3620 et 912	Smectite dioctaédrique	(Gourouza et al., 2013)
750	Illite	
Organoargile		
1425 et 1467	C-N	
2918	CH ₂ asymmetric	(Hamdi et Srasra, 2014)
2848	CH ₂ symmetric	
1470 et 1377	C=C	(Gammoudi et al., 2013)

II.5. Capacité d'échange cationique (CEC)

L'évaluation de la capacité d'échange cationique a été effectuée au sein du Laboratoire des matériaux composites et des minéraux argileux situé à Borj Cedria. La CEC est définie comme le nombre de cations qui peuvent remplacer les cations compensateurs afin d'équilibrer la charge d'un minéral, rapportée à 100 g de matière (unité : méq/100 g d'argile). Le transfert n'est réalisable que pour des cations faiblement fixés sur les surfaces extérieures ou dans les régions interfoliaires. Pour donner une

idée, la capacité d'échange cationique (CEC) varie selon les types de minéraux : kaolinite 3–15 méq/100 g, illite 10–40 méq/100 g, smectites 80–150 méq/100 g et attapulgite/sépiolite 20–30 méq/100 g (*Caillère et al., 1982*).

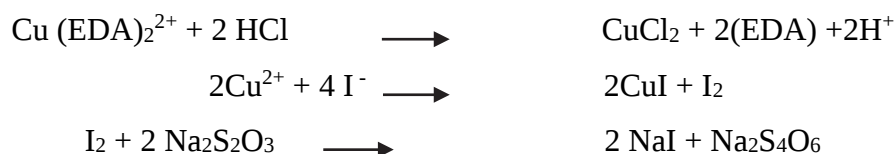
1) Conditions expérimentales (méthode Cu–EDA)

Parmi les méthodes disponibles, on a retenu la méthode au complexe cuivre–éthylène-diamine (Cu–EDA), reconnue pour sa simplicité et la sélectivité élevée des argiles vis-à-vis du Cu^{2+} .

2) Protocole

- Peser 1 g d'argile finement broyée.
- Ajouter 8 mL de Cu–EDA 0,05 M, compléter à l'eau distillée jusqu'à $V_1 = 20$ mL.
- Agiter 1 h, puis centrifuger.
- Prélever 15 mL du surnageant, ajouter 5 mL d'HCl 0,5 N (destruction du complexe), 10 mL d'eau distillée et 2 g d'iodure de potassium (KI).
- Doser l'iode formé (I_2) par thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 M jusqu'à disparition complète de la teinte jaune de l'iode (point d'équivalence).
- Préparer en parallèle un témoin identique, sans échantillon (mêmes volumes/réactifs).

3) Réactions mises en jeu



La quantité d'iode titrée est proportionnelle au cuivre présent en solution ; la différence entre le volume de thiosulfate consommé pour le témoin et pour l'essai permet de déduire la quantité de Cu^{2+} échangée par l'argile.

4) Calcul de la CEC

$$\text{CEC (méq/100 g)} = \frac{2(\text{VB}-\text{VE}) \cdot 0,05 \cdot 20}{m \cdot \text{VE}} \quad (11)$$

Où :

- VB = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 M au témoin (mL),
- VE = volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,05 M pour l'échantillon (mL),
- 0,05 = molarité du thiosulfate ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$),
- 20 = volume total V_1 (mL),
- m = masse d'argile utilisée (g),
- Le facteur 2 provient de la stœchiométrie de l'équation $\text{I}_2 + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

Remarque : veiller à exprimer tous les volumes en mL et la masse en g afin d'obtenir la CEC en méq/100 g. Cette expression est conforme au protocole décrit et aux conventions analytiques courantes pour les argiles.

II.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface majeure, offrant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Dans cette étude, elle a été mobilisée pour examiner la morphologie des matériaux argileux. Son principe repose sur le balayage raster de la surface par un faisceau électronique fin qui parcourt l'échantillon point par point ; le signal collecté par les détecteurs est synchronisé avec le balayage et converti en image. Les informations microstructurales ainsi obtenues sont essentielles pour discuter le mécanisme d'adsorption et les interactions adsorbant-adsorbat ; la comparaison des états avant et après adsorption est d'ailleurs largement rapportée dans la littérature ([Thakur et al., 2016](#)).

Les observations ont été réalisées sur un microscope **JOEL FEG**. Comme illustré à la [Figure II.19](#), un MEB comprend principalement : (1) une colonne sous vide secondaire ; (2) une source d'électrons (canon) associée à une haute tension d'accélération ; (3) des lentilles électromagnétiques condenseurs formant un pinceau fin et intense ; (4) une lentille objectif focalisant le faisceau sur la surface ; (5) un diaphragme objectif ; (6) un système de déflection piloté par un générateur de balayage ; (7) une platine porte-échantillon mobile ; (8) des détecteurs ; et (9) un système de visualisation synchronisé avec le balayage. Cette architecture permet d'obtenir des

images à fort pouvoir de résolution, adaptées à l'analyse morphologique des argiles étudiées.

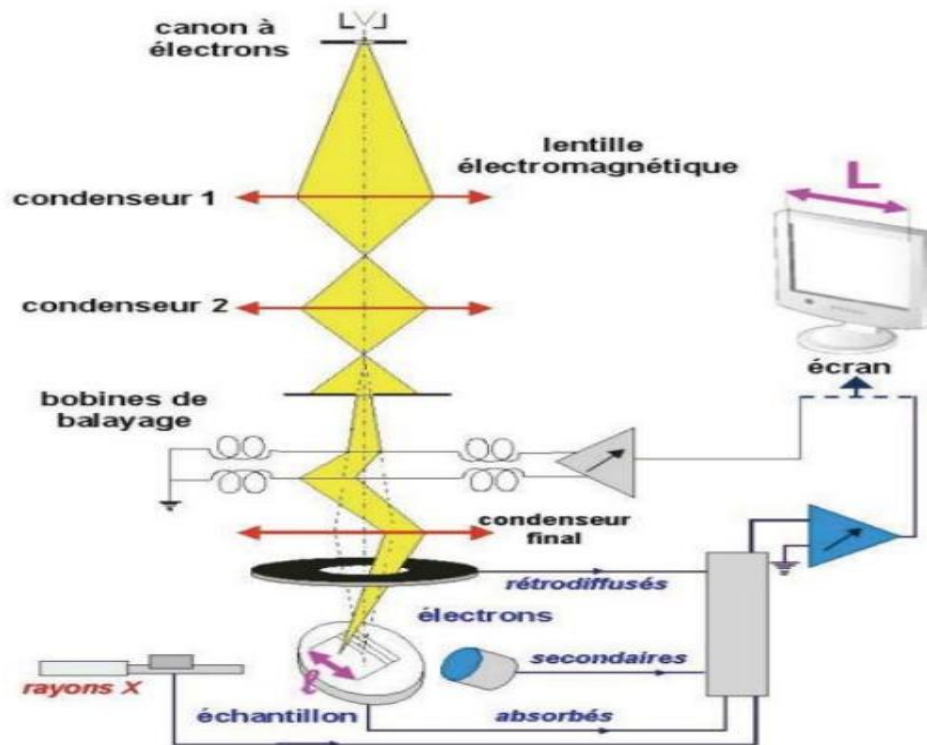


Figure II.19: Schéma de principe d'un microscope électronique à balayage (Brisset, 2009).

II.7. Détermination du point isoélectrique (pH_{PZC})

Le point isoélectrique (pH_{PZC}) est le pH auquel les charges positives et négatives à la surface de l'adsorbant s'équilibrent. Sa connaissance est essentielle pour comprendre le mécanisme d'interaction surface/solution et prédire le comportement d'adsorption en milieu aqueux (Oickle et al., 2010).

1.Principe et préparation des solutions

- Préparer une série de solutions de NaCl 0,01 M couvrant un pH initial (pH_i) de 2 à 12.
- Ajuster chaque pH_i par ajout d'HCl 0,1 M et/ou NaOH 0,1 M.

2.Procédure expérimentale

- Introduire 0,15 g d'adsorbant dans 50 mL de la solution de NaCl 0,01 M au pH_i choisi.
- Agiter à $350 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 24 h (température ambiante).
- Séparer le solide et mesurer le pH final (pH_f) de chaque solution.

3.Traitement des données

- Tracer pH_f en fonction de pH_i ou $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ en fonction de pH_i .
- Le pH_{PZC} correspond à:
 - L'intersection de la courbe $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$ avec la bissectrice ($\text{pH}_f = \text{pH}_i$),
où
 - Le zéro de la courbe $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$ (point où $\Delta\text{pH} = 0$).

4.Interprétation

- Pour $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface est globalement positive ; pour $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, elle devient globalement négative indication directe des propriétés chimiques/électroniques des groupes fonctionnels impliqués (*Noh et Schwarz, 1989*).

III.8. Zêtamètre

Le zêtamètre est un instrument de diffusion de la lumière permettant de caractériser les dispersions colloïdales. Il fournit notamment la taille hydrodynamique des particules (par DLS), ainsi que des informations électrocinétiques telles que la charge de surface et le potentiel zêta (à partir de la mobilité électrophorétique). Le principe repose sur la mesure, sous champ électrique appliqué, de la mobilité électrophorétique des particules ; celle-ci est reliée au potentiel zêta via la relation de Henry, en tenant compte de la viscosité et de la constante diélectrique du milieu de dispersion.

La détection utilise un faisceau laser et un enregistrement en rétrodiffusion analogue à la mesure de taille. L'application d'un champ alternatif (AC) et son basculement rapide limitent l'électro-osmose dans la cellule. L'ensemble de mesure comprend des électrodes pour imposer le champ et une sonde optique pour collecter le signal diffusé : les particules cationiques migrent vers l'électrode négative, les anioniques vers l'électrode positive, et la mobilité est déterminée à partir du décalage (Doppler/phase)

du signal détecté. Le potentiel zêta en est ensuite déduit par modélisation (Henry/Smoluchowski selon le régime). L'analyse est ainsi fondée sur la mobilité des particules chargées dans un champ alternatif (voir [Figure II.20](#)), et fournit, en complément, des indications sur la concentration apparente et, le cas échéant, le poids moléculaire de macromolécules en solution.

Dans ce travail, nous avons utilisé un Zetasizer Nano ZS (Malvern) (voir [Figure II.21](#)), à température ambiante, les mesures du potentiel zêta (PZ) ont été effectuées sur des suspensions de Mnt dans de l'eau distillée, avec des résultats rapportés à 20 ± 2 °C.

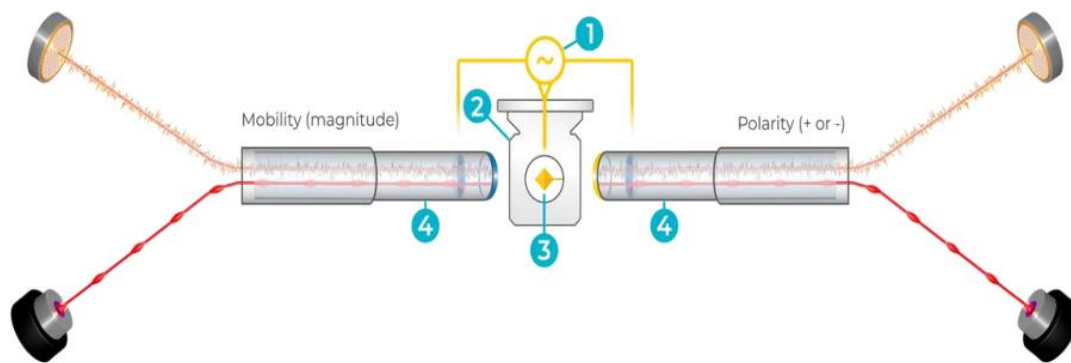


Figure II.20: Principe mesure du potentiel zêta. 1: source d'excitation , 2: cellule zêta en téflon , 3: electrode de fond, 4: sonde optique ([Hunter, 1981](#)).



Figure II.21: Zétamètre « Zetasizer Nano ZS ».

II.9. Mobilité électrophorétique (μ)

La mobilité électrophorétique correspond à la vitesse de déplacement d'une particule argileuse chargée dans un champ électrique, rapportée à l'intensité de ce champ.

Elle est directement reliée au potentiel zêta (ζ) par l'équation de Smoluchowski :

$$\mu = \varepsilon \zeta / \eta \quad (12)$$

où ε est la permittivité du milieu et η sa viscosité.

Chez les argiles naturelles, la mobilité est négative en raison des charges permanentes négatives des feuillets (substitutions isomorphes dans la smectite, l'illite, etc.), tandis qu'après modification par des surfactants cationiques (HDTMA⁺, CTAB⁺), elle devient positive, traduisant une inversion de charge de surface.

Ainsi, la mobilité électrophorétique constitue un indicateur fondamental de la stabilité colloïdale et de la polarité des surfaces argileuses ([Marot, 2016](#); [Sposito, 1989](#)).

II.10. Conductivité électrique (κ)

La conductivité électrique d'une suspension argileuse exprime la capacité du milieu à conduire le courant électrique grâce aux ions libres présents dans l'eau interfoliaire et dans la double couche électrique.

Elle dépend de la concentration, de la nature et de la mobilité des ions échangeables (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , etc.), ainsi que de la structure de la double couche diffuse entourant les particules.

Une conductivité élevée reflète une forte minéralisation et une double couche comprimée, entraînant une diminution du potentiel zêta $|\zeta|$ et donc une stabilité colloïdale réduite.

Inversement, une conductivité faible indique un milieu peu ionique, une double couche étendue et une meilleure dispersion des particules argileuses (*Bérubé et al., 2009 ; Mettler Toledo, 2019 ; Van Olphen, 1977*).

II.11. Spectromètre UV–Vis

La spectroscopie UV–Visible (UV–Vis) correspond à la mesure de l'absorption d'un rayonnement électromagnétique dans le domaine ultraviolet et visible. Les longueurs d'onde absorbées sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre : une source polychromatique (UV ou visible) est d'abord décomposée par un prisme (élément dispersif), puis le faisceau sélectionné traverse la chaîne diaphragme échantillon photodétecteur. L'orientation et l'ouverture du diaphragme (fente) permettent d'illuminer la cuvette contenant la solution avec un faisceau quasi monochromatique.

Le photodétecteur enregistre l'intensité transmise $I_{t,\lambda}$ après traversée de l'échantillon ; la comparaison avec l'intensité incidente fournit le spectre d'absorbance en fonction de λ (voir *Figure II.22*), base de l'identification et du suivi quantitatif des espèces absorbantes.

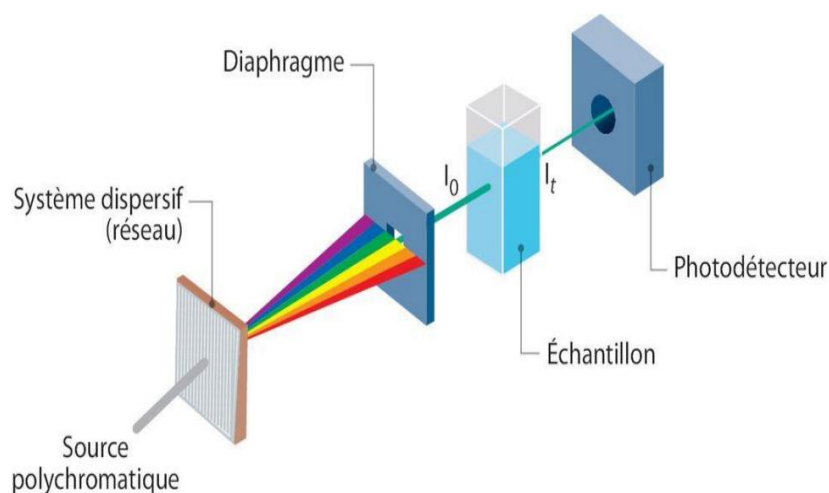
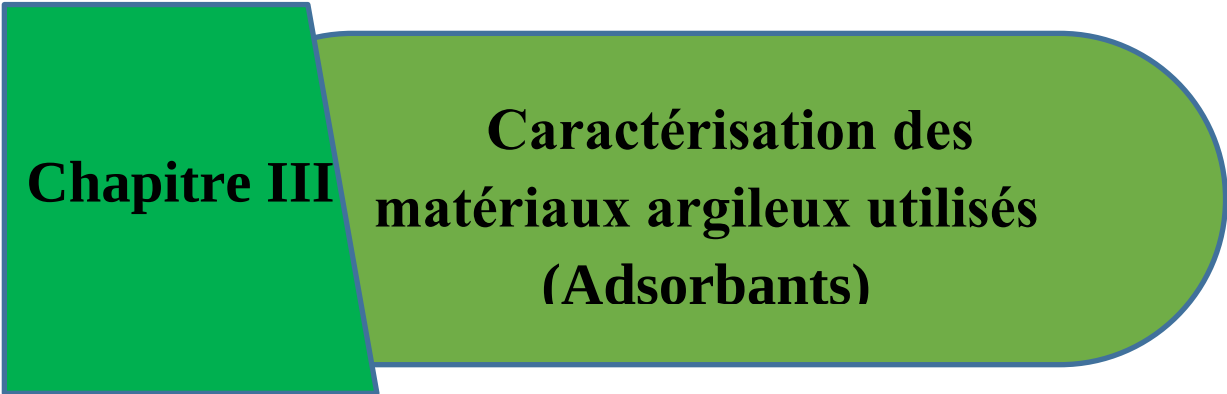


Figure II.22: Schéma de principe de fonctionnement d'un spectromètre UV-Vis.

II.12. Conclusion

Le cadre environnemental constitue un levier déterminant pour de nombreuses disciplines et applications : il oriente la gestion raisonnée des ressources naturelles et participe à la préservation des écosystèmes. Dans ce contexte, la formation argileuse étudiée composée d'argiles vert clair de Khenchela et Allemagne se distingue par ses fortes épaisseurs, sa large extension et ses réserves potentielles, ce qui légitime des investigations minéralogiques et physico-chimiques approfondies.

Les méthodes expérimentales et techniques d'analyse présentées dans ce chapitre (XRF, DRX, FTIR, ATG/ATD, MEB, Zétabilité, Analyse Granulométrique, UV-Vis, CEC, pH_{PZC}) offrent un cadre robuste pour une identification précise des argiles naturelles et modifiées. En combinant l'information structurale, fonctionnelle et texturale, elles permettent de corréler la composition et la microstructure aux propriétés d'usage (réactivité de surface, stabilité thermique, comportements d'adsorption), fournissant ainsi une base solide pour l'interprétation des résultats et la valorisation de ces ressources.



Chapitre III

Caractérisation des matériaux argileux utilisés (Adsorbants)

Ce chapitre est consacré à la caractérisation chimique, structurale et texturale des matériaux argileux utilisés comme adsorbants dans cette étude.

Il regroupe les résultats de caractérisation issus d'un premier travail ayant fait l'objet d'une publication scientifique, ainsi que des résultats complémentaires provenant d'un second travail réalisé dans le cadre de cette thèse et non encore publié.

L'ensemble des analyses est présenté selon une approche comparative afin d'identifier les propriétés physicochimiques des différentes argiles naturelles et modifiées, et d'établir un lien entre leurs caractéristiques et leur comportement lors de l'adsorption du colorant Reactive Black 5 (RB5).

Chapitre III : Caractérisation des adsorbants, résultats et discussion

III.1. Introduction

Ce chapitre analyse et discute les résultats de caractérisation des matériaux élaborés, afin de préciser leurs propriétés texturales, morphologiques et physico-chimiques et de les relier à leurs performances. Les techniques mobilisées comprennent : l'analyse élémentaire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X (DRX), en plus de la détermination de la capacité d'échange cationique et la microscopie électronique à balayage (MEB), le potentiel zêta, l'analyse granulométrique, la mobilité électrophorétique, la conductivité électrique, ainsi que l'analyse thermique par ATG/ATD. L'ensemble de ces approches offre une vision intégrée reliant structure, composition et état de surface aux comportements fonctionnels des matériaux.

III.2. L'analyse élémentaire (Argile 2 et 4)

L'analyse par fluorescence X (XRF) a permis d'établir la composition des montmorillonites algérienne (Mnt A) et allemande (Mnt G). Comme le montre le [Tableau III.15](#), les deux matériaux présentent une teneur élevée en silice, liée à la présence conjointe de minéraux argileux et de quartz. La fraction argileuse atteint 48,10 % pour Mnt A et 32,41 % pour Mnt G, tandis que l'aluminium est significatif ($\text{Al}_2\text{O}_3 = 15,95$ % pour Mnt A ; 11,60 % pour Mnt G), confirmant la nature aluminosilicatée typique du groupe des smectites ([Barhoumi et al., 2019](#)). Les rapports $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ calculés sont de 0,33 (Mnt A) et 0,35 (Mnt G), en très bon accord avec la valeur attendue pour la montmorillonite ($\approx 0,33$), ce qui corrobore l'attribution minéralogique ([Mekidiche et al., 2021](#)).

La teinte rougeâtre/brunâtre des échantillons s'explique par la présence d'oxydes de fer (Fe_2O_3), plus abondants dans Mnt A (8,02 %) que dans Mnt G (5,30 %). Les deux argiles affichent par ailleurs des teneurs modérées en CaO, compatibles avec des smectites calciques et/ou la présence de carbonates (ex. calcite). La faible teneur en Na_2O suggère une prédominance de smectites riches en calcium ([Nweke et al., 2015](#)). Enfin, des oxydes métalliques mineurs tels que K_2O et MgO sont également détectés

dans les deux échantillons (*Oloyede et al., 2021*), complétant la signature chimique d'un aluminosilicate feuilleté à fort potentiel d'échange cationique et d'adsorption.

Tableau III.15: Compositions chimiques et signatures minéralogiques des argiles naturelles algériennes et allemandes (Argile 2 et 4) (%).

Oxyde	Teneur (%) Mnt A (Argile 2)	Teneur (%) Mnt G (Argile 4)	Commentaire
SiO₂	48.10	37.41	Élément principal de la charpente aluminosilicatée ; traduit une forte proportion de feuillets tétraédriques.
Al₂O₃	15.95	11.60	Constituants octaédriques (Al(OH) ₆) ; typiques des phyllosilicates (montmorillonite, illite, kaolinite).
Fe₂O₃	8.02	5.30	Substitution isomorphe partielle d'Al ³⁺ par Fe ³⁺ coloration brun-rouge et comportement amphotère.
CaO	7.19	23.36	Présence de carbonates (calcite) et/ou cations échangeables interfoliaires.
MgO	4.78	0.85	Lié aux couches octaédriques magnésiennes ou aux cations d'échange ; augmente la CEC.
K₂O	1.62	1,01	Caractéristique des argiles micacées (illite).
Na₂O	1.61	1.54	En trace ; provient de smectites sodiques ou d'impuretés halite.
IL	13.07	19.13	Minéraux accessoires (rutile, anatase).

III.3. Analyse Macroscopique (Argile 2)



Figure III.23: photo macroscopique de l'argile 2 (Mnt A).

L'échantillon se présente sous forme d'une poudre fine (Figure III.23), beige à brun clair, à texture meuble et légèrement granuleuse, sèche et non plastique ; la légère teinte ocre suggère des traces d'oxydes ferriques dans une matrice silico-alumineuse. L'aspect (friabilité à sec, dispersibilité rapide) est typique d'une smectite/montmorillonite dominante, probablement avec Ca^{2+} et Mg^{2+} interfoliaires. Ces observations concordent avec XRF/EDX/MEB, qui confirment une structure aluminosilicatée lamellaire.

III.4. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 2)

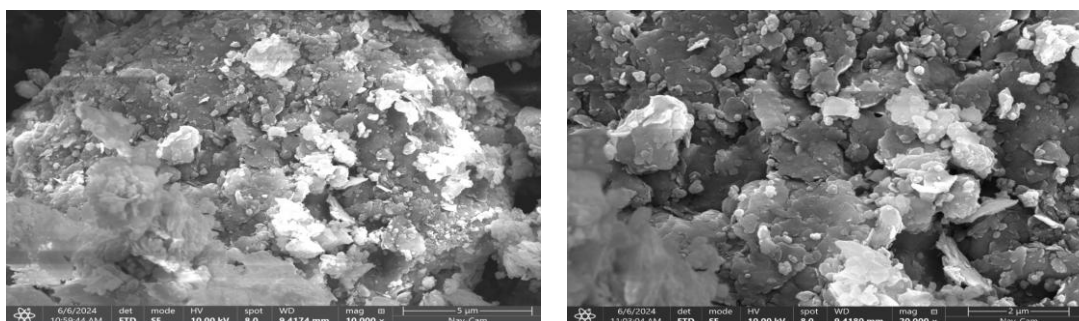


Figure III.24: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 2 (Mnt A).

Les micrographies montrent une structure globalement agglomérée (Figure III.24), constituée de plaquettes argileuses fines soudées les unes aux autres, formant un amas compact avec une porosité interstitielle peu marquée. Les grains apparaissent irréguliers et de taille variable, indiquant une morphologie hétérogène typique d'une argile naturelle non traitée. Les surfaces sont rugueuses, avec des micro-aspérités et de petites fissures. On observe également quelques zones plus brillantes, correspondant probablement à des inclusions siliceuses ou quartzitiques.

Cette image traduit une argile floculée et non dispersée, où les particules sont associées en amas par des interactions électrostatiques de type face-à-face ou bord-à-face. Ce mode d'agrégation est favorisé par la présence de cations divalents (Ca^{2+} , Mg^{2+}) dans l'eau interfoliaire, qui neutralisent partiellement les charges négatives des feuillets. La compacité observée suggère une faible surface spécifique accessible en surface immédiate, mais une structure interne riche en microcavités capables d'adsorber des ions ou des molécules. Le contraste textural met en évidence une argile naturelle peu altérée, où les feuillets restent liés sans exfoliation majeure.

III.5. Interprétation EDAX (Argile 2)

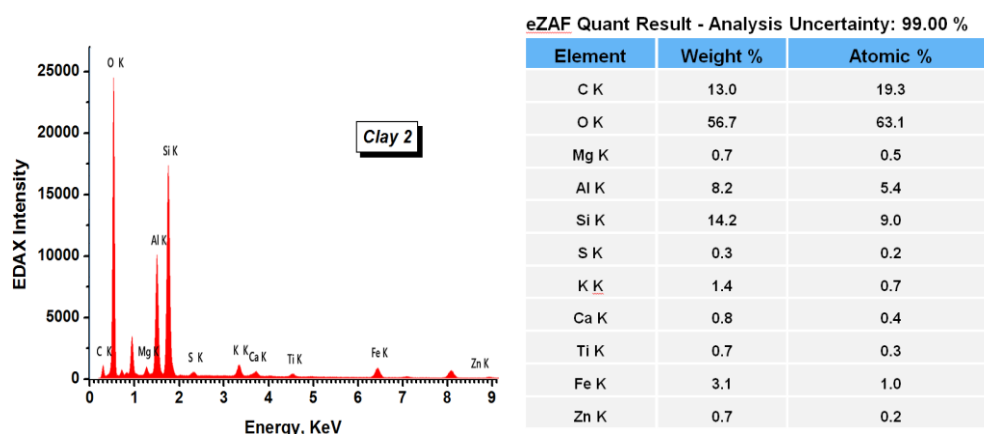


Figure III.25: Spectre EDX de l'argile 2.

L'analyse EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis) permet d'identifier et de quantifier les éléments chimiques présents à la surface du matériau observé par MEB. Dans le cas de l'argile 2 naturelle, les spectres et les pourcentages pondéraux

confirment la nature minérale aluminosilicatée de l'échantillon, ainsi que la présence de plusieurs cations métalliques échangeables caractéristiques des argiles naturelles.

Le spectre obtenu (Figure III.25) montre des pics intenses de l'oxygène (O) et du silicium (Si), suivis par un pic marqué d'aluminium (Al). Des pics secondaires plus faibles apparaissent pour fer (Fe), potassium (K), calcium (Ca), magnésium (Mg), et titane (Ti), ainsi qu'un signal léger pour soufre (S) et zinc (Zn). L'absence de pics liés à des éléments organiques spécifiques (comme N ou Br) confirme qu'il s'agit d'une argile naturelle non modifiée.

Tableau III.16: Teneurs élémentaires en pourcentage massif (EDX) et interprétation géochimique de l'argile 2.

Élément	Teneur Weight %	Interprétation géochimique
O	56.7 %	Élément le plus abondant ; présent sous forme d'oxydes dans le réseau aluminosilicaté.
Si	14.2 %	Indique la prédominance des feuillets tétraédriques de silice (SiO_4^{4-}). Confirme la nature silicatée de la matrice.
Al	8.2 %	Composant des feuillets octaédriques ($\text{Al}(\text{OH})_6$). Sa proportion relativement élevée indique la présence de minéraux d'argile tels que la montmorillonite ou l'illite.
Fe	3.4 %	Substitutions partielles dans la maille octaédrique ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$). Peut aussi provenir d'oxydes de fer ou d'hématite en traces. Responsable de la teinte brun-rougeâtre.
C	13.0 %	Reflète la contamination carbonée superficielle due à la métallisation (revêtement carbone) utilisée pour l'imagerie MEB. Ne doit pas être interprétée comme de la matière organique naturelle.
K	1.4 %	Typique de l'illite (K^+ interfoliaire). Témoigne d'une contribution micacée dans la composition.
Mg	0.7 %	Cation échangeable dans la montmorillonite ou présent sous forme d'oxydes/magnésite en traces.
Ca	0.8 %	Cation interfoliaire ou composant de carbonates accessoires (calcite).
Ti	0.7 %	Élément mineur, présent sous forme d'oxydes (rutile, anatase) ; souvent indicateur de minéraux accessoires.
S	0.3 %	Présent à l'état de trace, peut être lié à des sulfates ou à des impuretés.
Zn	0.7 %	Élément trace probablement adsorbé ou inclus dans des oxydes.

Les résultats EDAX confirment que l'argile 2 est constituée principalement de silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3), formant le squelette typique des phyllosilicates. La proportion notable d'oxygène (O) correspond à la somme des oxydes formant la structure.

Les éléments secondaires (Fe, K, Mg, Ca) jouent un rôle important dans la capacité d'échange cationique (CEC), influençant la charge de surface et la stabilité colloïdale. L'ensemble indique une argile mixte de type smectite–illite, à structure feuilletée et à surface naturellement négative.

Les analyses EDAX et MEB convergent pour montrer que l'argile 2 :

- Est une argile naturelle aluminosilicatée,
- Dominée par les éléments O, Si et Al,
- Contenant des cations échangeables Fe, Mg, Ca et K,
- Sans trace d'éléments organiques,
- Et présentant une morphologie feuilletée avec porosité interparticulaire.

Ces caractéristiques confirment que cette argile constitue un matériau minéral actif, adapté à des applications d'adsorption, d'échange ionique et de décoloration, même sans modification chimique.

✓ **Cohérence avec les données analytiques**

Les résultats XRF/EDX(EDAX) et MEB corroborent l'hypothèse d'une argile à dominante smectitique/montmorillonitique. La chimie en oxydes met en évidence un SiO_2 élevé (48.10 %) et un Al_2O_3 significatif (~16 %), signatures d'une structure feuilletée aluminosilicatée ; la présence notable de CaO et MgO traduit des cations interfoliaires typiques des smectites. L'absence d'éléments organiques/carbonés confirme un échantillon minéral pur. En appui, les micrographies MEB révèlent une texture floculée faite de feuillets superposés, morphologie caractéristique d'une montmorillonite naturelle.

✓ **Conclusion**

L'échantillon observé présente tous les caractères macroscopiques et microscopiques d'une montmorillonite naturelle, légèrement ferrique, calco-magnésienne, et non modifiée chimiquement

III.6. Analyse macroscopique (Argile 4)

L'échantillon se présente sous forme d'une poudre fine à moyenne (Figure III.26), de teinte brun-grisâtre à beige, à texture homogène, légèrement. La couleur grise à brunâtre révèle la présence de fer (Fe^{3+}) en proportion modérée, souvent associé à des smectites naturelles. Cette teinte, ni trop claire (comme la kaolinite) ni trop rouge (comme les illites ferriques), est typique des montmorillonites calciques ou sodiques naturelles.



Figure III.26: photo macroscopique de l'argile 4 (Mnt G).

III.7. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 4)

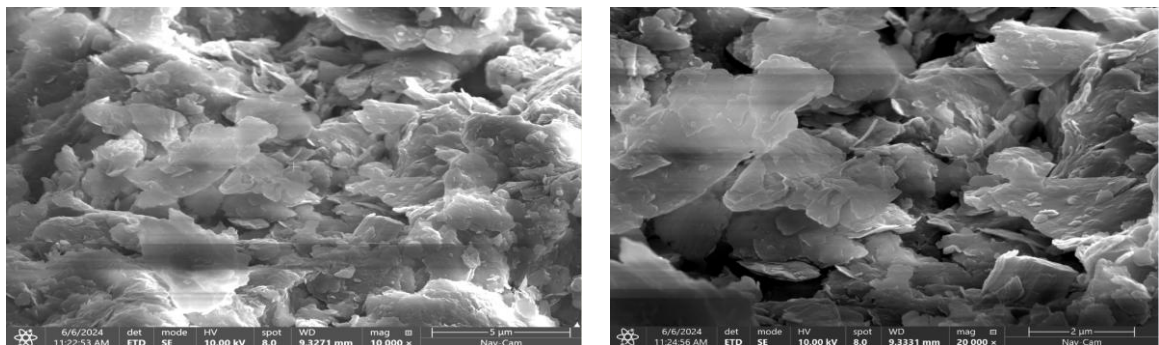


Figure III.27: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 4 (Mnt G).

Les micrographies MEB de l'argile 4 révèlent une structure lamellaire compacte (Figure III.27), constituée de feuillets épais et densément agglomérés, typiques d'un matériau smectite-illite–calcite à teneur calcique élevée.

Cette microtexture, combinée à la forte teneur en CaO observée par XRF, confirme que l'argile 4 est une argile marneuse très calcaire, à faible porosité. Les plaquettes superposées et bien soudées traduisent une cohésion élevée et une faible porosité interparticulaire, confirmant la nature non expansive de cette argile.

La présence de liants carbonatés confère une bonne cohésion interne, tandis que les bords rugueux restent des zones actives pouvant participer à des mécanismes d'adsorption de surface.

III.8. Interprétation EDAX (Argile 4)

eZAF Quant Result - Analysis Uncertainty: 99.00 %

Element	Weight %	Atomic %
C K	16.5	23.3
O K	59.4	62.8
Mg K	1.0	0.7
Al K	5.9	3.7
Si K	13.8	8.3
K K	1.3	0.6
Ti K	0.2	0.1
Fe K	1.4	0.4
Zn K	0.4	0.1

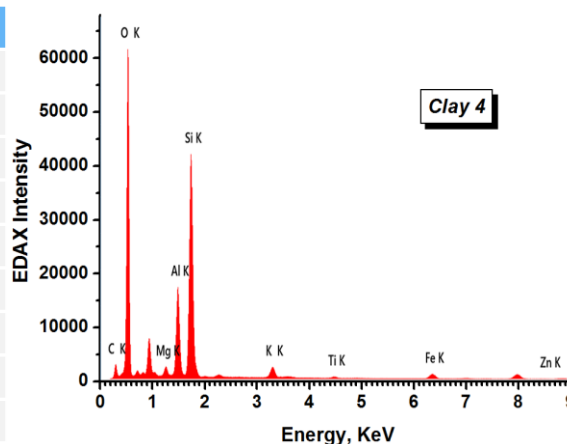


Figure III.28: Spectre EDX de l'argile 4.

Le spectre EDX (Figure III.28) met en évidence des pics majeurs d'O, Si et Al (O = 59,4 ; Si = 13,8 ; Al = 5,9 wt%), caractérisant une matrice aluminosilicatée de type phyllosilicates ; s'y ajoutent des signaux secondaires de K = 1,3 (signature illitique liée au K⁺ interfoliaire) et Mg = 1,0 (composante smectitique mineure), ainsi que des traces de Fe = 1,4, Ti = 0,2 et Zn = 0,4 wt% correspondant à des oxydes accessoires. Le carbone (C = 16,5 wt%) est élevé mais sans signification minéralogique, provenant très

vraisemblablement du revêtement carbone (métallisation) et/ou d'une contamination de surface.

L'absence locale de Ca sur ce point alors que l'XRF indique un CaO élevé pour l'argile 4 traduit l'hétérogénéité de l'échantillon : le faisceau a intercepté un feuillet silico-alumineux pauvre en calcite, les domaines calcitiques se trouvant ailleurs.

L'indice $\text{Si/Al} \approx 13,8/5,9 \approx 2,34$ est cohérent avec des phyllosilicates de type smectite–illite. L'ensemble confirme donc, à l'échelle du point analysé, une matrice O–Si–Al à empreinte illitique et apport smectitique mineur, enchâssée à l'échelle de l'échantillon dans une mosaïque comprenant des zones calcitiques.

III.9. Minéralogie (Argile 2 et 4)

La diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée pour déterminer la composition minéralogique des argiles naturelles. Les diffractogrammes (Figure III.29; 30) mettent en évidence, pour Mnt A et Mnt G, des raies caractéristiques de la montmorillonite centrée à $2\theta \approx 5,17^\circ, 19,63^\circ, 35^\circ$ et 60° (Mekidiche et al., 2021), un pic basal à faible angle ($2\theta \approx 5,8^\circ$ – 6°) correspondant à un espacement interlamellaire d'environ 14–15 Å, typique d'une phase smectitique (montmorillonite). Le quartz apparaît comme impureté principale avec un pic net vers $26,7^\circ$ et de calcite ($29,4^\circ$), ainsi que les réflexions basales $\sim 9^\circ$ (illite) et 6 – 7° (smectite), confirment une argile polyminérale à charge négative, douée d'une CEC modérée à bonne et d'un gonflement limité de Mnt A.

Dans l'échantillon Mnt G, on détecte en outre des impuretés mineures d'illite (pics à $8,60^\circ$ et $36,49^\circ$) et accompagnée de faibles proportions de kaolinite (pics à $12,26^\circ$ et $39,3^\circ$) ce minéral traduit une altération avancée et une bonne stabilité thermique, une association minéralogique conforme à ce qui est couramment rapporté pour les argiles naturelles (Antosik et al., 2023 ; Feng et al., 2017). L'absence de pic franc à $29,4^\circ$ indique une quasi-absence de calcite, la présence du quartz ($20,8^\circ, 26,6^\circ$ et $50,1^\circ$) il traduit une composante sableuse et confère à l'argile une inertie chimique élevée.

On rappelle que l'intensité des raies DRX dépend de la cristallinité et de la préparation de l'échantillon, ce qui requiert une calibration appropriée (Antosik et al., 2023). Enfin, la modification par l'HDTMA n'a pas altéré l'organisation cristalline des

smectites : la position du pic basal d001 ($\approx 5,17^\circ$) demeure inchangée, suggérant une adsorption majoritairement superficielle du tensioactif sans intercalation notable dans l'espace interfoliaire.

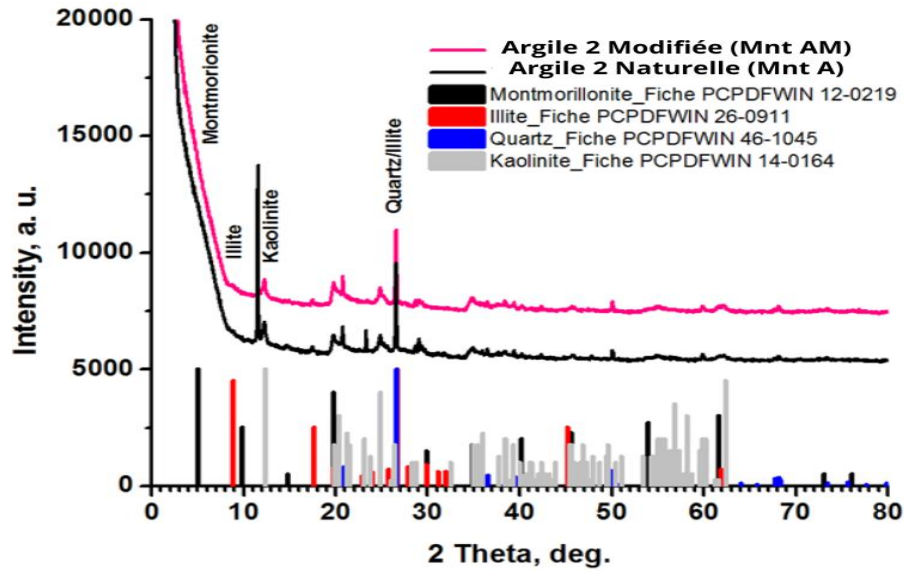


Figure III.29: Les modèles XRD d'argile 2 naturelle et modifiée (Mnt A ; Mnt AM).

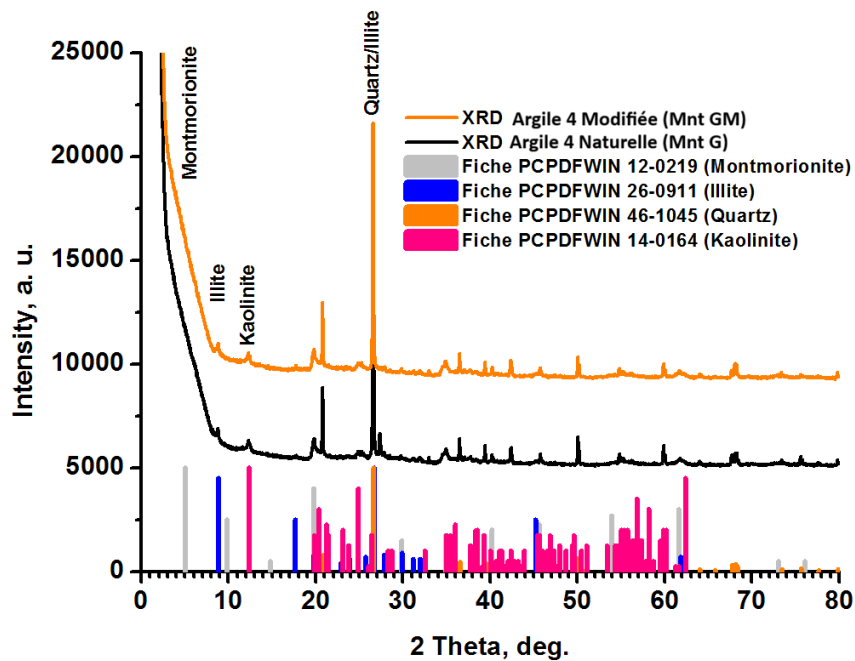


Figure III.30: Les modèles XRD d'argile 4 naturelle et modifiée (Mnt G ; Mnt GM).

III.10. Analyse FTIR (Argile 2 et 4)

Le spectre FTIR (Figure III.31b) du RB5 met en évidence plusieurs fonctions clés de sa structure : une bande large entre 3300–3500 cm^{-1} attribuée aux élongations N–H d’amines primaires, des pics 2888–2968 cm^{-1} caractéristiques des liaisons C–H aliphatiques, un domaine 1626–1748 cm^{-1} incluant les élongations C=C des noyaux aromatiques et un carbonyle marqué vers 1740 cm^{-1} , la bande $\approx 1495 \text{ cm}^{-1}$ associée à la liaison azo –N=N–, ainsi qu’un signal $\approx 1145 \text{ cm}^{-1}$ assigné aux groupes sulfonates –SO₃H/–SO₃[–] qui confèrent au colorant sa solubilité et sa réactivité en milieu aqueux (Ben Mbarek et al., 2017, 2023 ; Vinayak et Singh, 2022).

Le spectre du HDTMA (Figure III.31a) présente une large contribution 3000–3500 cm^{-1} compatible avec des vibrations liées aux groupements ammonium/espèces H–liées, une série de bandes 2850–2920 cm^{-1} et des pics ≈ 1450 et 1375 cm^{-1} caractéristiques des segments –CH₂–/–CH₃ d’une chaîne C₁₆, des bandes 1000–1100 cm^{-1} attribuées aux élongations C–N, et un signal 620–650 cm^{-1} correspondant à C–Br, confirmant la nature ammonium quaternaire bromuré du tensioactif (Ciumac et al., 2017 ; Aroke et El-Nafaty, 2014 ; Zulu et al., 2020).

Pour les argiles naturelles (Figure III.31c et d), on observe des OH de surface vers 3699 et 3652 cm^{-1} , un OH interne autour de 3624 cm^{-1} , l’élongation Si–O–Si $\approx 1031 \text{ cm}^{-1}$, les déformations Si–O–Si et Si–O–Al respectivement ≈ 462 et 531 cm^{-1} , ainsi que des déformations Al–Al–OH ($\approx 912 \text{ cm}^{-1}$) et Al–Fe–OH ($\approx 795 \text{ cm}^{-1}$), signatures cohérentes d’une matrice aluminosilicatée lamellaire (Shi et al., 2015 ; Dutta et Singh, 2015 ; Antosik et al., 2023 ; Dinh et al., 2022). Enfin, l’apparition, après organomodification, de nouvelles bandes à 2936 et 2871 cm^{-1} sur toutes les argiles modifiées confirme l’ancrage du HDTMA via les vibrations CH₂/CH₃ de ses chaînes, validant la réussite de la modification de surface (Dinh et al., 2022 ; Biglari et al., 2018).

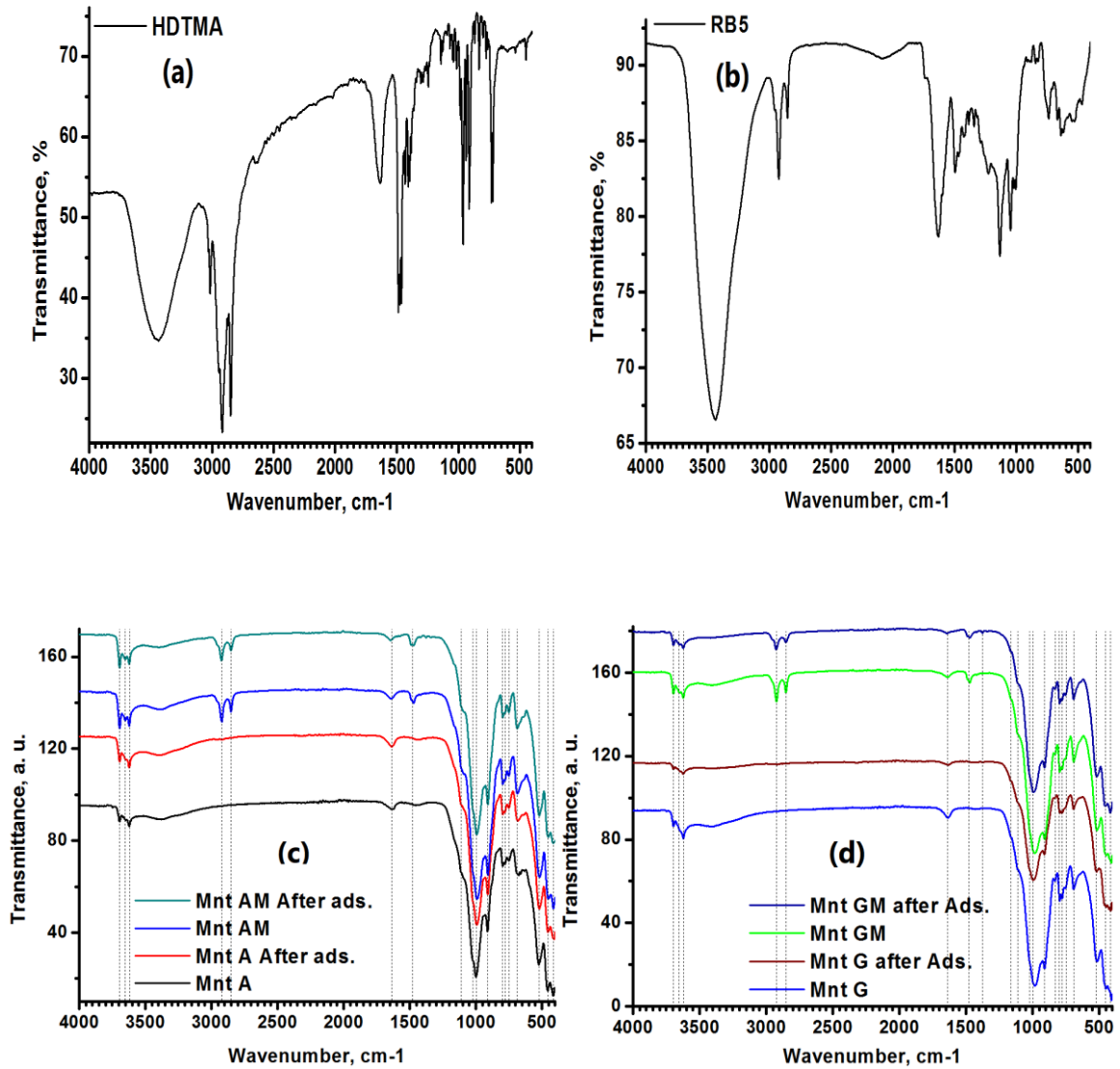


Figure III.31: Analyse du spectre FTIR de HDTMA (a), RB5 (b), Argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4) par HDTMA ou/et RB5 (c,d).

III.11. ATG/DTG (Argile 2 et 4)

La modification des montmorillonites (Mnt A, Mnt G) par HDTMA a été confirmée par l'analyse thermogravimétrique (ATG) et sa dérivée (DTG) (Figure III.32 b–d). Pour les argiles naturelles, trois étapes de perte de masse sont observées entre 25 et 900 °C. (1) 25–200 °C : une première perte, avec des pics DTG autour de 75 °C et 140 °C (Figure III.32 a–c), correspond à l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée et interfoliaire (El-Kordy et al., 2023). L'amplitude est plus marquée pour Mnt A (5,77

%) » que pour Mnt G (4,00 %), en cohérence avec leur capacité d'adsorption d'eau liée à la fraction smectitique mise en évidence par DRX.

(2) 200–400 °C : aucune perte notable n'est détectée et l'absence de pics DTG traduit une stabilité relative dans cet intervalle.

(3) 400–600 °C : une seconde étape, avec un pic DTG à ~500 °C sur Mnt A, est attribuée à la déshydroxylation des –OH structuraux ([Mekidiche et al., 2021](#) ; [Abeywardena et al., 2017](#)). Mnt A présente la perte la plus élevée (5,78 %), suggérant une densité supérieure de groupes hydroxyles ; Mnt G ne montre qu'1,07 % et pas de pic DTG net, indiquant une moindre population d'OH structuraux.

(4) ~600–900 °C : une dernière étape, avec un pic DTG à ~714 °C pour Mnt G, est liée à la décomposition des carbonates et à l'altération du réseau ([Hazarika et al., 2024](#) ; [Erdogmus et al., 2022](#)).

Après organomodification (HDTMA), un nouveau domaine de perte apparaît entre 200 et 400 °C, avec des pics DTG ~251 °C et ~410 °C (Mnt AM, Mnt GM) attribués à la décomposition du HDTMA ([Dinh et al., 2022](#) ; [El-Kordy et al., 2023](#)). Parallèlement, les courbes ATG des argiles modifiées montrent une perte initiale d'eau plus faible que celles des brutes (Mnt A, Mnt G), ce qui confirme un remplacement partiel de l'eau interfoliaire par les chaînes organiques. Enfin, les pertes massiques totales les plus élevées sont relevées pour Mnt AM (9,14 %) et Mnt GM (8,17 %), cohérentes avec la capacité d'intercalation organique des smectites et l'ancrage du tensioactif dans/ou sur les galeries.

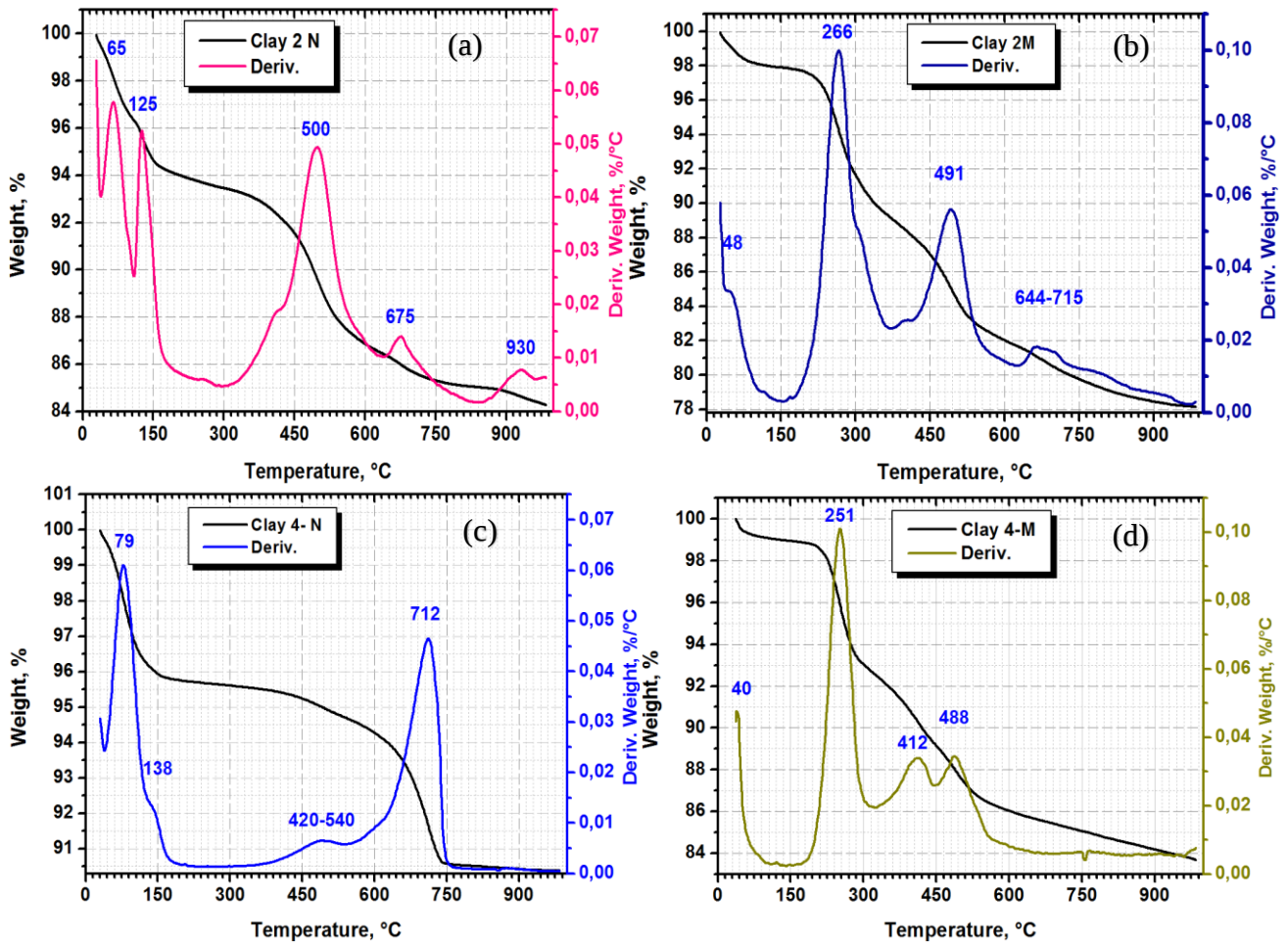


Figure III.32: Analyse TGA/DTG des (Argile 2 et 4) naturelles (a,c) et modifiées (b,d).

III.12. Analyse Granulométrique (Argile 2 et 4)

L'analyse granulométrique (Figure III.33; Tableau III.17) met en évidence une distribution à dominante limoneuse pour les deux argiles étudiées. L'argile allemande (Mnt G) se compose d'environ 3,48 % d'argile, 94,42 % de limon et 2,10 % de sable ; l'argile algérienne (Mnt A), également limoneuse, présente une fraction argileuse plus élevée (11,68 % d'argile, 83,15 % de limon, 5,17 % de sable). Après organomodification (HDTMA), on observe une diminution de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ pour les deux matériaux : la teneur argileuse passe de 3,48 % à 2,10 % pour Mnt G et de 11,68 % à 3,55 % pour Mnt A. Cette évolution est attribuée à une redistribution particulière induite par la modification de surface : la dispersion initiale des plaquettes smectitiques, suivie d'agglomérations/floculations avec des particules plus grossières

(limon, sable), réduit la proportion relative des fines, phénomène bien documenté lors des traitements de modification des argiles (*Barhoumi et al., 2019 ; 2021*).

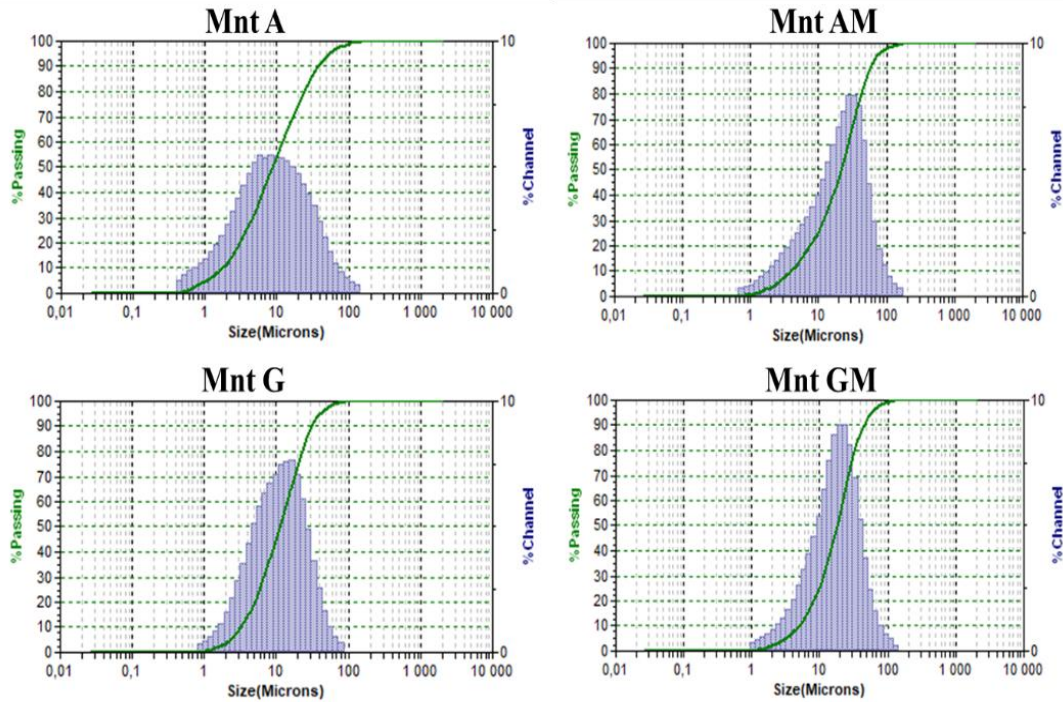


Figure III.33: Dispersion de la taille des particules et pourcentage pondéral cumulé (courbes vertes) des argiles étudiées (Argile 2 et 4).

Tableau III.17: Résultats de l'analyse granulométrique (Argile 2 et 4).

	Sable (2 mm- 63 μ m) (%)	Limon (63 μ m – 2 μ m) (%)	Argile (< 2 μ m) (%)
Mnt A	5.17	83.15	11.68
Mnt AM	12.29	84.16	3.55
Mnt G	2.1	94.42	3.48
Mnt GM	6.44	91.46	2.1

III.13. Capacité d'échange cationique (CEC) (Argile 2 et 4)

Les deux montmorillonites étudiées présentent des CEC élevées : $44 \text{ méq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pour Mnt G et $41,33 \text{ méq} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ pour Mnt A. Ces valeurs, cohérentes avec une smectite à structure 2:1 (TOT), reflètent la charge permanente issue des substitutions isomorphes et la présence d'espaces interfoliaires capables d'héberger des cations échangeables (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}). Combinées à une grande surface spécifique, elles confèrent à la montmorillonite une forte aptitude aux processus d'adsorption, un intérêt en catalyse (sites acido-basiques) et des applications en amélioration de la fertilité des sols ([Barhoumi et al., 2021](#)).

III.14. Potentiel zêta (Argile 2 et 4)

Le potentiel zêta est un indicateur clé de la stabilité colloïdale des suspensions d'argiles. Comme montré à la [Figure III.34](#), la montmorillonite algérienne (Mnt A) et allemande (Mnt G) présentent à l'état brut des valeurs négatives (environ -10 à -20 mV), liées à la charge permanente des feuillets smectitiques et à la présence de minéraux associés (quartz, calcite) ainsi qu'à des groupes de surface globalement négatifs. Après organomodification par le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA), le signe s'inverse et le potentiel atteint $+20$ à $+30 \text{ mV}$, traduisant une fonctionnalisation de surface réussie et la création de sites cationiques ([Hojiyev et al., 2016](#)). Cette bascule de charge renforce les interactions électrostatiques et interactions hydrophobes au sein de la couche HDTMA avec les colorants anioniques, d'où l'augmentation de la capacité d'adsorption observée, en particulier pour le Reactive Black 5 (RB5) ([Mahmoodi et al., 2019](#)).

Sur le plan de la stabilité, les suspensions dont le potentiel zêta est -30 mV sont généralement considérées stables ([Tunc et al., 2012](#)). Les valeurs proches de $+30 \text{ mV}$ mesurées ici positionnent les organo-argiles à la limite supérieure de la stabilité électrostatique, tout en confirmant l'efficacité du tensioactif cationique pour inverser la charge et optimiser l'affinité vis-à-vis du RB5.

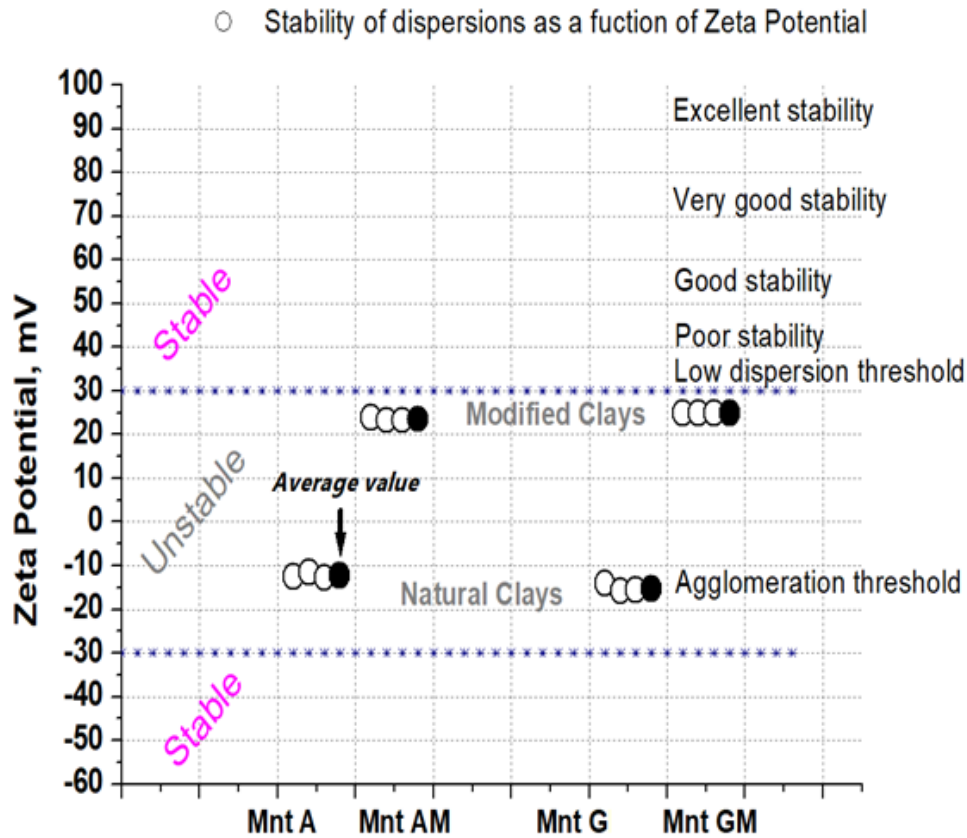


Figure III.34: Potentiel zêta des argiles naturelless et modifiées (Argile 2 et 4).

III.15. Conductivité électrique (Argile 2 et 4)

La conductivité électrique constitue un indicateur clé pour évaluer le transport de charge dans les milieux colloïdaux et les matériaux poreux riches en argiles (*Hasan et al., 2018*). Les résultats (Figure III.35) montrent une forte baisse après modification : les argiles naturelles présentent $0,793\text{--}0,818\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$, tandis que les argiles modifiées se situent à $0,0860\text{--}0,119\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$. Cette diminution s’explique par le remplacement des petits cations minéraux très mobiles (Na^+ , Ca^{2+}) par les ions organiques HDTMA^+ , plus volumineux et moins mobiles, ce qui réduit le nombre de porteurs de charge. S’y ajoute l’effet classique d’obstruction de sites actifs et de réduction de porosité induits par l’organo-modification, facteurs qui contribuent également à la baisse de conductivité (*He et al., 2006*).

Plusieurs éléments expérimentaux peuvent moduler ce comportement :

(1) la température modérée de modification (25 °C) limite l'intercalation/échange des molécules de HDTMA dans les inter-feuillets ;

(2) l'argile n'ayant été lavée qu'à l'eau (sans purification acide), des phases accessoires (quartz, feldspaths, oxydes de fer) ont pu persister et influencer la réponse électrique ;

(3) la teneur en tensioactif et le pH de la solution jouent sur la distribution des charges de surface et la mobilité ionique : une charge organique élevée peut former des couches denses freinant les ions, tandis que des variations de pH modifient le comportement des ions interfoliaires.

Malgré la diminution de conductivité, la capacité d'adsorption du matériau modifié s'améliore nettement grâce à l'inversion du potentiel zêta vers des valeurs positives, ce qui renforce les interactions électrostatiques avec les polluants anioniques tels que le Réactive Black 5 (RB5). Autrement dit, la fonctionnalisation de surface optimise l'affinité adsorptive même si le transport ohmique global du milieu diminue.

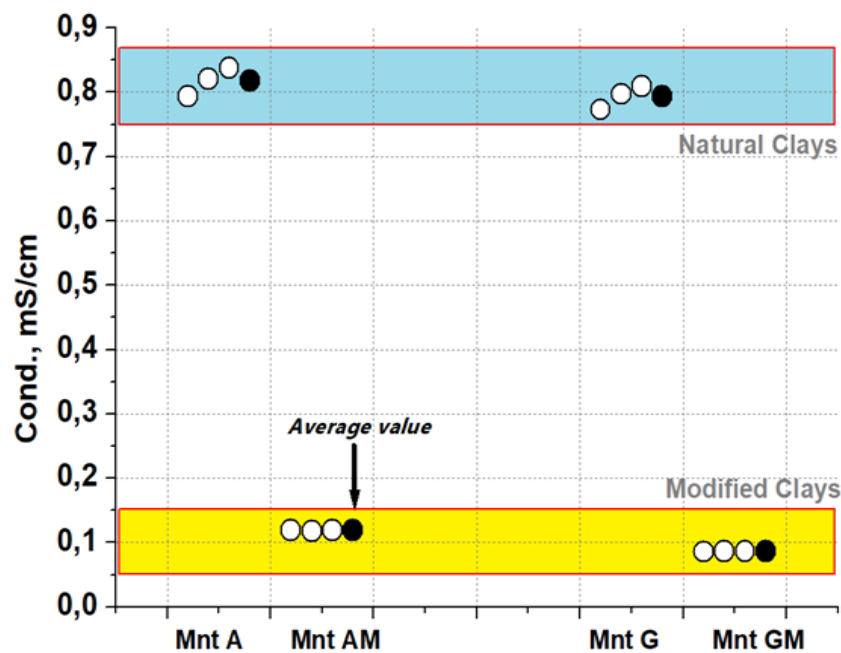


Figure III.35: Conductivité électrique des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4).

III.16. Mobilité électrophorétique (EM) (Argile 2 et 4)

La mobilité électrophorétique (EM) renseigne directement sur la distribution de charge de surface et le comportement électrocinétique des particules argileuses (Leroy et al., 2015 ; Zeng et Kobayashi, 2025). Comme l'illustre la Figure III.36, les argiles naturelles présentent une surface globalement négative avec des EM de $-0,9625$ (Mnt A) et $-1,189 \mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Mnt G), attribuables à la déprotonation des groupes hydroxyle/silanol au pH neutre. Après fonctionnalisation cationique (HDTMA), on observe une inversion nette de charge : $+1,840$ (Mnt AM) et $+2,233 \mu\text{m}\cdot\text{cm}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ (Mnt GM), signature d'une densité accrue de sites ammonium quaternaires favorisant l'attraction électrostatique des colorants anioniques. L'acidification du milieu accroît la protonation et renforce encore la charge positive, améliorant l'adsorption. Notons toutefois que, malgré une EM plus élevée pour Mnt GM, la capacité maximale (Q_{max}) vis-à-vis du RB5 s'avère supérieure pour Mnt AM ; cela souligne que la performance d'adsorption ne dépend pas uniquement de la charge, mais aussi de la surface accessible, de la distribution des pores et des interactions physico-chimiques spécifiques adsorbant/adsorbat.

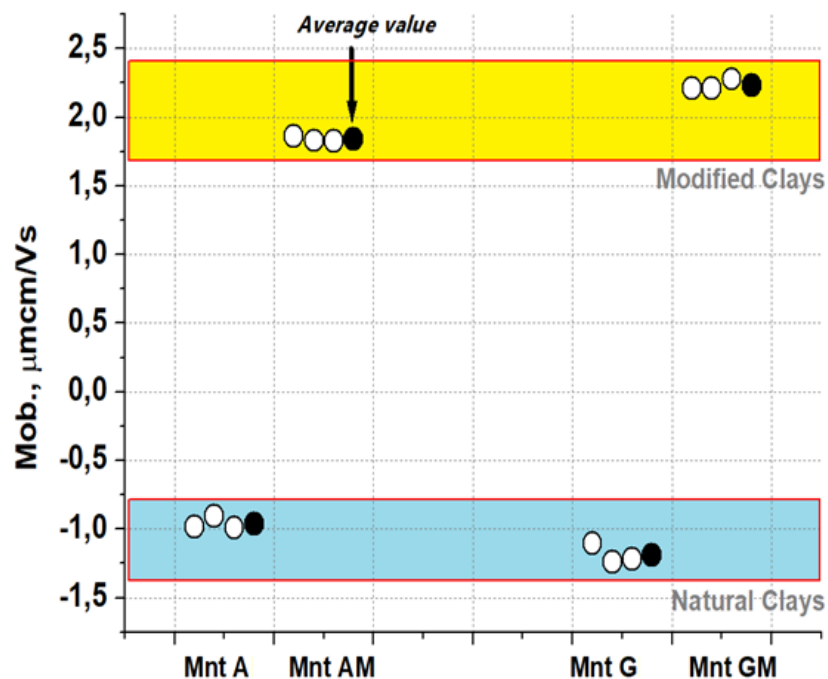


Figure III.36: Mobilité électrophorétique des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4).

III.17. Introduction du travail complémentaire (non publié)

Cette partie est consacrée à la caractérisation détaillée de nouvelles argiles de type illite, utilisées dans le cadre d'un travail complémentaire réalisé au cours de cette thèse. Les analyses structurales, spectroscopiques et texturales ont été menées afin d'identifier les propriétés physicochimiques de ces matériaux et d'évaluer l'effet de la modification par l'hexadecyltriméthylammonium bromide (HDTMA). Ces résultats permettront d'établir un lien entre les caractéristiques des argiles étudiées et leur comportement adsorbant vis-à-vis du colorant Reactive Black 5 (RB5).

Deux argiles de type illite ont été utilisées dans cette étude. La première, d'origine commerciale allemande, est notée **I G (Argile 3)**, tandis que la seconde, prélevée par l'auteur dans la région de Khenchela "Lieu Route de Baghai" (Algérie), est notée **I A (Argile 1)** (voir [Figure III.40](#)). Ces notations seront utilisées dans la suite du manuscrit.

III.18. L'analyse élémentaire (Argile 1 et 3)

Les compositions chimiques des échantillons d'argile I A et I G ([Tableau III.18](#)), déterminées par analyse XRF, mettent en évidence des différences significatives reflétant leur nature minéralogique et géochimique. L'échantillon I G présente une teneur plus élevée en SiO_2 (57,22 % en masse) par rapport à I A (51,93 %), suggérant une matrice enrichie en silice, probablement liée à une proportion plus importante de quartz et/ou de phases illitiques. En revanche, l'échantillon I A se caractérise par une teneur plus élevée en Al_2O_3 (23,52 %) comparativement à I G (20,03 %), indiquant une plus forte contribution alumineuse.

Les deux échantillons présentent des teneurs relativement stables en Fe_2O_3 (environ 9,5 %), ce qui peut être attribué à la présence d'impuretés telles que des oxydes de fer ou à l'association avec des minéraux argileux comme l'illite et la smectite. La teneur en K_2O est nettement plus élevée dans l'échantillon I G (3,83 %) que dans I A (2,28 %), ce qui confirme une composante illitique plus marquée. Comme l'ont souligné [Lee \(2021\)](#), le potassium joue un rôle essentiel dans la stabilisation de la structure de l'illite en occupant les sites interfoliaires et en compensant la charge négative du réseau cristallin.

Par ailleurs, les concentrations relativement élevées en CaO observées dans les deux argiles peuvent être liées à la présence de carbonates, tels que la calcite, dans les sédiments (Nweke *et al.*, 2015). De manière générale, l'appauvrissement en Na₂O combiné à un enrichissement en CaO suggère la prédominance de minéraux argileux riches en calcium (Nweke *et al.*, 2015). Les teneurs en MgO des échantillons I A et I G sont très similaires ; cet oxyde est généralement associé à l'amélioration de la résistance et de la stabilité des suspensions argileuses (Nweke *et al.*, 2015).

Globalement, ces résultats indiquent que l'échantillon I G est plus riche en illite et dominé par la silice, tandis que l'échantillon I A semble correspondre à une argile plus altérée chimiquement, avec une influence sulfatée plus marquée, comme en témoigne sa teneur plus élevée en SO₃ (3,68 %).

Tableau III.18: Compositions chimiques des argiles naturelles algériennes et allemandes (Argile 1 et 3) (%).

Element(%)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	SO ₃
I A	51.93	23.52	9.52	5.78	1.78	2.28	0.27	3.68
I G	57.22	20.03	9.40	5.95	2.15	3.83	0.32	0.00

III.19. Analyse Macroscopique (Argile 3)



Figure III.37: photo macroscopique de l'argile 3 (I G).

L'échantillon se présente sous forme d'une poudre très fine ([Figure III.37](#)), homogène et sèche, de teinte rouge brique à ocre intense. La couleur est uniforme et saturée, traduisant une forte teneur en oxydes de fer (Fe_2O_3) intégrés dans la structure ou présents sous forme d'impuretés (hématite, goethite). La poudre semble plus dense et moins soyeuse que les argiles expansives (comme les montmorillonites).

III.20. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 3)

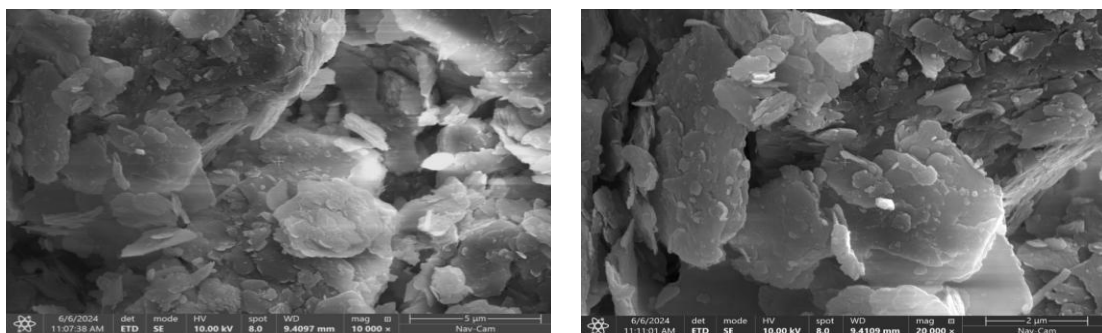


Figure III.38: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 3 (I G).

Les micrographies MEB ([Figure III.38](#)) mettent en évidence une morphologie lamellaire dense et ordonnée, constituée de feuillets épais, bien agencés et faiblement séparés, caractéristique d'un matériau argileux à dominante illitique associé à une composante smectitique secondaire. Les feuillets de silicate d'aluminium, partiellement liés par des cations interfoliaires tels que K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} , confèrent à l'argile un caractère faiblement expansible, en cohérence avec la compacité de la structure et la faible porosité interfoliaire liée.

Cette organisation traduit une bonne cohésion interne et une stabilité mécanique appréciable, en accord avec la composition chimique mise en évidence par l'analyse XRF, notamment les teneurs élevées en K_2O , Fe_2O_3 et CaO . La fraction smectitique contribue néanmoins à l'existence de sites d'échange cationique et à une capacité d'adsorption modérée. Par ailleurs, la présence de particules brillantes oxydées, associées aux oxydes de fer ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 9,4 \%$), participe à la coloration brun-rouge du matériau et suggère une réactivité de surface de type redox.

L'ensemble de ces caractéristiques confère à Argile 3 un comportement semi-expansif, compatible avec des applications d'adsorption contrôlée ou de barrière géotechnique stable.

III.21. Interprétation EDAX (Argile 3)

eZAF Quant Result - Analysis Uncertainty: 99.00 %

Element	Weight %	Atomic %
C K	7.9	12.5
O K	54.3	64.7
Mg K	1.2	0.9
Al K	8.5	6.0
Si K	16.9	11.5
K K	3.2	1.6
Ca K	1.3	0.6
Ti K	0.7	0.3
Fe K	5.1	1.7
Zn K	0.9	0.3

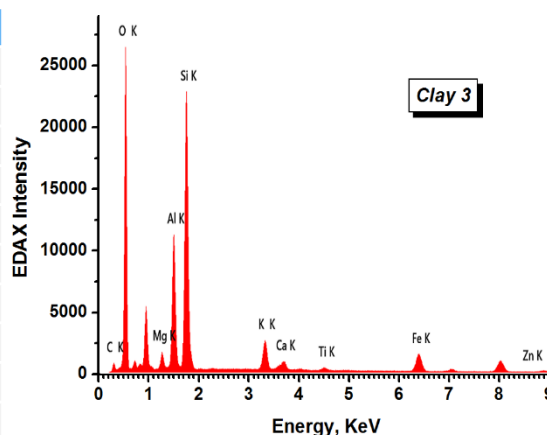


Figure III.39: Spectre EDX de l'argile 3.

L'analyse EDAX (Figure III.39) du point étudié met en évidence une matrice aluminosilicatée de type Si–Al–O caractérisée par un rapport Si/Al d'environ 2,0, typique des phyllosilicates 2:1 bien développé. La teneur élevée en potassium (~3,2 %) constitue une signature illitique nette, liée à la présence de K⁺ interfoliaire, tandis que les teneurs modestes en calcium et magnésium (≈ 2,5 %) indiquent une composante smectitique secondaire et une faible contribution carbonatée. Le fer (≈ 5,1 %) est attribué à des oxydes et/ou à une substitution ferrique au sein du réseau cristallin, suggérant l'existence de sites de réactivité redox, alors que le titane et le zinc apparaissent uniquement à l'état de traces, associés à des accessoires minéraux.

Ces résultats sont en parfaite cohérence avec les données XRF, qui révèlent des teneurs élevées en K₂O (~3,8 %), Fe₂O₃ (~9,4 %), ainsi que des teneurs modérées en CaO et MgO, confirmant la prédominance de l'illite accompagnée d'une smectite minoritaire. Ils concordent également avec les observations MEB, mettant en évidence des feuillets épais et compacts, une porosité interlamellaire limitée et un caractère peu expansible.

L'ensemble de ces éléments confirme qu'Argile 3 correspond à une argile illitique dominante, faiblement smectitique, présentant une capacité d'échange cationique modérée.

III.22. Analyse macroscopique (Argile 1)



Figure III.40: Photo macroscopique de l'argile 1 (IA) et gisement d'argile rouge à Khenchela.

L'échantillon se présente sous forme d'une poudre fine à très fine (Figure III.40), de couleur brun rougeâtre à ocre, à texture homogène. La granulométrie semble uniforme, sans présence visible de grains grossiers ou de matières organiques. La teinte rouge brique est un indicateur fort de la présence d'oxydes ferriques (Fe_2O_3) intimement associés à la matrice silico-alumineuse, phénomène fréquent dans les argiles illitique ou ferrillitique.

III.23. Étude morphologique : résultats MEB (Argile 1)

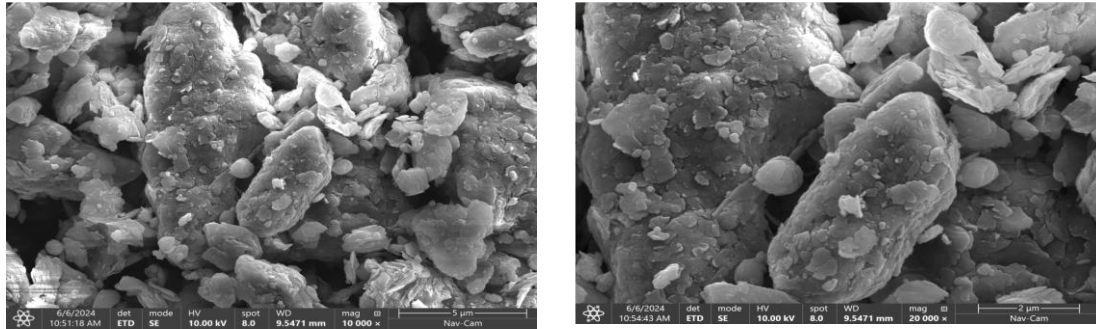


Figure III.41: Image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de l'argile 1 (I A).

Les images MEB (Figure III.41) de l'argile 1 permettent de distinguer plus clairement les feuillets individuels et confirment que le matériau correspond à une argile naturelle aluminosilicatée présentant une microstructure lamellaire compacte, associée à une hétérogénéité texturale modérée. Les feuillets apparaissent bien définis, tandis que la présence de particules accessoires contenant principalement Fe, Ti et Ca est observable à la surface. L'ensemble de ces caractéristiques est en cohérence avec les résultats de l'analyse XRF et confirme qu'Argile 1 est constitué d'une argile naturelle de type illite–smectite.

III.24. Interprétation EDAX (Argile 1)

eZAF Quant Result - Analysis Uncertainty: 99.00 %

Element	Weight %	Atomic %
C K	7.4	11.9
N K	0.9	1.3
O K	50.8	61.4
F K	1.7	1.8
Mg K	0.4	0.3
Al K	14.3	10.3
Si K	8.3	5.7
S K	0.1	0.1
K K	0.8	0.4
Ca K	11.4	5.5
Ti K	0.4	0.2
Fe K	2.2	0.8
Zn K	1.2	0.4

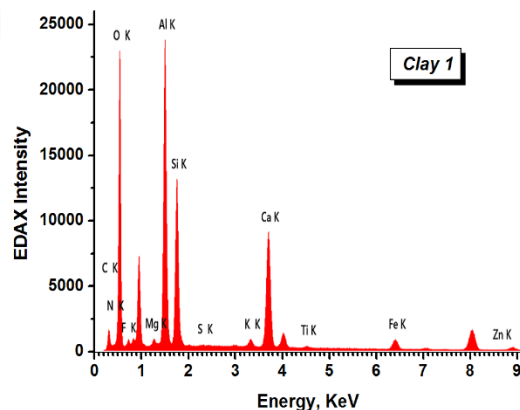


Figure III.42: Spectre EDX de l'argile 1.

Le spectre EDAX met en évidence une matrice aluminosilicatée dominée par l'oxygène, le silicium et l'aluminium, caractéristique des phyllosilicates de type illite–smectite. Des photos notables de calcium sont observées, accompagnées de signaux plus faibles de fer, potassium, magnésium, titane et zinc, ainsi que de traces de soufre, tandis que la présence de carbone et d'azote à faible nombre atomique est attribuée au revêtement et à la préparation de l'échantillon.

L'enrichissement local en calcium, cohérent avec les résultats XRF ($\text{CaO} \approx 5,8 \%$), suggère que le point analysé correspond à une zone plus calcique que la moyenne, probablement liée à des phases carbonatées ou sulfatées très fines (calcite, gypse/anhydrite) et/ou au calcium interfoliaire. La détection du potassium confirme la contribution illitique, tandis que la faible teneur en magnésium à ce point n'exclut pas la présence de domaines plus smectitiques ailleurs, l'EDAX étant une analyse localisée. Le fer modérément présent est attribué à des oxydes ferriques dispersés, responsables de la coloration brunâtre et de la réactivité redox de la surface. Le titane et le zinc apparaissant sous forme d'éléments accessoires localisés, le zinc pouvant correspondre à des inclusions minérales ou à une adsorption ponctuelle.

L'ensemble de ces observations confirme la nature illite–smectite de l'argile (illite–smectite naturelle hétérogène, à charge négative et à capacité d'échange cationique appréciable), la présence de phases calciques secondaires et d'oxydes Fe/Ti accessoires, en accord avec les résultats XRF et la morphologie observée en MEB.

III.25. Minéralogie (Argile 1 et 3)

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) (Figure III.43; 44) a été réalisée afin d'identifier les différentes phases minéralogiques présentes dans les argiles naturelles étudiées. Les photos de diffraction observées à $17,7^\circ$, $19,8^\circ$, $26,6^\circ$ et 35° sont attribuées respectivement aux plans cristallographiques (004), (110), (006) et (131) de la phase illitique (Sun *et al.*, 2023 ; Antosik *et al.*, 2023), et sont présentes dans les deux diffractogrammes des échantillons I A et I G. Le pic situé à $8,77^\circ$ correspond à l'espacement basal des plans (002), d'environ 10 Å (Shi *et al.*, 2015), et apparaît plus clairement dans l'argile naturelle I G que dans I A.

La présence de la kaolinite a été détectée en faible proportion, à travers des photos caractéristiques situées à 12,3°, 23,1°, 24,9° et 39°. Par ailleurs, le quartz a été identifié comme l'impureté principale dans les deux argiles naturelles, avec des photos localisées à 21°, 26,6°, 37° et 60°, ce qui constitue une occurrence courante dans les argiles naturelles ([Antosik et al., 2023](#) ; [Feng et al., 2017](#)).

Comparativement aux échantillons non modifiés, les diffractogrammes XRD des illites modifiées par le HDTMA ne montrent pas de modifications majeures de la structure cristalline globale. Néanmoins, une faible photo de réflexion (001) apparaît autour de 31 Å dans les échantillons I AM et I GM. Ce pic est attribué à une intercalation partielle des cations HDTMA⁺ dans l'espace interfoliaire de l'illite, suggérant la formation possible d'un arrangement bicouche limité ou désordonné.

Bien qu'une quantité de HDTMA équivalente à 1 CEC ait été utilisée théoriquement suffisante pour occuper l'ensemble des sites échangeables la faible intensité du pic (001) peut être expliquée par les contraintes structurales propres à l'illite. Celles-ci comprennent une charge de feuillets faible et fixe, un espacement interfoliaire étroit, ainsi que de fortes interactions électrostatiques, en particulier dues à la présence des ions K⁺, qui limitent la capacité de gonflement de l'illite et son aptitude à accueillir de gros cations organiques tels que HDTMA⁺.

Ainsi, la modification organique semble s'être produite principalement à la surface externe des particules d'illite, avec une intercalation partielle ou localisée entre les feuillets. Malgré la faible intensité du pic (001), son apparition confirme néanmoins qu'un certain degré de modification organophile de l'illite a bien été atteint.

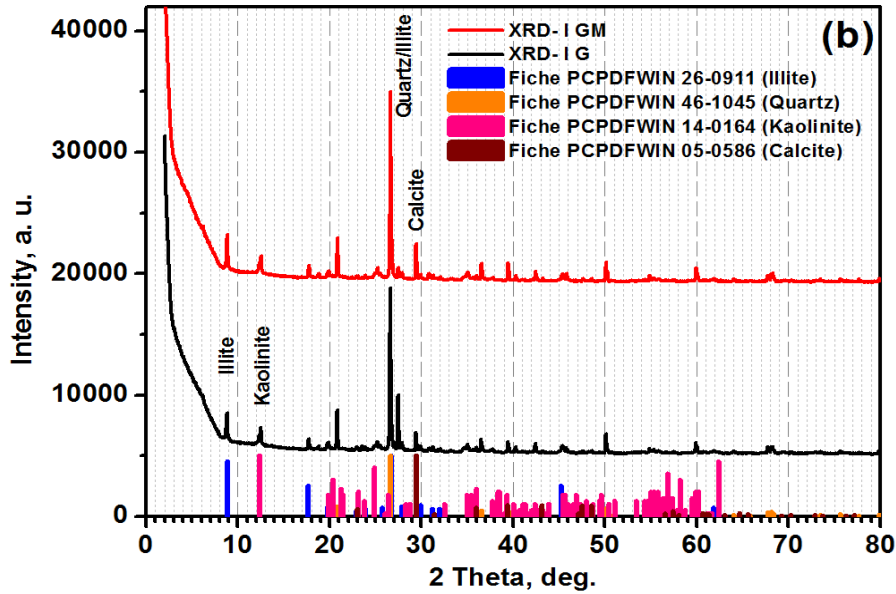


Figure III.43: Les modèles XRD d'argile 3 naturelle et modifiée (I G ; I GM).

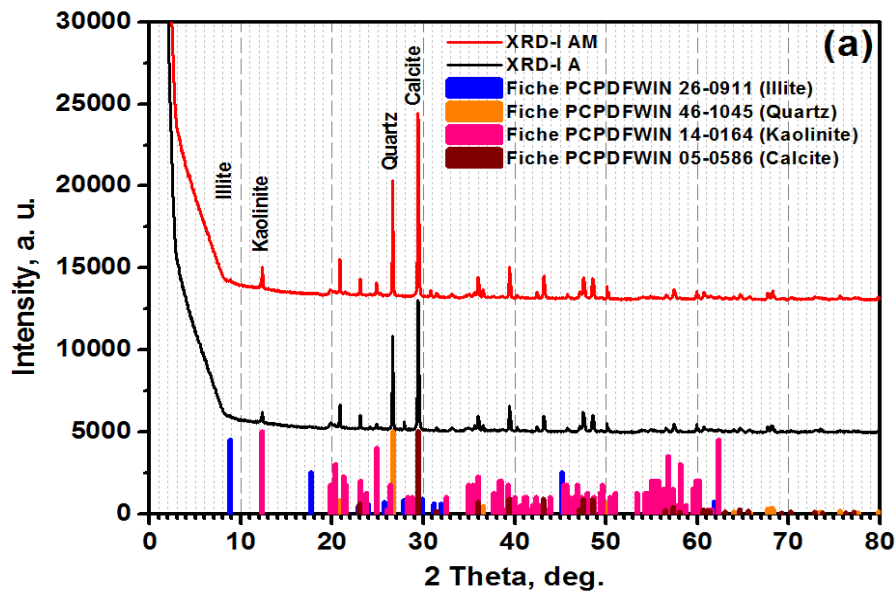


Figure III.44: Les modèles XRD d'argile 1 naturelle et modifiée (I A ; I AM).

III.26. Analyse FTIR (Argile 1 et 3)

« Les spectres FTIR de RB5 et HDTMA ont été interprétés dans le travail précédemment publié, dans la section FTIR consacrée aux argiles 2 et 4. Par conséquent, cette section se concentre uniquement sur l'analyse FTIR des argiles naturelles et modifiées 1 et 3. »

L'analyse FTIR a également été réalisée afin de confirmer la présence du HDTMA dans les argiles naturelles étudiées. Les spectres FTIR, présentés à la [Figure III.45a et b](#), montrent des bandes caractéristiques de la kaolinite, notamment les vibrations d'élongation des groupes hydroxyles (-OH) à environ 3699 cm^{-1} et 3625 cm^{-1} ([Shi et al., 2015](#) ; [Antosik et al., 2023](#)), en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X (XRD). De plus, les bandes associées à 753 cm^{-1} et 532 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de déformation Si-O-Al ([Antosik et al., 2023](#)), tandis que la bande à 910 cm^{-1} correspond aux vibrations Al-OH . Les bandes situées à 1031 cm^{-1} et 468 cm^{-1} sont associées aux vibrations d'élongation Si-O ([Shi et al., 2015](#) ; [Antosik et al., 2023](#)). Il convient de noter que la bande observée à 1430 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon IA a été attribuée à la présence de calcite ([Hazarika et al., 2024](#)).

La bande IR située à 1635 cm^{-1} correspond aux vibrations de flexion des molécules d'eau associées aux cations Al et Mg dans la structure argileuse. Une diminution notable de l'intensité de cette bande après modification par le HDTMA a été observée, indiquant une réduction de la teneur en eau, probablement due au remplacement des cations échangeables hydratés par les ions HDTMA^+ . Une observation similaire a été rapportée par [Biglari et al. \(2018\)](#) pour un autre type d'argile, où ce comportement FTIR a été attribué au même mécanisme d'échange ionique.

En outre, les spectres FTIR des adsorbants modifiés (I GM et I AM) montrent des bandes caractéristiques dans la région $2850\text{--}2920\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des groupes -CH_2 et -CH_3 des longues chaînes alkyles du HDTMA. La présence de ces bandes confirme la modification réussie de l'illite par le HDTMA, comme rapporté dans des études antérieures sur des argiles modifiées par ce tensioactif ([El-Kordy et al., 2023](#)). De plus, une bande de vibration de flexion observée autour de 1472 cm^{-1} , attribuée au mode de flexion -CH_2 , constitue une preuve supplémentaire du processus d'échange ionique entre Na^+ et HDTMA^+ , concernant l'intercalation du tensioactif dans la structure argileuse. Des interprétations similaires ont été rapportées dans la littérature, où ces changements spectaculaires ont été associés au remplacement des ions Na^+ et à la perte de l'eau interfoliaire lors de la modification par le HDTMA ([El-Kordy et al., 2023](#)). Malgré les différences de nature minéralogique des argiles, les similitudes spectrales figurent dans cette étude permettant un mécanisme de modification comparable.

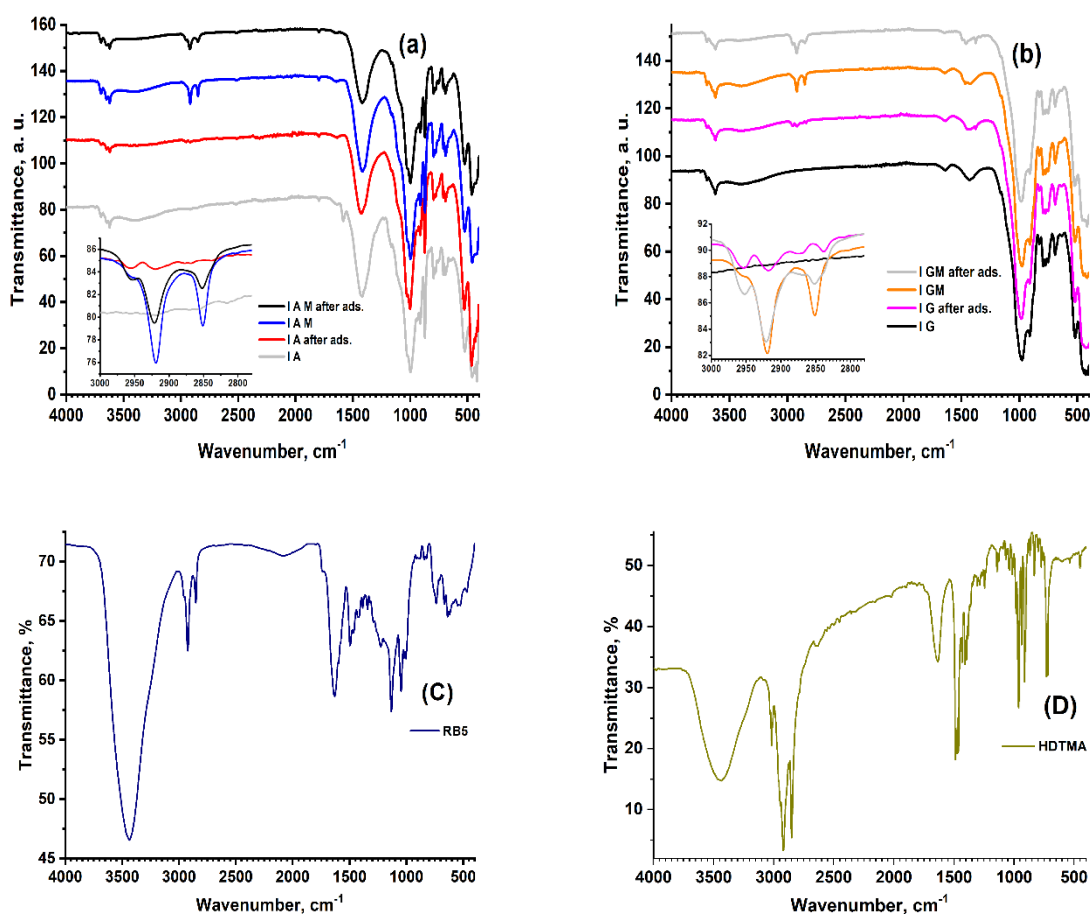


Figure III.45: Analyse du spectre FTIR des (Argile 1 et 3) naturelles et modifiées par HDTMA ou/et RB5 (a,b), RB5 (c), HDTMA (d).

III.27. ATG/DTG (Argile 1 et 3)

Les mesures thermogravimétriques (TGA) et thermogravimétriques dérivées (DTG) confirment à nouveau la réussite de la modification par HDTMA et, pour plus de clarté, révèlent que les échantillons modifiés I AM et I GM (Figure.III.46b, d) révèlent un domaine supplémentaire de perte de masse entre ~200 et 400/450 °C, avec des maxima DTG autour de ~251 °C et ~410–418 °C, attribués à la décomposition/oxydation en étapes de l'HDTMA (Barhoumi *et al.*, 2019 ; Lima *et al.*, 2010). Ces échantillons présentent également une perte de masse réduite sous 150 °C, par rapport à leurs précurseurs naturels, ce qui est cohérent avec une hydrophobicité de surface accumulée et un échange partiel de cations intercalaires par HDTMA⁺ plutôt qu'un remplacement direct de l'eau. Les argiles naturelles I A et I G présentent trois étapes de perte de masse

entre 25 et 900 °C : la première étape (25–200 °C) montre deux maxima DTG proches de ~75 et ~140 °C ([Figure.III.46a, c](#)), en raison de la désorption de l'eau physiosorbée et faiblement intercalée dans les espaces intercalaires et les cavités structurales ([El-Kordy et al., 2023](#)), avec des pertes respectives de ~1,99 % (I A) et ~1,23 % (I G) ; l'intervalle 200–400 °C ne présente aucune perte de masse significative ni de maxima DTG discernables, ce qui indique une stabilité relative ; la deuxième étape (400–600 °C) présente une large bande avec un maximum de DTG autour de ~500 °C pour les deux argiles, attribuée à la déshydroxylation des groupes –OH structuraux, avec des pertes respectives de ~3,24 % (I A) et ~2,28 % (I G) ([Barhoumi et al., 2021](#) ; [Sun et al., 2023](#)) ; la troisième étape (600–900 °C) est régie par la décomposition des carbonates (libération de CO₂), où I A présente un intense maximum DTG à ~752 °C, caractéristique du calcite, tandis qu'I G présente une réponse plus faible en deux étapes avec des pics à ~683 °C et ~714 °C, caractéristiques du dolomite et une amplitude globale beaucoup plus faible, ce qui témoigne d'une matrice plus propre et moins riche en carbonates ([Abrougui et al., 2018](#) ; [Antosik et al., 2023](#)). Il est important de noter que ces signatures de carbonates à haute température persistent dans I AM et I GM après modification, fortement dans le dérivé algérien et légèrement dans le dérivé allemand, ce qui démontre que la modification organique n'élimine pas les impuretés carbonatées, tandis que la bande de déshydroxylation à température moyenne est conservée dans les quatre échantillons, ce qui indique la préservation du cadre de l'illite.

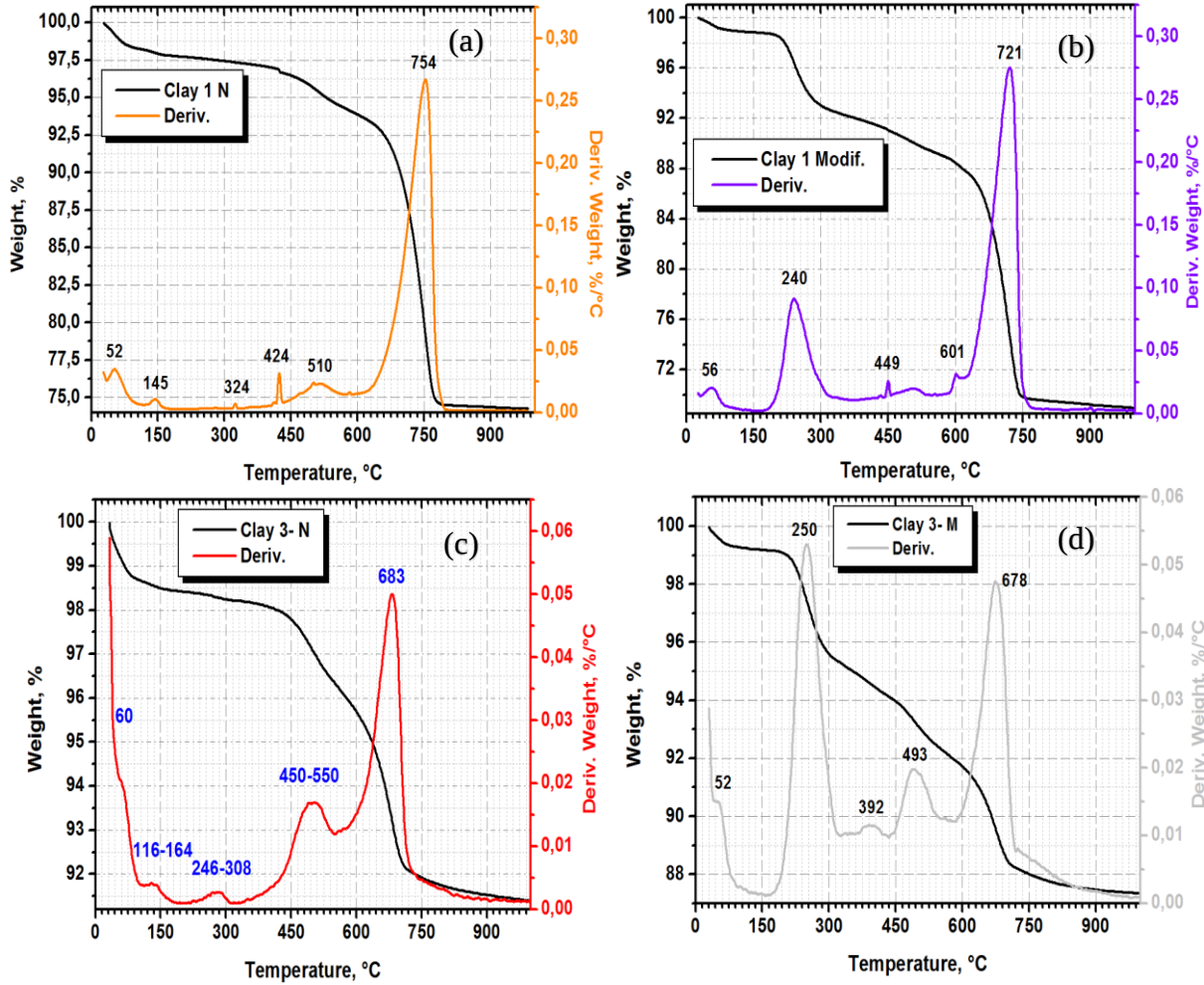


Figure III.46: Analyse TGA/DTG des argiles (Argile 1 et 3) naturelles (a,c) et modifiées (b,d).

III.28. Analyse Granulométrique (Argile 1 et 3)

Un facteur important dans l'évaluation des performances des matériaux argileux pour des applications de surface, telles que l'adsorption, est leur distribution granulométrique. Une attention particulière est accordée à la proportion de particules fines ($<2 \mu\text{m}$) dans les produits céramiques (comme cité dans [Maalla et al., 2021](#) ; [Boussen et al. 2016](#) ; [Abdelmalek et al. 2017](#)). Le [Tableau III.19](#) reprend l'analyse de la taille des grains des échantillons d'illite examinés, qui est illustrée dans la [Figure III.47](#). Les résultats des quatre échantillons diffèrent nettement les uns des autres. Les caractéristiques de l'échantillon I A incluent une très faible teneur en sable ($>60 \mu\text{m}$) de 1,37 %, un pourcentage de citron ($2-60 \mu\text{m}$) de 83,80 %, et une très forte fraction d'argile ($<2 \mu\text{m}$) de 14,83 %. Avec une augmentation du limon à 90,73 % et une légère

diminution du sable à 1,10 %, son homologue modifié, I AM, présente une diminution de la concentration d'argile à 8,17 %.

La fraction d'argile dans l'échantillon I G est de 8,29 %, la teneur en citron est de 89,56 % et le contenu en sable est de 2,15 %. Sous sa forme modifiée, I GM, la teneur en limon augmente à 94,54 %, le sable passe à 4,01 %, et la fraction d'argile chute de manière drastique à 1,45 %. La fraction limoneuse prédomine dans tous les échantillons, en particulier dans les matériaux modifiés, où l'I GM présente la plus forte concentration de limon.

L'aggrégation des particules ou les altérations de surface pendant le traitement pourraient être à l'origine de la diminution de la teneur en argile après modification, en particulier dans le cas d'I GM. L'échantillon I A est classé comme un limon argileux, I AM et I G comme des argiles limoneuses, et I GM comme un matériau limoneux avec une faible proportion d'argile, selon la distribution granulométrique globale. (Comme cité dans [Maalla et al., 2021](#) ; [Dondi 1999](#) ; [Diko et al. 2011](#)) Les matériaux riches en argile adaptés aux applications céramiques sont généralement classés comme argile, argile limoneuse ou limon.

Tableau III.19: Résultats de l'analyse granulométrique (Argile 1 et 3).

	Sable (2 mm- 63 µm) (%)	Limon (63 µm – 2 µm) (%)	Argile (< 2 µm) (%)
I A	2.11	83.06	14.83
I AM	5.58	86.42	8
I G	1.56	90.15	8.29
I GM	7.43	91.12	1.45

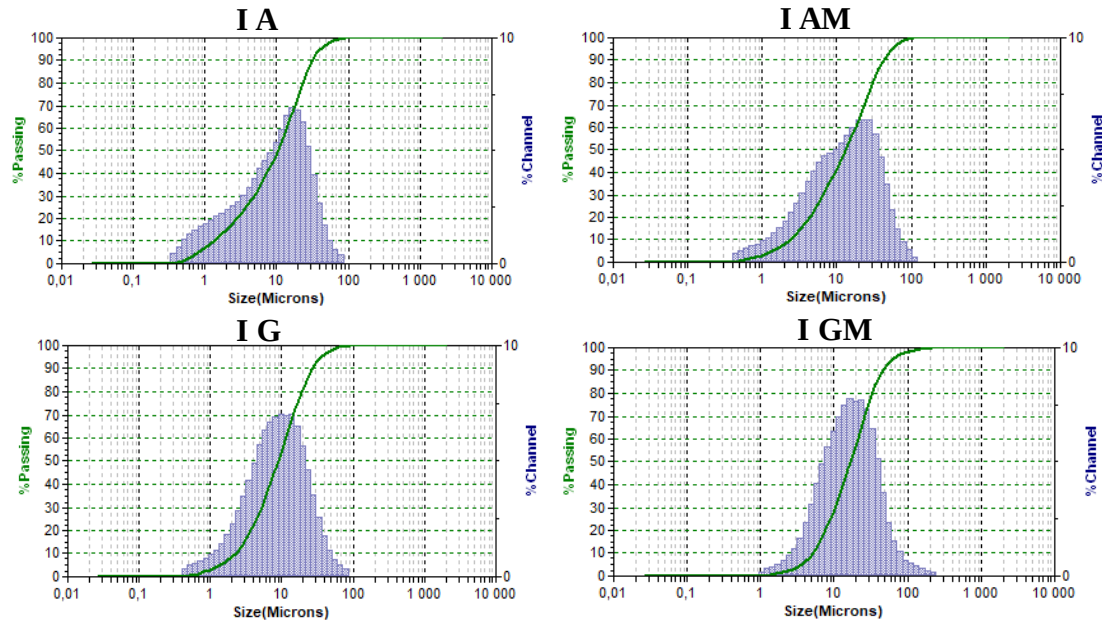


Figure III.47: Dispersion de la taille des particules et pourcentage pondéral cumulé (courbes vertes) des argiles étudiées (Argile 1 et 3).

III.29. Capacité d'échange cationique (CEC) (Argile 1 et 3)

Les valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) des deux échantillons étudiés, 27 mequiv/100 g pour I A et 20 mequiv/100 g pour I G, se situent dans la plage typique documentée pour ce type de phyllosilicate 2:1 non expansible. Puisque Si^{4+} est remplacé par Al^{3+} dans la couche tétraédrique, cette substitution génère une charge négative permanente. Un facteur clé dans l'évaluation de la réactivité de l'argile et de son adéquation pour des applications environnementales, telles que l'adsorption des contaminants, est sa capacité modérée à retenir et échanger des cations, ce qui est indiqué par la valeur de la CEC obtenue. En fonction du caractère minéralogique du minéral et de sa source géologique, la CEC de l'illite varie entre 20 et 40 mequiv/100 g, ce qui est cohérent avec les résultats précédents ([Jordaan, 2007](#)).

III.30. Potentiel zêta (Argile 1 et 3)

Les expériences de potentiel zêta montrent que la charge de surface et le comportement colloïdal global des argiles I A et I G sont considérablement modifiés par l'ajout de HDTMA. Il existe une légère instabilité dans la suspension, car les

particules sont plus susceptibles de flocculer et de se déposer en raison de la diminution de la répulsion électrostatique causée par cette charge de surface relativement faible.

Cependant, dès l'ajout de HDTMA, un changement notable de la charge de surface se produit. Les argiles modifiées par HDTMA (I AM et I GM), qui présentent un potentiel zêta positif entre +20 et +40 mV ([Figure III.48](#)), sont créées lorsque le tensioactif cationique se trouve aux sites négatifs à la surface des argiles I A et I G, entraînant une inversion de la charge de surface.

Ce changement entraîne une meilleure dispersion et une plus grande stabilité colloïdale, intensifiant ainsi la répulsion des particules. Cet effet va au-delà de la théorie. L'inversion de la charge de surface des zéolites traitées par HDTMA a considérablement amélioré leur capacité à adsorber des ions métalliques tels que Cu^{2+} et Cr(VI) , Selon une étude de [Zekavat et al. \(2020\)](#).

Dans une étude similaire, [Liu et al.](#) ont trouvé des niveaux de potentiel zêta allant jusqu'à +44,80 mV dans des conditions aquatiques spécifiques lors de l'utilisation d'argiles modifiées par HDTMA pour éliminer les algues dangereuses responsables des marées rouges. Cette charge plus élevée a favorisé une meilleure dispersion et une efficacité accrue dans l'élimination des particules ([Liu et al., 2022](#)).

En conclusion, l'ajout de HDTMA aux argiles IA et IG modifie radicalement leurs caractéristiques électrocinétiques, améliorant ainsi leur capacité à adsorber les ions du (RB5), comme démontré dans notre étude actuelle, et améliorant à la fois leur dispersion en suspension et leur efficacité dans les applications de nettoyage environnemental.

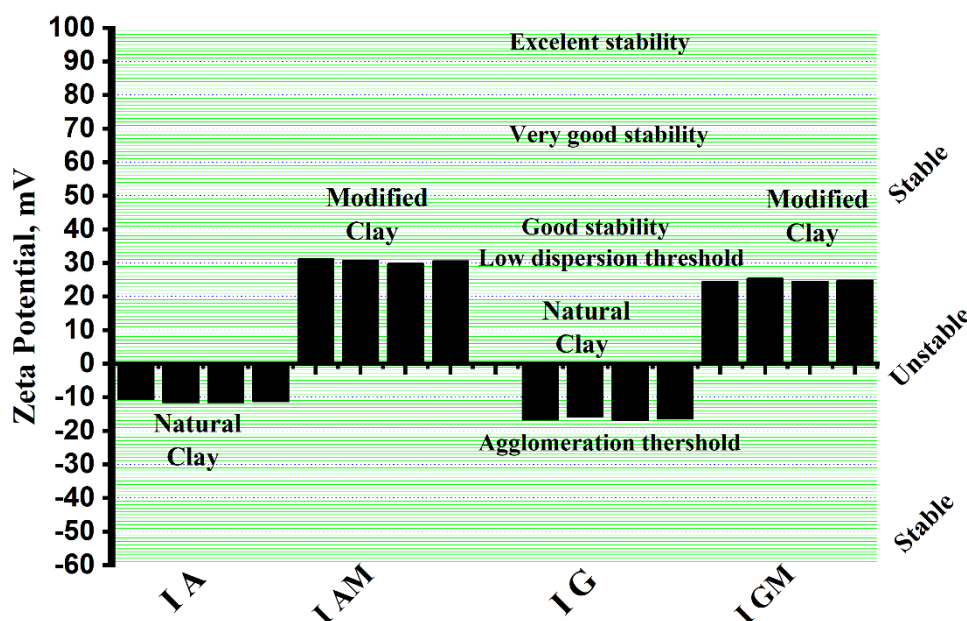


Figure III.48: Potentiel zêta des argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3).

III.31. Conductivité électrique (Argile 1 et 3)

Après le traitement par HDTMA, la conductivité électrique des argiles I A et I G a chuté de manière significative, comme le montre la [Figure III.49](#), mettant en évidence des changements structuraux et électrochimiques majeurs au sein de la matrice argileuse. En particulier, la conductivité a diminué dans l'échantillon I A de 0,816 mS/cm à 0,148 mS/cm par rapport à sa forme modifiée I AM, et dans l'échantillon I G de 0,774 mS/cm à 0,368 mS/cm par rapport à la forme modifiée I GM. Cette baisse est principalement expliquée par le remplacement des petits cations inorganiques (tels que Na^+ et K^+) par les plus gros ions organiques HDTMA^+ , ce qui réduit la concentration des porteurs de charge libres dans les espaces intercalaires et les pores et diminue la mobilité ionique.

L'objectif principal de l'HDTMA est d'augmenter l'affinité de l'argile pour les polluants organiques tels que le Reactive Black 5 (RB5), mais il a également provoqué un changement notable du potentiel zêta vers des valeurs plus positives. Cette inversion améliore l'efficacité de l'adsorption, améliorant l'attraction électrostatique entre les molécules de colorant chargées négativement et la surface argileuse chargée positivement. La réussite de la fonctionnalisation organique de la structure argileuse est

confirmée par la diminution enregistrée de la conductivité et l'augmentation de la charge de surface positive. Cela souligne la double fonction de l'HDTMA, qui consiste à modifier la chimie de surface et à affecter le transport électrochimique.

Peu d'études ont examiné les effets de l'HDTMA sur la conductivité électrique, bien que des recherches antérieures aient rapporté ses effets sur la microstructure des argiles et leur comportement d'adsorption (*Frost et al., 2006*), ainsi que les réarrangements induits par l'intercalation du tensioactif dans les couches intercalaires (*Issaoui et al., 2020*). Les résultats actuels constituent ainsi une nouvelle contribution à la connaissance de l'interaction entre la modification de surface et les caractéristiques électrochimiques dans les argiles traitées par HDTMA.

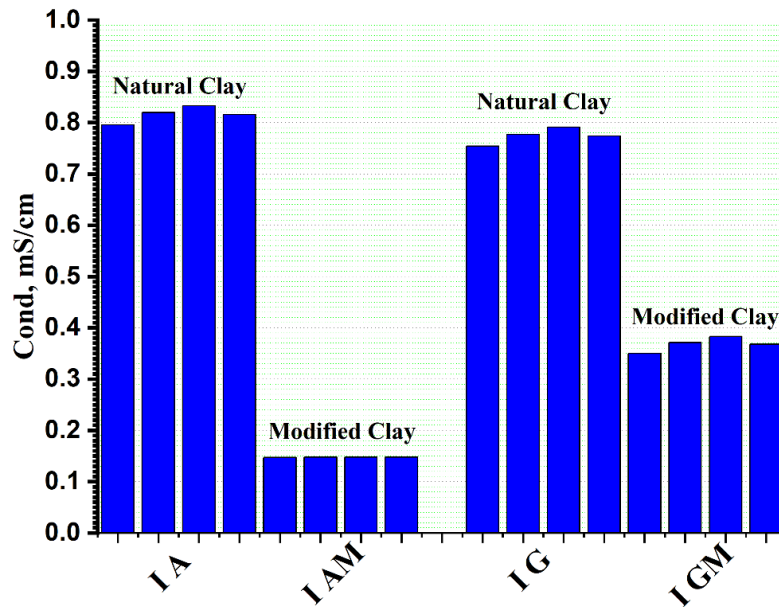


Figure III.49: Conductivité électrique des argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3).

III.32. Mobilité électrophorétique (EM) (Argile 1 et 3)

Après la modification par HDTMA, un changement notable de la mobilité électrophorétique des échantillons d'illite a été observé, comme indiqué dans la [Figure III.50](#). Des valeurs de mobilité négative ($-0,816$ et $-1,294 \mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{V}\cdot\text{s}$, respectivement) ont été enregistrées pour les échantillons naturels (I A et I G), suggérant des surfaces

chargées négativement, caractéristiques des argiles non modifiées. Une inversion nette de la charge de surface a été indiquée par les valeurs de mobilité positives (2,399 et 1,944 $\mu\text{m}\cdot\text{cm}/\text{V}\cdot\text{s}$) des échantillons modifiés par HDTMA (I AM et I GM). Ce type de changement indique une augmentation significative du potentiel zêta. Le fait que l'HDTMA produise avec succès des surfaces d'organoclay extrêmement positives est confirmé par des recherches similaires sur des argiles modifiées par HDTMA, qui ont rapporté des potentiels zêta aussi élevées que +47,8 mV, bien supérieures aux valeurs de leurs homologues non modifiés (Choi et al., 2023). Ces résultats soulignent l'efficacité avec laquelle l'HDTMA inverse la charge de surface des argiles et renforce les interactions électrostatiques avec les espèces anioniques, confirmant ainsi la formation de surfaces d'organoclay chargées positivement.

Fait intéressant, bien que l'échantillon I GM ait la plus grande capacité d'adsorption maximale (Q_{max}), l'échantillon I AM a montré la valeur de mobilité la plus élevée. Cela implique que des éléments structuraux tels qu'un plus grand espacement intercalaire et une meilleure accessibilité des sites d'adsorption, tous deux soutenus par la modification organique, ont un impact sur l'efficacité d'adsorption en plus de la charge de surface. De plus, la procédure d'adsorption a été réalisée dans des conditions acides, ce qui a renforcé l'interaction électrostatique entre les molécules de colorant chargées négativement et la surface modifiée chargée positivement.

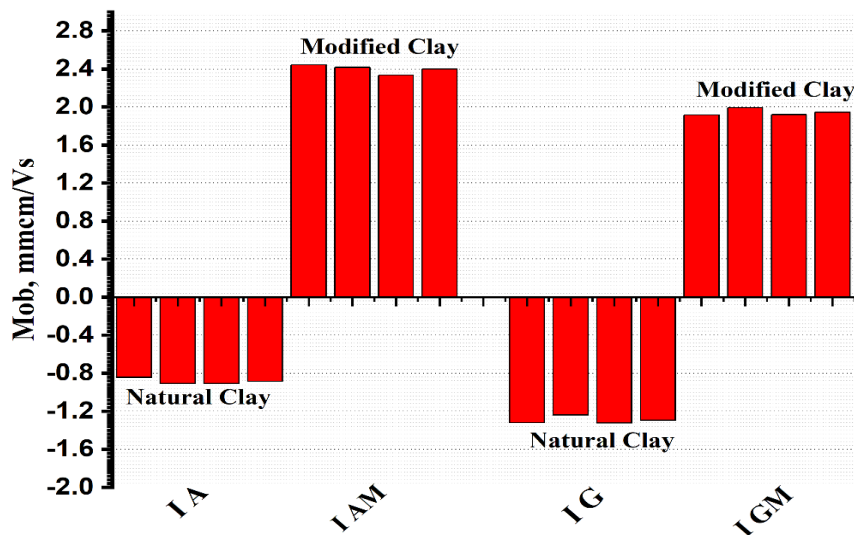


Figure III.50: Mobilité électrophorétique des argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3).

Chapitre IV

Etude d'adsorption de réactive black 5 (RB5) par les argiles étudiées (naturelles et modifiées)

Ce chapitre présente les résultats relatifs à l'étude de l'adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5) par différentes argiles naturelles et modifiées.

Il regroupe les résultats issus d'un travail ayant fait l'objet d'une publication scientifique, ainsi que les résultats complémentaires provenant d'un second travail réalisé dans le cadre de cette thèse et non encore publiés.

L'ensemble des résultats est présenté selon une approche comparative afin d'évaluer l'influence de la nature des argiles sur les performances d'adsorption.

IV.1. Introduction

Comme tout phénomène de transfert, l'adsorption se soumet à un mécanisme d'échange entre les phases en contact. Le processus d'adsorption est influencé par les propriétés physicochimiques du système ainsi que par les conditions de fonctionnement du procédé. Cela utilise le potentiel des forces motrices, le gradient de concentration et le coefficient de diffusion à travers les pores. Il facilite une meilleure compréhension des phénomènes physiques et/ou chimiques impliqués. On l'utilise fréquemment pour examiner les paramètres de fonctionnement (comme le pH, la température, etc.), ainsi que pour représenter l'équilibre d'adsorption et établir les paramètres thermodynamiques à l'équilibre (*Deliyanni et al., 2007 ; Wartelle et Marshall, 2006*).

Dans ce chapitre, l'ensemble des résultats expérimentaux est présenté et discuté. Nous mettons en évidence l'adsorption du Réactive Black 5 (RB5), choisi comme polluant modèle, sur deux supports : (i) une montmorillonite naturelle et (ii) une montmorillonite modifiée par l'hexadecyltriméthylammonium bromide (HDTMA), préparée à sa concentration optimale (100 g.L^{-1}), utilisés comme adsorbants. Pour chaque adsorbant, une recherche expérimentale a été réalisée afin d'examiner l'impact de certains paramètres physicochimiques sur la capacité d'adsorption des matériaux solides employés. On étudie également la nature de l'isotherme d'adsorption et la cinétique d'adsorption.

L'objectif principal étant de démontrer la rentabilité et l'efficacité des matériaux solides, à l'état brut et après modification chimique.

Les résultats présentés dans cette section ont fait l'objet d'une publication scientifique.

IV.2. Mode opératoire

✓ Préparation de la montmorillonite lavée à l'eau (Mnt_eau)

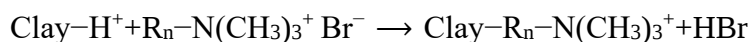
Les échantillons bruts de montmorillonite (Mnt) ont été séchés à 80 °C pendant 24 h, puis broyés et tamisés. Pour éliminer les impuretés solubles, 50 g d'argile brute ont été dispersés dans 3 L d'eau distillée et agités 24 h à 25 °C (température ambiante). La suspension a ensuite été transférée dans une éprouvette graduée de 3 L et laissée au repos 48 h. La fraction aqueuse du tiers supérieur de la suspension a été éliminée, et la phase argileuse récupérée par centrifugation (10 min, 5000 tr.min⁻¹). L'argile lavée a été resséchée à 80 °C pendant 24 h, broyée finement et stockée pour les étapes ultérieures (voir [Figure IV.51A](#)).

✓ Synthèse de l'organo-argile (Mnt-HDTMA, 1 CEC)

L'organo-argile a été obtenue par échange cationique de la Mnt lavée avec le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br).

1. **Pré-mise en solution du tensioactif** : une solution contenant 10 mL de HCl 1 N et la quantité stœchiométrique de HDTMA-Br équivalente à la CEC de l'argile (1 CEC) a été agitée 3 h jusqu'à dissolution complète du tensioactif.
2. **Échange sur l'argile** : 10 g de Mnt lavée ont été ajoutés à la solution et agités 6 h pour permettre l'échange des cations compensateurs par les cations ammonium quaternaires.
3. **Séparation et lavage** : la suspension a été centrifugée (15 min, 8000 tr.min⁻¹) ; le solide récupéré a été lavé à l'eau distillée à plusieurs reprises jusqu'à disparition des ions bromure, vérifiée par test au nitrate d'argent (absence de précipité d'AgBr).
4. **Séchage et conditionnement** : le produit final a été séché à 70 °C pendant 24 h, broyé au mortier (voir [Figure IV.51B](#)) et étiqueté Mnt AM et Mnt GM.

✓ Schéma d'échange (représentation simplifiée)



Où $\text{R}_n\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+$ représente le cation ammonium quaternaire de l'HDTMA fixé sur les sites d'échange de la montmorillonite.

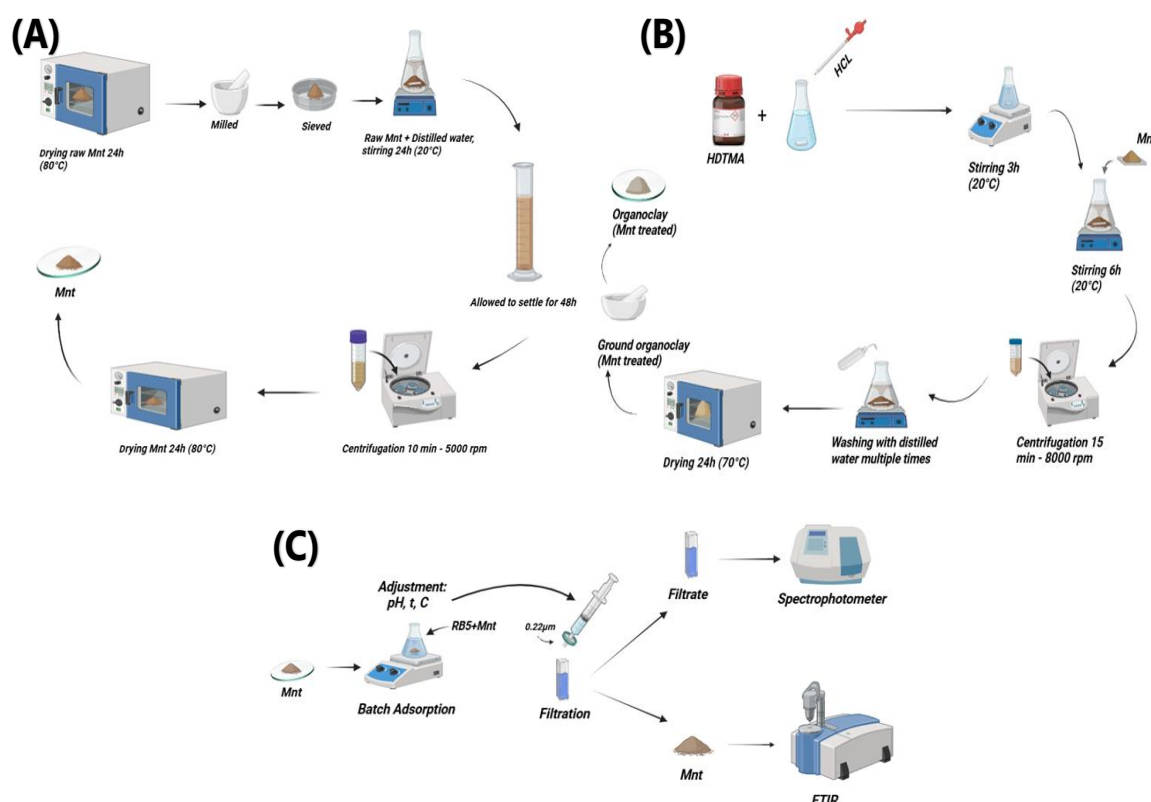


Figure IV.51: (A) Procédé de lavage à l'eau de la Mnt ; (B) Organomodification par HDTMA/HCl ; (C) Schéma des essais d'adsorption du RB5 (mode batch).

IV.3. Expérimentation en mode batch (Argile 2 et 4)

L'influence du pH, du temps de contact et de la concentration initiale sur l'adsorption du RB5 par les montmorillonites naturelles et modifiées a été étudiée en mode batch.

✓ Protocole général

- Dans chaque essai, on introduit 0,05 g d'adsorbant dans un flacon conique contenant 50 mL d'une solution synthétique de RB5 ($C_0=25$ à 300 mg. L^{-1}).

- Les suspensions sont placées dans un agitateur-incubateur à 100 rpm, 60 min de contact, à 25 °C, en ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois (pH, temps ou C_0).
- À des intervalles définis, on prélève 2 mL, on sépare l'argile par microfiltration, puis on mesure la concentration résiduelle par UV-Vis (T80+), $\lambda=598$ nm (voir [Figure IV.51C](#)).
- Lorsque nécessaire, le pH initial est ajusté (HCl/NaOH, 0,1 M).

✓ **Traitement des données**

La quantité de colorant adsorbée par gramme d'adsorbant est calculée à partir des relations usuelles :

$$q_e = ((C_0 - C_e)/m)V \quad (14)$$

$$q_t = ((C_0 - C_t)/m)V \quad (15)$$

Où C_0 , C_t et C_e (mg/L) sont les concentrations initiales, à l'instant t et à l'équilibre ; V (L) est le volume de solution et m (g) la masse d'adsorbant.

IV.4. Adsorption d'un colorant azoïque (Réactive Black 5, RB5)

Les expériences d'adsorption du Réactive Black 5 (RB5) ont été conduites en mode batch et à température ambiante. Le suivi analytique s'est appuyé sur la spectrophotométrie UV-Visible (double faisceau Agilent Cary 7000) à la longueur d'onde d'absorption maximale du RB5, $\lambda_{\max} = 598$ nm.

✓ **Préparation et étalonnage**

- Une solution mère de RB5 a été obtenue en dissolvant 200 mg de poudre de colorant dans 1 L d'eau distillée.
- À partir de cette solution, une série de dilutions a été préparée afin de couvrir la gamme 25–300 mg. L⁻¹ et d'établir la courbe d'étalonnage (voir [Figure IV.52](#)).
- Les concentrations finales ont été déterminées à l'aide du spectrophotomètre UV-vis et la quantité maximale adsorbée (Q_{ad} , mg. g⁻¹) de RB5 a été calculée à l'aide de la formule (14).

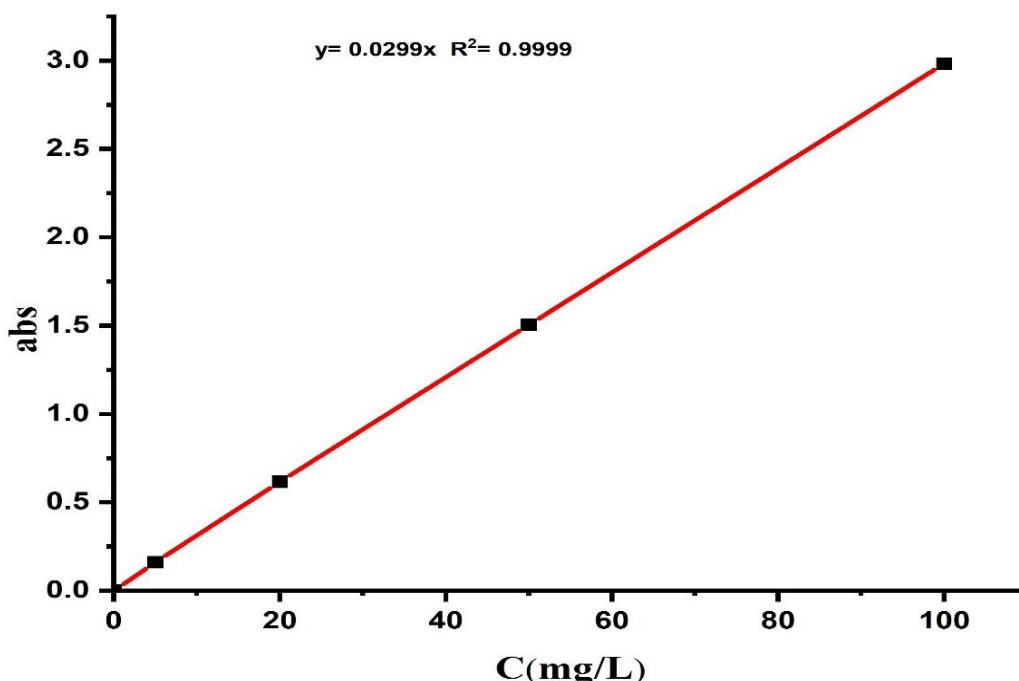


Figure IV.52: Courbe d'étalonnage de RB5.

IV.5. L'effet du pH (Argile 2 et 4)

Le pH contrôle fortement l'adsorption du Réactive Black 5 (RB5) sur les argiles brutes et modifiées, via la charge de surface pH-dépendante de l'argile et celle du colorant. Les valeurs de pH_{PZC} des argiles considérées (Figure IV.53) s'échelonnent de 4,88 à 7,2 : en dessous de ce seuil, la surface est globalement positive, ce qui favorise l'attraction électrostatique du RB5 (anionique) et donc des rendements plus élevés en milieu acide (Munagapati et al., 2018). En accord, la décoloration maximale est observée à pH 2 pour l'ensemble des échantillons (Figure IV.54). À pH bas, la charge positive accrue des argiles brutes et des organo-argiles renforce l'interaction avec les groupes sulfonates ($-SO_3^-$) du RB5 ; à l'inverse, quand le pH augmente, la charge positive s'atténue et l'adsorption diminue (Silva et al., 2018).

Les résultats expérimentaux confirment cette tendance : à $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, les capacités d'adsorption à pH 12 sont de 20,22 et 25,55 mg.g^{-1} pour Mnt A et Mnt AM, et de 19,89 et 23,15 mg.g^{-1} pour Mnt G et Mnt GM ; elles augmentent à pH 2 pour

atteindre 23,18 et 27,66 mg.g⁻¹ (Mnt A, Mnt AM) et 22,08 et 26,02 mg.g⁻¹ (Mnt G, Mnt GM). Cette amélioration à bas pH s'explique par des forces électrostatiques plus intenses lorsque la surface est positive (pH < pHPZC) (*Jalali Sarvestani et Doroudi, 2020*). En milieu basique, la présence d'ions OH⁻ en excès compète avec le RB5 sur les sites actifs et la surface perd sa charge positive, ce qui affaiblit davantage les interactions et réduit l'adsorption (*Bhaumik et al., 2016*). En conséquence, l'efficacité d'élimination et la capacité d'adsorption décroissent généralement lorsque le pH augmente de 2 à 12.

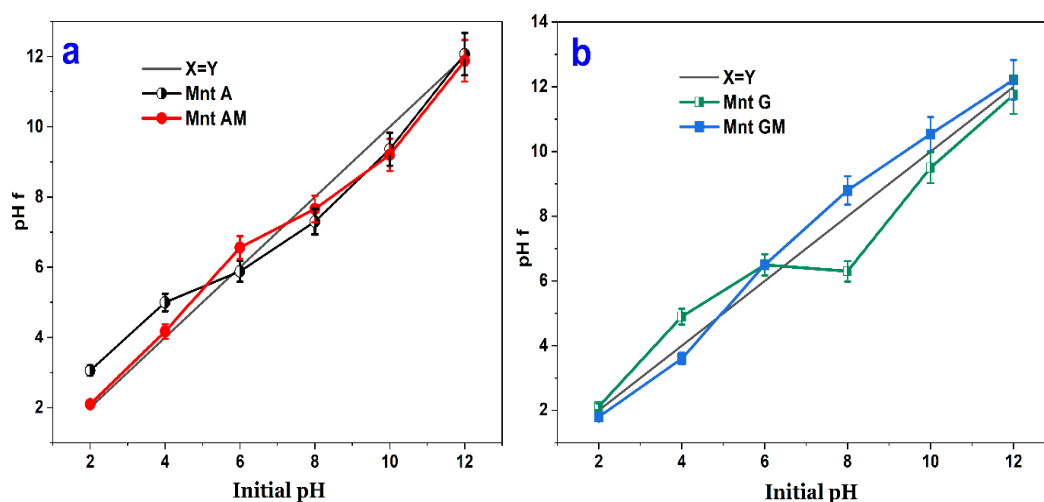


Figure IV.53: pH au point de charge nulle (pHPZC) des différents matériaux (Argile 2 et 4).

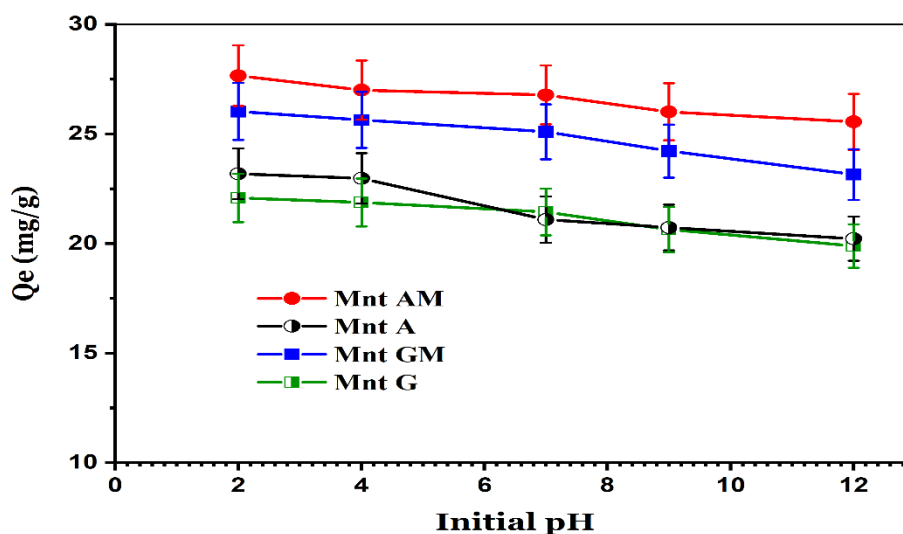


Figure IV.54: Influence du pH initial sur l'efficacité d'adsorption du RB5 par les argiles (Argile 2 et 4)
[m/V= 1 g.L⁻¹, t= 60 min, C₀= 100 mg.L⁻¹].

IV.6. Effet du temps de contact : étude cinétique (Argile 2 et 4)

La cinétique d'adsorption décrit la vitesse à laquelle les molécules de Reactive Black 5 (RB5) se fixent sur la surface des argiles. Comme l'illustre la [Figure IV.55](#), la capacité d'adsorption de l'ensemble des échantillons atteint quasi-l'équilibre en ~60 min. Les organo-argiles présentent systématiquement des performances supérieures aux argiles naturelles, avec des capacités s'échelonnant de 39,4 à 69,0 mg.g⁻¹ selon l'ordre :

$$\text{Mnt AM} > \text{Mnt GM} > \text{Mnt A} > \text{Mnt G.}$$

Cette supériorité s'explique par la présence du tensioactif HDTMA, qui renforce les interactions colorant-surface et accroît la densité des sites favorables à l'adsorption. Le temps d'équilibre court constitue un atout pour l'application pratique, car il réduit l'énergie d'agitation et améliore la viabilité économique du procédé.

Pour quantifier la cinétique, les données expérimentales $q_t(t)$ ont été ajustées par les modèles de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) (voir [Figure IV.56](#)), conformément à la démarche classique ([Abeywardena et al., 2017](#)). Les équations et paramètres associés sont listés dans le [Tableau IV.20](#). La qualité des

ajustements a été évaluée via le coefficient de corrélation R^2 (plus il est élevé, meilleur est l'ajustement) et le χ^2 (plus il est faible, meilleur est l'ajustement).

Le [Tableau IV.21](#) synthétise, pour les quatre adsorbants, les quantités adsorbées calculées (q_1, q_2), les constantes de vitesse (K_1, K_2), les R^2 et χ^2 . Les résultats montrent que :

- Les R^2 du modèle PSO sont proches de l'unité ($\sim 1,0$),
- Les χ^2 sont les plus faibles pour le PSO,
- Les q_2 calculés concordent étroitement avec les valeurs expérimentales à l'équilibre.

En conséquence, le PSO surpasse le PFO pour décrire la cinétique d'adsorption du RB5. Cette prédominance suggère un mécanisme à dominante chimisorptive, contrôlé par l'interaction spécifique colorant–site actif et dépendant à la fois de la concentration en RB5 et de la disponibilité des sites d'adsorption.

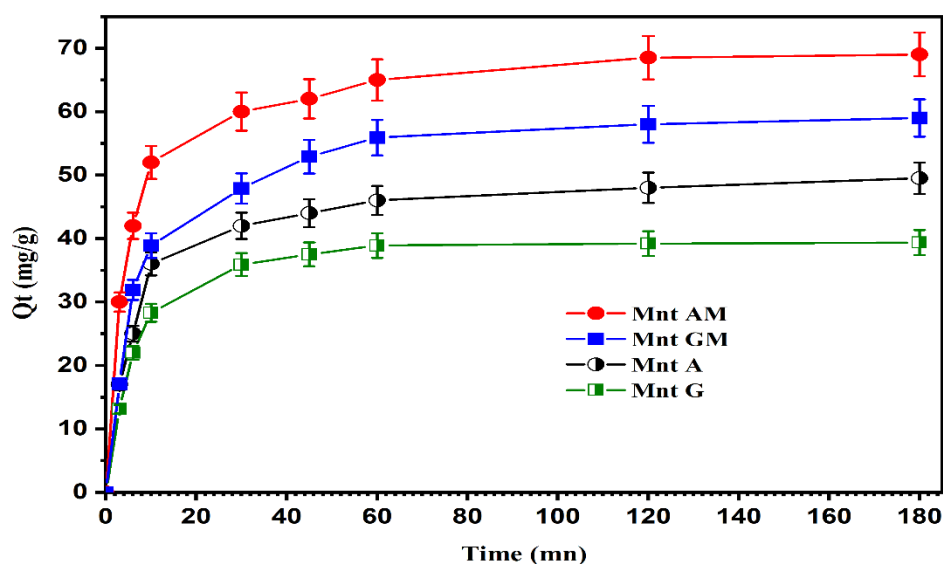


Figure IV.55: Adsorption du RB5 par des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4)
[m/V= 1g.L⁻¹, C₀= 100 mg.L⁻¹, pH= 2].

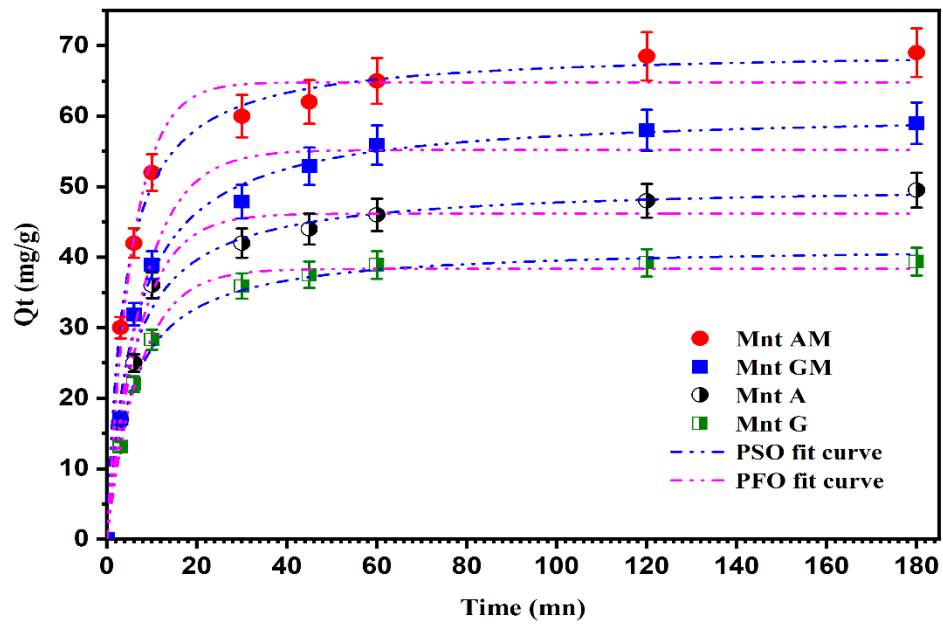


Figure IV.56: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques PFO et PSO (Argile 2 et 4)
 $[m/V = 1 \text{ g.L}^{-1}, C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}, \text{pH} = 2]$.

Tableau IV.20: Équations et paramètres relatifs aux modèles d'études cinétiques et isothermes.

Modèles	Équation	Paramètres pertinents
PFO	$q_t = q_e (1 - e^{-K_1 t})$	q_e et q_t (en mg.g ⁻¹) sont la quantité de colorant adsorbée à la fin et au temps t, respectivement.
PSO	$q_t = \frac{q_e^2 \cdot k_2 t}{1 + q_e \cdot k_2 t}$	K1 (1/min) et K2 (g/mg.min) : constantes des modèles PFO et PSO.
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{\max}^0 \cdot k_L \cdot C_e}{1 + k_L \cdot C_e}$	q_e (en mg.g ⁻¹) : quantité de colorant RB5 adsorbée à l'équilibre. C_e (mg.L ⁻¹): concentration de l'adsorbat à l'équilibre. Q_{max}⁰ (mg.g ⁻¹): capacité maximale d'adsorption en monocouche du modèle de Langmuir.
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n_F}$	K_L (L.mg ⁻¹) : constante de Langmuir. K_F [(mg.g ⁻¹) · (L.mg ⁻¹) ^{1/n}]: constante de Freundlich. n_F paramètre d'intensité adimensionnel de Freundlich
Temkin	$q_e = B \cdot \ln(A \cdot C_e)$ $/ B = (R \cdot T) / b$	A (L.mg ⁻¹) Constante de liaison de Temkin. B (mg.g ⁻¹) Constante de Temkin. b (J.mol ⁻¹) Constante thermique de Temkin. R (J/mol.K) Constante universelle des gaz parfaits = 8,314. T (K) Température absolue.

Tableau IV.21: Paramètres déterminés des modèles cinétiques non linéaires pour l'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 2 et 4).

Modèles	Unité	Mnt A	Mnt AM	Mnt G	Mnt GM
Q_{exp}	mg.g ⁻¹	49.5	69	39.36	59
PFO					
q_1	mg.g ⁻¹	46.17138	64.80279	38.34802	55.2039
K_1	1.min ⁻¹	0.14046	0.17908	0.13694	0.12652
R^2	—	0.98449	0.98233	0.99595	0.97883
χ^2	—	5.0381	10.45032	0.90632	10.15359
PSO					
q_2	mg.g ⁻¹	50.32575	69.41992	41.63968	60.74625
K_2	g/mg.min	0.00368	0.00373	0.00445	0.00264
R^2	—	0.99299	0.99697	0.99537	0.99392
χ^2	—	2.27774	1.79097	1.03678	2.91869

IV.7. Effet de la concentration initiale : étude des isothermes (Argile 2 et 4)

L'isotherme d'adsorption décrit l'interaction entre le contaminant et l'adsorbant à l'équilibre, via la relation entre la concentration résiduelle C_e (mg. L⁻¹) et la capacité adsorbée q_e (mg. g⁻¹) déterminée expérimentalement ([Ouakouak et al., 2021](#)). Comme le montre la [Figure IV.57](#), lorsque la concentration initiale C_0 du RB5 augmente de 25 à 300 mg. L⁻¹, la quantité adsorbée croît ; les argiles modifiées fixent systématiquement davantage de colorant que les argiles naturelles. Pour les conditions étudiées, les capacités q_e s'échelonnent de 65,4 à 102 mg. g⁻¹ selon l'ordre :

$$\text{Mnt AM} > \text{Mnt GM} > \text{Mnt A} > \text{Mnt G.}$$

Ces tendances confirment les résultats cinétiques et l'effet bénéfique du tensioactif HDTMA, qui accroît l'affinité colorant-surface et densifie les sites favorables à l'adsorption.

Pour élucider le mécanisme à l'équilibre, les données q_e (C_e) ont été ajustées aux modèles de *Langmuir* et de *Freundlich*. Globalement, *Langmuir* fournit le meilleur ajustement (surface relativement homogène et formation d'une couche monomoléculaire), à l'exception de Mnt AM, légèrement mieux décrite par *Freundlich* ($R^2_{\text{Freundlich}}=0,975$ vs. $R^2_{\text{Langmuir}}=0,953$; voir [Tableau IV.22](#) et [Figure IV.57](#)). Les capacités maximales monomoléculaires issues de *Langmuir* sont :

- Mnt AM : $Q_{\text{max}}=113,4 \text{ mg. g}^{-1}$,
- Mnt GM : $Q_{\text{max}}=101,8 \text{ mg. g}^{-1}$,
- Mnt A: $Q_{\text{max}}\approx 76,4 \text{ mg. g}^{-1}$,
- Mnt G: $Q_{\text{max}}\approx 75,7 \text{ mg. g}^{-1}$.

En complément, le modèle de *Temkin* (énergie d'adsorption décroissant linéairement avec la couverture) a été appliqué. Toutes les séries montrent un ajustement raisonnable, particulièrement les argiles HDTMA (voir [Figure IV.58](#)). Le meilleur R^2 sous *Temkin* est obtenu pour Mnt GM ($R^2=0,987$), mais Mnt AM conserve la capacité la plus élevée, en cohérence avec *Langmuir*. Les paramètres *Temkin* (A, B, R^2 , χ^2) sont donnés au [Tableau IV.22](#) ; la constante d'affinité A (L.mg^{-1}) classe l'affinité initiale selon :

$$\text{Mnt AM} \approx \text{Mnt A} \gg \text{Mnt G} > \text{Mnt GM} (1,1838 ; 1,1374 ; 0,4233 ; 0,3015).$$

À 293,15 K, le paramètre énergétique $b=RT/B$ indique des interactions moyennes plus fortes sur Mnt A et Mnt G ($169,7$ et $148,8 \text{ J.mol}^{-1}$) que sur Mnt AM et Mnt GM ($123,9$ et $116,9 \text{ J.mol}^{-1}$). Il est néanmoins à noter que, pour la plupart des échantillons (y compris les argiles non modifiées), les R^2 de *Langmuir* demeurent supérieurs à ceux de *Temkin*, confortant l'idée d'une adsorption majoritairement monomoléculaire sur des sites relativement homogènes, tandis que *Temkin* apporte une lecture énergétique complémentaire de la distribution des sites ([Ouakouak et al., 2021](#)).

En synthèse : l'augmentation de C_0 accroît q_e , les argiles modifiées HDTMA présentent les meilleures affinités et capacités, et la modélisation confirme la

prééminence de *Langmuir*, avec un apport complémentaire du modèle de *Temkin* pour caractériser la distribution des énergies d'adsorption.

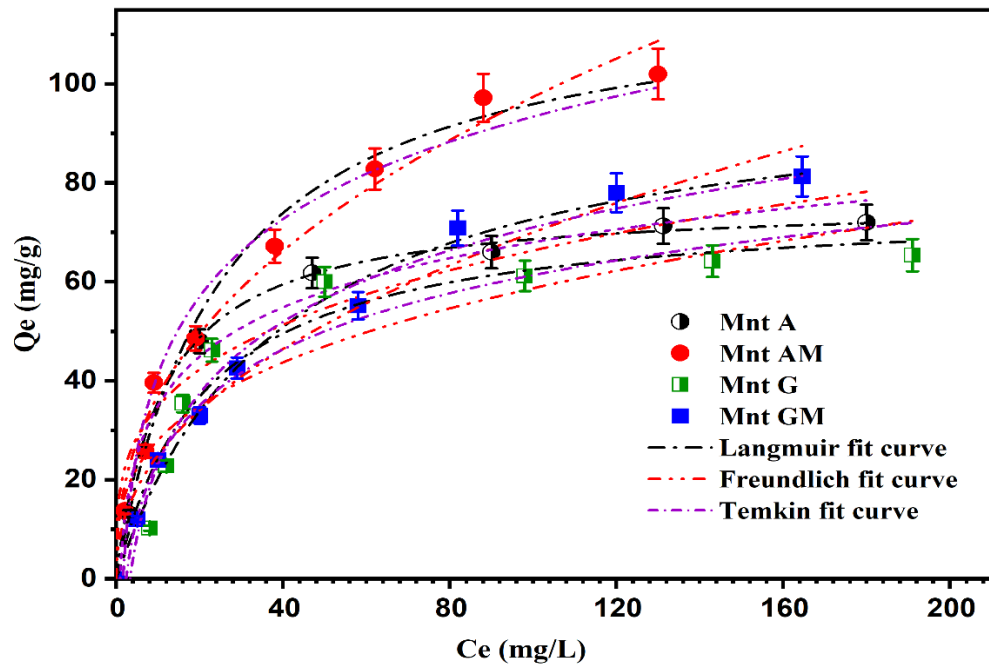


Tableau IV.22: Paramètres d'isothermes pour l'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 2 et 4).

Modèle	Unité	Mnt A	Mnt AM	Mnt G	Mnt GM
Langmuir					
Q_{exp}	mg/g	72	102	65.4	81.3
Q^o_{max}	mg/g	76.4	113.456	75.7	101.8
K_L	L/mg	0.088	0.055	0.047	0.025
R^2	—	0.989	0.953	0.950	0.992
χ^2	—	8.23	71.59	34.94	7.04
Freundlich					
K_F	$(mg/g) \cdot (L/mg)^{1/n}$	18.26	18.05	13.34	8.89
n_F	—	3.57	2.71	3.11	2.23
R^2	—	0.93	0.975	0.854	0.980
χ^2	—	48.78	37.49	89.61	19.54
Temkin					
A	(L/mg)	1.1374	1.1838	0.4233	0.3015
B	(mg/g)	14.3631	19.6795	16.3794	20.8470
R^2	—	0.977	0.961	0.927	0.987
χ^2	—	17.94	60.19	51.20	12.22
b	J/mol	169.7	123.9	148.8	116.9

IV.8. Étude thermodynamique (Argile 2 et 4)

L'effet de la température sur l'adsorption du RB5 a été évalué à 25, 35, 40, 45 et 50 °C (Figure IV.58). Les capacités montrent des comportements nettement thermo-dépendants :

- Mnt AM présente les plus fortes capacités à toutes les températures, signe d'une stabilité thermique et d'une affinité supérieures.
- Mnt GM diminue clairement lorsque la température augmente, indiquant une efficacité moindre à chaud.
- Mnt A et Mnt G suivent des tendances proches, avec un minimum marqué vers 40 °C, suggérant une possible sensibilité thermique ou de légères réorganisations structurales.

Paramètres et relations thermodynamiques

Le coefficient de distribution est défini par :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (16)$$

Où q_e (mg.g^{-1}) est la capacité à l'équilibre et C_e (mg.L^{-1}) la concentration résiduelle. Les variations d'enthalpie standard ΔH° (kJ.mol^{-1}) et d'entropie standard ΔS° (kJ/mol.K) proviennent de la relation de Van't Hoff :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (17)$$

Avec $R = (8.314 \text{ J/mol.K})$. L'énergie libre de Gibbs s'en déduit :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ \quad (18)$$

Les valeurs obtenues ([Tableau IV.23](#)) indiquent que l'adsorption est spontanée à la plupart des températures étudiées ($\Delta G^\circ < 0$). Mnt AM et Mnt GM affichent un comportement exothermique ($\Delta H^\circ < 0$) : leurs performances baissent quand T augmente et l'adsorption devient non spontanée au-delà de $45\text{--}50^\circ\text{C}$. À l'inverse, Mnt A et Mnt G montrent une tendance endothermique ($\Delta H^\circ > 0$) avec une spontanéité qui s'améliore à haute température. Le signe de ΔS° corrobore ces observations : $\Delta S^\circ > 0$ pour Mnt A et Mnt G (augmentation du désordre à l'interface solide-liquide), tandis que $\Delta S^\circ < 0$ pour Mnt AM et Mnt GM traduit des interactions colorant-surface plus ordonnées ([Boudjemaa et Zidelkheir, 2020](#) ; [Amin et al., 2015](#) ; [Li et al., 2018](#) ; [Umpuch et Fakthaisongdechakul, 2024](#)).

En résumé, l'adsorption du RB5 est thermodynamiquement favorable dans un large domaine de température ; Mnt AM domine en capacité sur tout l'intervalle, tandis que la modification HDTMA confère un caractère exothermique (sensibilité à la hausse de T) opposé à l'endothermicité des argiles non modifiées. Ces tendances apportent un éclairage complémentaire au rôle du tensioactif HDTMA et à la nature des interactions à l'interface.

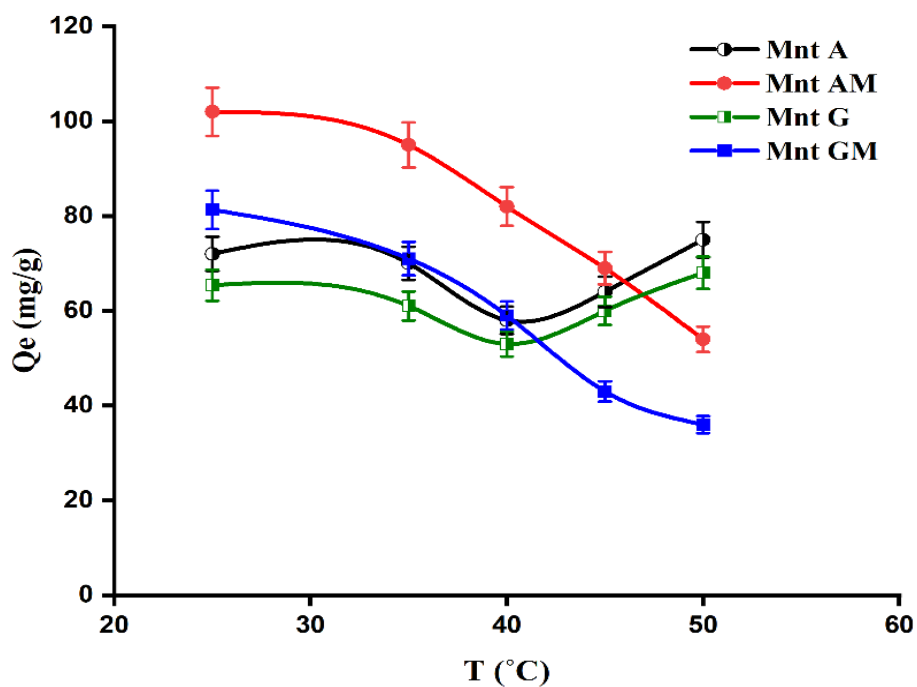


Figure IV.58: Influence de la température (25–50 °C) sur l'adsorption du RB5 par des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4).

Tableau IV.23: Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du RB5 sur des argiles naturelles et modifiées (Argile 2 et 4).

Adsorbant	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (kJ/mol·K)	ΔG° (kJ/mol)				
			298K	308K	313K	318K	323K
Mnt A	+9.2	+0.037	-1.96	-1.41	-0.77	-1.57	-3.43
Mnt AM	-29.0	-0.077	-3.94	-2.95	-2.07	-0.93	+0.09
Mnt G	+6.6	+0.029	-1.56	-1.25	-0.88	-1.13	-1.66
Mnt GM	-31.8	-0.078	-3.69	-2.27	-0.91	+0.67	+1.86

IV.9. Comparaison avec d'autres adsorbants (Argile 2 et 4)

Le [Tableau IV.24](#) compare les matériaux développés dans cette étude (Mnt AM et Mnt GM) à divers adsorbants récemment rapportés, en indiquant leurs conditions optimales et leurs capacités d'adsorption de [Langmuir](#) $Q_{\max}$ pour le RB5. De façon générale, les meilleures performances sont obtenues en milieu acide. Parmi l'ensemble évalué, Mnt AM se distingue nettement avec un $Q_{\max} = 113,4 \text{ mg.g}^{-1}$, valeur qui la positionne comme un adsorbant particulièrement efficace pour l'élimination du RB5. À titre de comparaison, sa capacité est environ trois fois supérieure à celle de la boue rouge activée ([Shirzad-Siboni et al., 2014](#)) et près de six fois supérieure à celle des coquilles d'œuf ([Celebi, 2019](#)).

Par ailleurs, Mnt AM surpasse également des adsorbants courants tels que le charbon actif en poudre (PAC), les nanoparticules $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{L-arginine}$ et certains biochars d'écorce de banane. Comparée aux argiles modifiées décrites dans la littérature, elle présente un niveau de performance très compétitif tout en conservant un coût de mise en œuvre modéré. Ces résultats désignent Mnt AM comme un matériau prometteur et économiquement attractif pour l'élimination du RB5 en solution aqueuse, avec un fort potentiel d'application pratique.

Tableau IV.24: Comparaison des capacités d'adsorption du Reactive Black 5 (RB5) sur divers adsorbants (Argile 2 et 4).

Adsorbant	Conditions de l'isotherme d'adsorption					Q _{max} (mg/g)	Reference
	m (g)	pH	T (min)	C ₀ (mg/L)	T (°C)		
Pumpkin seed hulls	1	2	30	100	25	9.18	(Celebi 2019)
Eggshells	0.5	6	15	100	25	18.46	(Celebi 2019)
Banana peel biochars	0.6	3	120	75	25-65	7.58	(Kapoor et al. 2022)
CTS/MMT	10	2	60	200	60	138.89	(Umpuch and Sakaew 2015)
PAC	1	Natural	60	5-100	20	58.823	(Eren and Acar 2006)
Fly ash	10	Natural	60	5-100	20	7.936	(Eren and Acar 2006)
Activated red mud	2-10	3	60	40	25	35.58	(Shirzad-Siboni et al. 2014)
Biomass fly ash	2	8.1-8.5	1436	100	25	4.38	(Pengthamke erati et al. 2008)
Fe ₃ O ₄ @L-arginine	0.8	3	30	50	25	89.20	(Pormazar and Dalvand 2022)
Mnt A/HDTMA	0.05	2	60	25-300	25	113.4	Cette étude
Mnt G/HDTMA	0.05	2	60	25-300	25	101.8	Cette étude
Mnt A	0.05	2	60	25-300	25	76.4	Cette étude
Mnt G	0.05	2	60	25-300	25	75.7	Cette étude

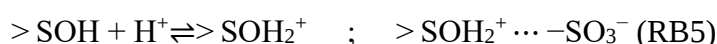
IV.10. Mécanisme proposé d'adsorption du Reactive Black 5 (RB5) sur la montmorillonite

(États brut et modifié HDTMA)

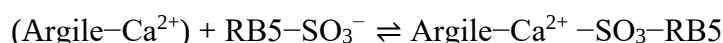
Pour interpréter les performances observées (Figure IV.59), le mécanisme retenu combine des contributions électrostatiques, chimiosorptives et hydrophobes/ π - π , modulées par la chimie de surface et la texture des argiles.

(1) Montmorillonite naturelle (brute)

- Attraction électrostatique aux arêtes protonées ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$) : les sites amphotères $>\text{SOH}>$ deviennent $>\text{SOH}_2^+$ et attirent les groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) du RB5.



- Pontage cationique (surtout $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ issus des couches interfoliaires/eaux interstitielles) : les cations polyvalents peuvent cribler la répulsion entre surface basale négative et RB5 anionique et créer des complexes pontés.



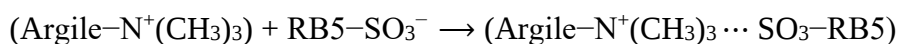
- Liaisons hydrogène entre $-\text{OH}$ aux arêtes et fonctions $-\text{SO}_3\text{H}$ / $-\text{NH}_2$ du RB5, contribuant à la stabilisation locale des espèces adsorbées.
- Interactions dispersives (van der Waals) entre les noyaux aromatiques du RB5 et les surfaces silicatées : effet secondaire mais non négligeable en milieu acide.

Bilan (brute) : adsorption favorisée à pH acide (surface plus positive aux arêtes, pontage cationique efficace), limitée par la charge basale négative et l'hydrophilie de la galerie interfoliaire.

(2) Montmorillonite modifiée HDTMA (organo-argile)

La modification par bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA-Br) remplace une partie des cations échangeables par des groupes ammonium quaternaires $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ et introduit des chaînes C_{16} hydrophobes dans la galerie :

- Pairage ionique/attraction électrostatique forte entre $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ et les sulfonates du RB5 : formation de complexes d'adsorption stables.



- Domaines hydrophobes (assemblage des chaînes C16 : partition préférentielle des fragments aromatiques du RB5 dans ces micro-environnements, ce qui accroît la rétention.
- Empilements π - π entre les cycles aromatiques du RB5 et les zones organophiles de la surface modifiée, renforçant l'ancrage des molécules.
- Effets texturaux : une expansion interfoliaire et/ou une organophilisation des galeries facilitent la diffusion et l'accès aux sites.

Cas particuliers : en conditions oxydantes, des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) éventuellement générés à la surface peuvent cliver la liaison azo ($-\text{N}=\text{N}-$) du RB5, amorçant une dégradation oxydante (aminés/sulfonates). Ce phénomène n'est pas l'étape dominante de l'adsorption, mais peut co-contribuer selon le milieu.

Schéma d'ensemble (lecture mécanistique)

1. Commandes interfaciales : $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}} \Rightarrow$ surface positive aux arêtes $\Rightarrow$ électrostatique favorable ; HDTMA ajoute des sites cationiques permanents et des domaines hydrophobes.
2. Ancrage initial : électrostatique/pontage (brute) vs pairage ionique (modifiée).
3. Stabilisation : liaisons H + van der Waals (brute) ; hydrophobe + π - π (modifiée).
4. Conséquence : capacités nettement plus élevées pour l'organo-argile HDTMA, cohérentes avec les isothermes et la cinétique (sites plus affins et accessibles, environnement organophile).

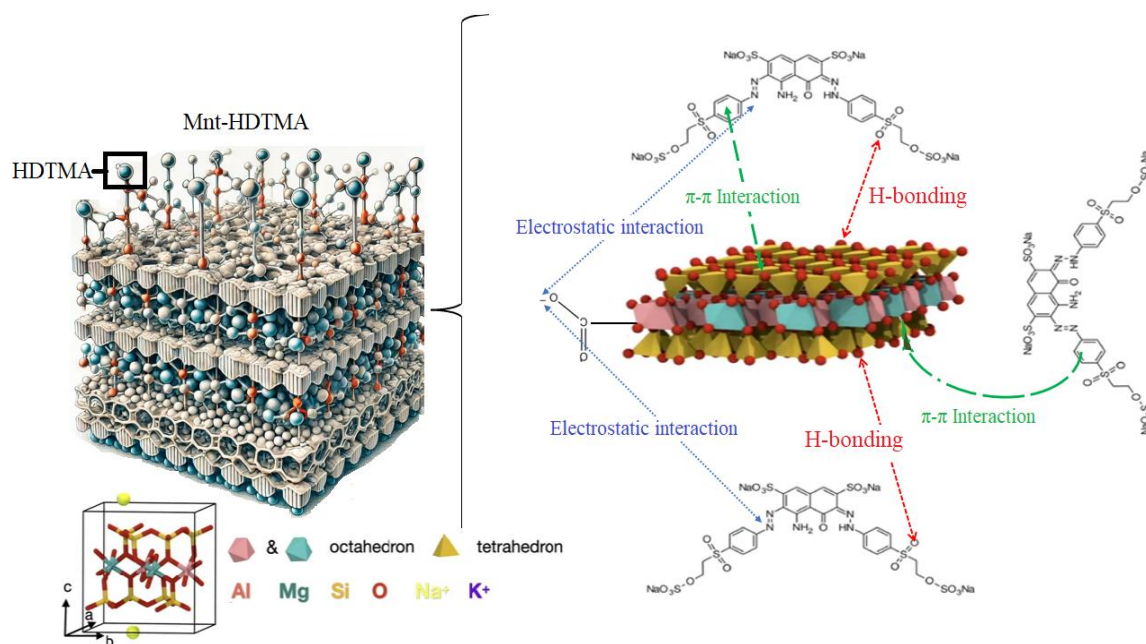


Figure IV.59: Mécanisme proposé d'adsorption du RB5 sur la montmorillonite (Mnt).

IV.11. Caractérisation du (Argile 2 et 4) naturelles et modifiées avant et après l'adsorption du RB5

L'analyse FTIR (Figure IV.60; 61) met, après adsorption, en évidence des modifications spectrales, déplacements de bandes, variations d'intensité et apparition/disparition de signaux, attestant de nouvelles interactions à l'interface solide-solution (compatibles avec l'implication des groupes —OH de l'argile et des fonctions sulfonates du RB5).

Conformément aux (Figure IV.60; 61), les spectres FTIR des montmorillonites naturelle et modifiée au HDTMA, avant et après adsorption du RB5, montrent des évolutions spectrales nettes traduisant des interactions colorant-surface. Après adsorption, on observe l'apparition d'une bande dans la zone $1300\text{--}1350\text{ cm}^{-1}$, plus marquée pour l'argile modifiée ; elle est attribuée soit à une elongation aromatique C–N, soit à une vibration sulfonate (—SO_3^-) décalée depuis $\sim 1145\text{ cm}^{-1}$ du RB5 libre, suggérant une coordination à des cations de surface ou la formation de complexes inner-sphere. Sur les échantillons HDTMA, une légère diminution des intensités des C–H

aliphatiques ($2888\text{--}2968\text{ cm}^{-1}$) après adsorption indique une interaction directe des molécules de RB5 avec les chaînes alkyles du tensioactif. Parallèlement, la large bande O–H ($3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$) s'aplatit, signe de liaisons hydrogène entre –OH de surface et fonctions du colorant ($-\text{NH}_2$, $-\text{SO}_3^-$) et/ou d'un déplacement de l'eau adsorbée par le colorant. Des baisses d'intensité autour de $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ et $3620\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$ confirment, respectivement, une diminution de l'eau interfoliaire/adsorbée et l'implication des hydroxyles structuraux dans l'interaction. Enfin, la disparition de la bande azo caractéristique du RB5 à 1495 cm^{-1} (élongation $-\text{N}=\text{N}-$) suggère la participation du groupement azo (empilement $\pi\text{--}\pi$, interactions électrostatiques) et possiblement, une altération partielle de la structure du colorant.

En résumé, les spectres FTIR des deux argiles après traitements combinés HDTMA et RB5 démontrent la transformation efficace d'une argile calcaire hydrophile en une organoargile hydrophobe, confirmant l'intercalation réussie du HDTMA par l'apparition de bandes d'élongation C–H à ~ 2924 et 2852 cm^{-1} (Tableau IV.25), et mettant en évidence une adsorption efficace du RB5 via des interactions électrostatiques entre les groupes N^+ du HDTMA et les groupes SO_3^- du RB5, soutenues par des interactions hydrophobes et aromatiques et par les bandes de vibration caractéristiques du RB5 ($\text{S}=\text{O}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{C}=\text{C}$) observées à 1748 , 1626 et 1350 cm^{-1} .

Tableau IV.25: Évolution des spectres FTIR au cours des étapes successives de modification de l'argile.

Étape	Observation clé	Interprétation
Argile naturelle	Bandes O–H, Si–O, Al–OH	Argile hydrophile aluminosilicatée
+ RB5	Nouvelles bandes C=O, S=O, N=N	Adsorption du colorant par interactions de surface
+ HDTMA	Bandes C–H à $2924\text{--}2852\text{ cm}^{-1}$, disparition H_2O	Intercalation du surfactant et hydrophobisation
+ HDTMA + RB5	Superposition bandes organiques et silicatées	Adsorption du RB5 sur organo-argile par interactions électrostatiques et hydrophobes

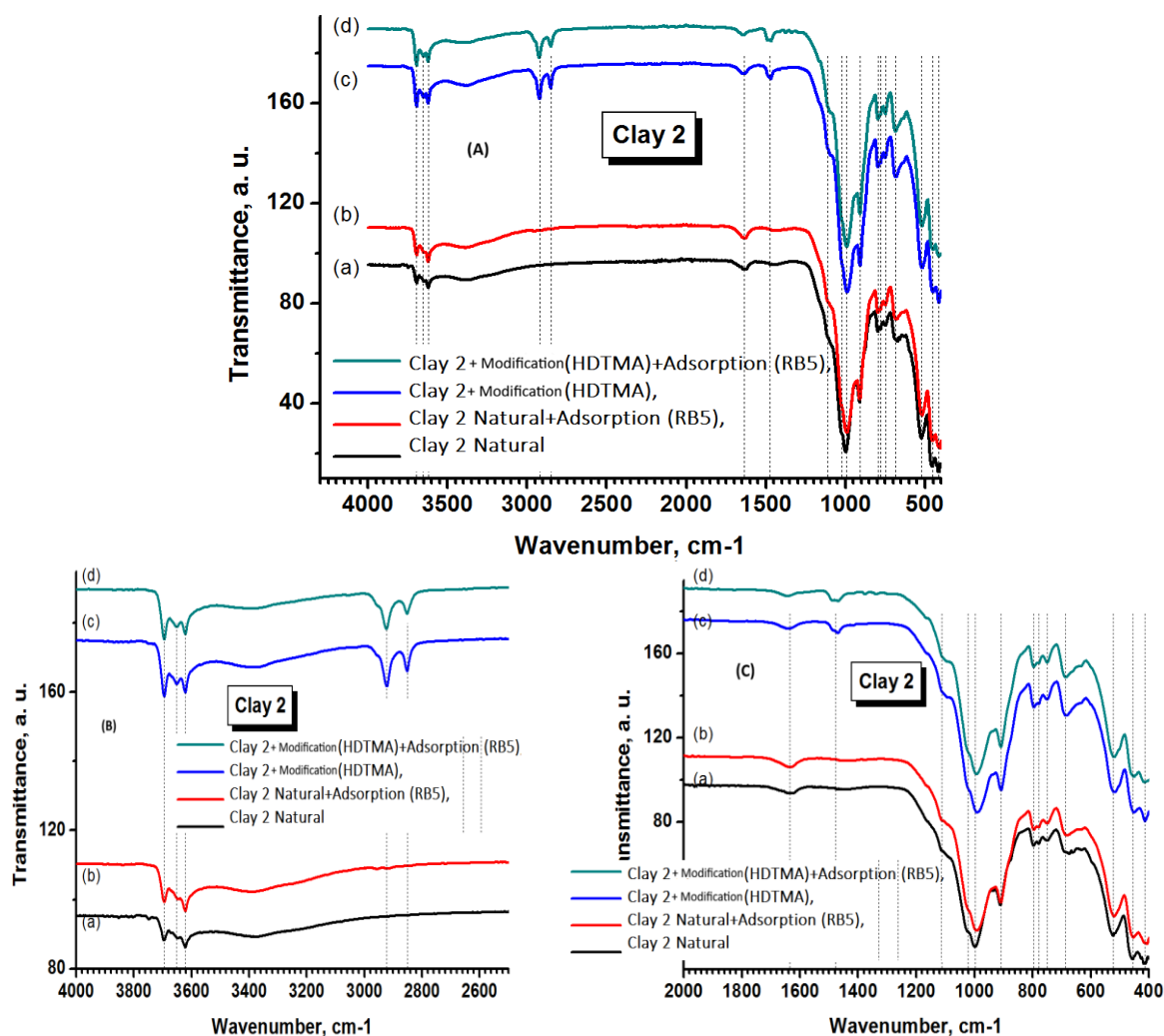


Figure IV.60: Spectres FTIR comparatifs de Mnt A (Argile 2): naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5.

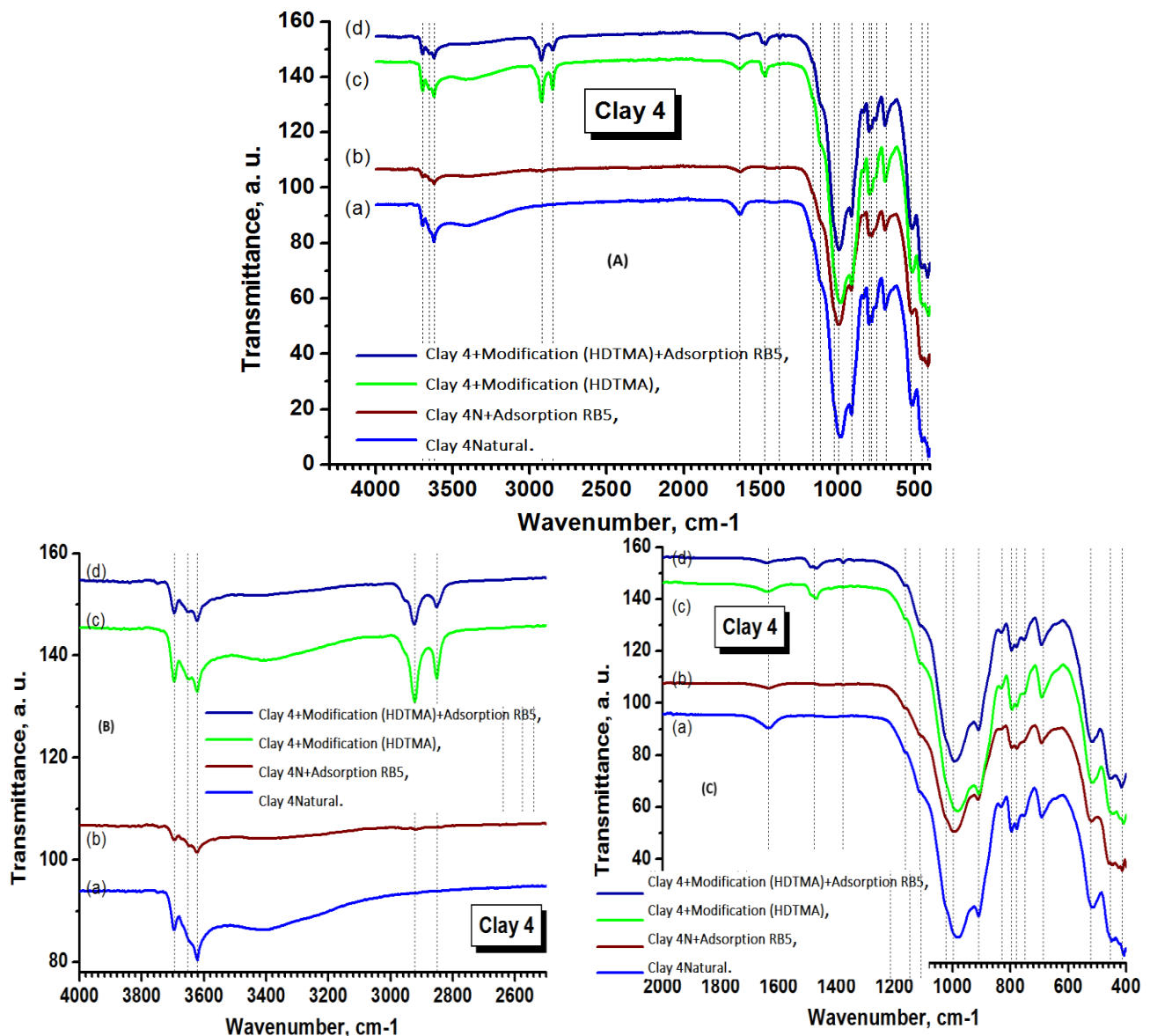


Figure IV.61: Spectres FTIR comparatifs de Mnt G (Argile 4) : naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA , et modifiée + RB5.

IV.12. Régénération et réutilisation

Au-delà des études cinétiques et d'isothermes, la réutilisabilité des adsorbants constitue un critère déterminant pour l'aptitude au traitement d'eaux réelles. Des essais d'adsorptions consécutifs du RB5 sur les argiles naturelles et modifiées ont été menés sous conditions identiques ; on observe une baisse modérée de la performance, de l'ordre de $\approx 5 \%$ après plusieurs cycles, signe d'une stabilité opérationnelle satisfaisante.

Ces résultats sont cohérents avec la littérature, qui rapporte des stratégies de régénération efficaces et peu pénalisantes pour la capacité :

- *Vakili et al. (2020)* : des billes hybrides chitosane/charbon actif/hexadécylamine conservent une élimination élevée du RB5 sur plusieurs cycles, avec pertes limitées.
- *Lai et al. (2020)* : des structures graphéniques 3D maintiennent $\approx 90 \%$ de leur capacité d'adsorption après ≥ 5 cycles.
- *Umpuch & Fakthaisongdechakul (2024)* : des biocomposites à base de montmorillonite incorporée dans une matrice gélatine se régénèrent efficacement, tout en préservant une forte prise de RB5 après réutilisations répétées.
- *Momina et al. (2018)* (revue) : les adsorbants à base d'argiles, dont la montmorillonite, peuvent être régénérés par voies chimiques et/ou thermiques avec succès.

En synthèse, la faible décroissance observée ($\sim 5 \%$) confirme le potentiel de réemploi des matériaux développés. L'optimisation de la méthode de régénération (choix du réactif/traitement, durée et nombre de cycles) permettra de minimiser les pertes et d'améliorer encore la rentabilité du procédé lors d'applications à l'échelle pratique.

IV.13. Conclusion

Cette étude a permis d'améliorer avec succès la capacité d'adsorption des montmorillonites naturelles d'origine allemande et algérienne par leur modification à l'aide du bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA). Cette modification a entraîné une augmentation significative de leur efficacité pour l'élimination du colorant Réactive Black 5 (RB5) en milieu aqueux. Les essais d'adsorption en mode batch ont montré que le temps de contact, le pH et la concentration initiale du colorant influencent fortement le rendement d'élimination. L'équilibre d'adsorption a été atteint après 60 minutes à un pH de 2 et à une température de 25 °C, pour une concentration initiale en RB5 de 100 mg. L⁻¹.

L'étude cinétique a révélé que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-deuxième ordre, suggérant que la chimisorption constitue le mécanisme dominant, principalement gouverné par des interactions ioniques entre les groupes sulfonates du RB5 et les groupes ammonium quaternaires du HDTMA. Parmi les modèles d'isothermes étudiés, le modèle de Langmuir a présenté le meilleur ajustement aux données expérimentales (R^2 le plus élevé), indiquant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes, avec des capacités maximales d'adsorption de 113,4 mg. g⁻¹ pour la Mnt AM et de 101,8 mg.g⁻¹ pour la Mnt GM. Le modèle de Temkin a apporté des informations complémentaires sur la distribution de l'énergie d'adsorption et la nature des interactions adsorbant-adsorbat, tandis que le modèle de Freundlich a permis de décrire l'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

Dans l'ensemble, ces résultats mettent en évidence les excellentes performances de la montmorillonite algérienne modifiée par le HDTMA (Mnt AM), confirmant que les organo-argiles constituent des matériaux prometteurs, efficaces et durables pour l'élimination des colorants dans le traitement des eaux textiles usées. Cette approche contribue à la protection de l'environnement et à la préservation des ressources en eau, tout en offrant des perspectives intéressantes pour l'élimination à plus grande échelle d'autres polluants toxiques pour l'avenir.

IV.14. Introduction du travail complémentaire (non publié)

Comme tout phénomène de transfert, l'adsorption repose sur un mécanisme d'échange entre une phase solide et une phase liquide, gouverné par les propriétés physicochimiques du système ainsi que par les conditions opératoires du procédé. L'étude de ce phénomène permet une meilleure compréhension des interactions physiques et/ou chimiques impliquées dans l'élimination des polluants en milieu aqueux.

Ce travail vise à étudier l'adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5), utilisé comme polluant modèle, par de nouvelles argiles de type illite, naturelles et modifiées par l'hexadecyltriméthylammonium bromide (HDTMA). Les échantillons d'illite utilisés proviennent de deux origines différentes : un premier échantillon a été acheté auprès d'un fournisseur commercial en Allemagne "Argile 3" (I G), tandis que le second a été collecté par l'auteur à partir d'un gisement naturel situé dans la région de Khenchela, à l'est de l'Algérie "Argile 1" (I A).

Les essais d'adsorption ont été réalisés en appliquant les mêmes protocoles expérimentaux que ceux décrits précédemment, notamment en utilisant une concentration optimale de 100 g. L⁻¹, afin d'élargir et de renforcer l'analyse comparative des performances adsorbantes. L'influence des principaux paramètres physicochimiques, tels que le pH de la solution, le temps de contact et la concentration initiale du colorant, sur la capacité d'adsorption de l'illite brute et modifiée est examinée. Les études cinétique et isotherme sont également menées afin de caractériser le mécanisme d'adsorption et d'évaluer l'efficacité de ces matériaux.

Les résultats présentés dans cette section sont issus d'un travail original réalisé dans le cadre de cette thèse et n'ayant pas encore fait l'objet de publication scientifique. Les résultats de caractérisation des illites étudiées sont présentés dans le Chapitre III.

IV.15. Représentation schématique du protocole expérimental

Le mode opératoire adopté pour les essais d'adsorption est identique à celui décrit dans la partie précédente relative au travail publié. Toutefois, une représentation schématique différente du protocole expérimental est présentée ci-dessous afin de faciliter la compréhension des étapes expérimentales appliquées dans cette étude complémentaire (Figure IV.62).



Figure IV.62: Schéma du protocole expérimental appliqué à l'étude de l'adsorption du RB5 par les argiles illitiques.

IV.16. Expérimentation en mode batch (Argile 1 et 3)

Les expériences d'adsorption en mode batch ont été réalisées selon le même protocole que celui décrit précédemment, la montmorillonite étant remplacée dans cette étude par une argile de type illite.

IV.17. Adsorption d'un colorant azoïque (Réactive Black 5, RB5)

L'étude de l'adsorption du colorant azoïque Réactive Black 5 (RB5) a été menée dans les mêmes conditions expérimentales que celles précédemment décrites, en utilisant l'illite, brute et modifiée, comme adsorbant.

IV.18. L'effet du pH (Argile 1 et 3)

Le pH de la solution joue un rôle déterminant dans les processus d'adsorption, en particulier dans les systèmes mettant en jeu des adsorbats ionisables et des adsorbants dont la charge de surface est sensible au pH. Dans cette étude, l'influence du pH sur la capacité d'adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5) par l'illite naturelle et modifiée a été examinée dans une plage de pH comprise entre 2 et 12, pour une concentration initiale en colorant de 100 mg. L⁻¹, comme illustré à la [Figure IV.64](#).

Le point de charge nulle (pHpzc) de l'illite constitue un paramètre clé pour comprendre le comportement de la surface de l'adsorbant. Les valeurs de pHpzc des argiles étudiées, présentées à la [Figure IV.63](#), varient entre 6,5 et 10,90. Lorsque le pH de la solution est inférieur au pHpzc ([Munagapati et al., 2018](#)), la surface de l'illite devient globalement chargée positivement, ce qui favorise les interactions électrostatiques attractives avec les molécules anioniques du RB5. En revanche, à des valeurs de pH supérieures au pHpzc, la surface acquiert une charge négative ([Wong et al., 2018](#)), entraînant une répulsion électrostatique et une diminution notable des performances d'adsorption.

À pH 12, les capacités d'adsorption du RB5 ont été évaluées à 17,02 et 26,23 mg/g pour les échantillons I A et I AM, ainsi qu'à 19,00 et 26,02 mg.g⁻¹ pour les échantillons I G et I GM. Ces valeurs augmentent significativement lorsque le pH diminue, atteignant respectivement 21,22 et 29,58 mg.g⁻¹ pour I A et I AM, et 22,05 et 29,88 mg.g⁻¹ pour I G et I GM à pH 2, où les argiles naturelles et modifiées présentent leur affinité maximale vis-à-vis du RB5.

Cette adsorption élevée en milieu acide est attribuée à la protonation des groupes fonctionnels de surface (tels que Al–OH et Si–OH), conférant à l'argile une charge positive nette, favorable à l'interaction avec les groupes sulfonates négatifs (SO₄⁻) du RB5.

Lorsque le pH dépasse le pH_{pzc}, la capacité d'adsorption diminue fortement. Cette baisse s'explique, d'une part, par la répulsion électrostatique entre la surface négativement chargée de l'illite et les molécules anioniques du colorant, et d'autre part, par la compétition accrue des ions hydroxyles (OH⁻) avec le RB5 pour les sites d'adsorption disponibles. En milieu basique, l'ionisation des groupes hydroxyles de surface confère à l'argile une charge négative, défavorable à la rétention des colorants anioniques (*Bhaumik et al., 2016*).

Ces résultats mettent en évidence le rôle prépondérant des interactions électrostatiques dans le mécanisme d'adsorption et confirment que le fonctionnement à des valeurs de pH inférieures au pH_{pzc} est essentiel pour maximiser l'élimination des colorants anioniques tels que le RB5 par l'illite. À faible pH, l'efficacité du procédé est significativement améliorée (*Jalali Sarvestani et Doroudi, 2020*), en raison de la charge positive acquise par la surface de l'argile, renforçant ainsi l'attraction vis-à-vis des molécules de colorant. En conséquence, un pH de 2 est identifié comme la condition optimale pour l'élimination du RB5 dans le système étudié.

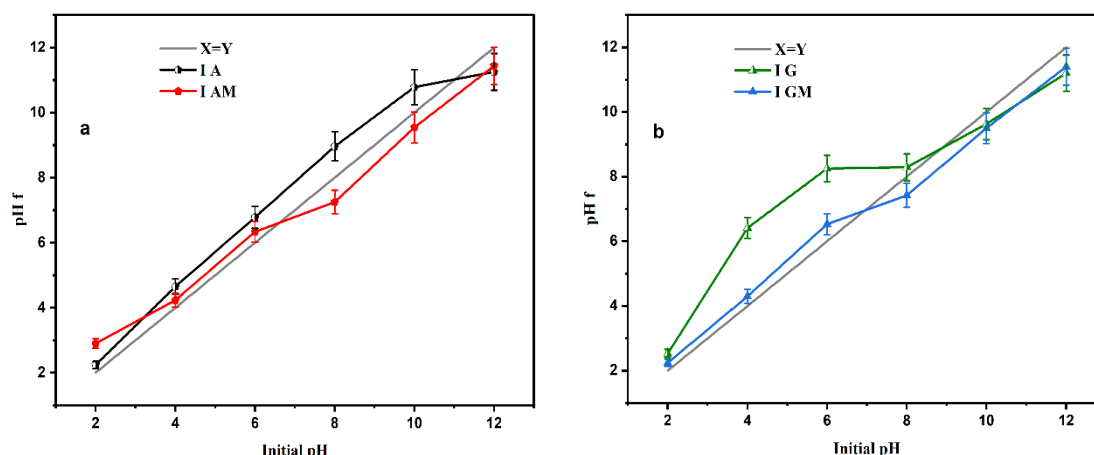


Figure IV.63: pH au point de charge nulle (pH_{PZC}) des différents matériaux (Argile 1 et 3).

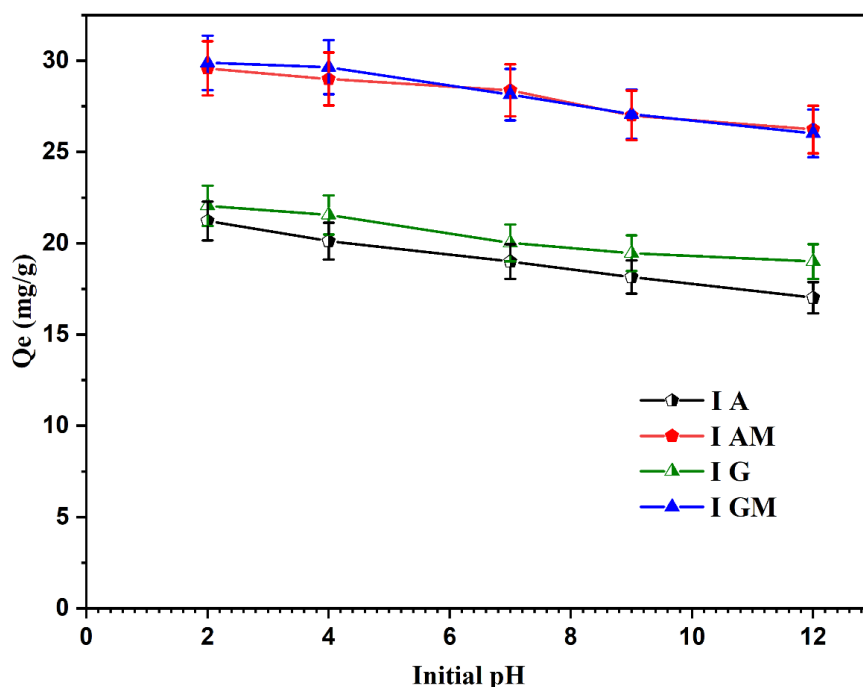


Figure IV.64: Influence du pH initial sur l'efficacité d'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 1 et 3) [$m/V = 1 \text{ g.L}^{-1}$, Time = 60 min, $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$].

IV.19. Effet du temps de contact : étude cinétique (Argile 1 et 3)

L'influence du temps de contact sur l'adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5) par les échantillons bruts et modifiés a été étudiée à travers des essais cinétiques, comme illustré à la [Figure IV.65](#). Les résultats montrent que la quantité de colorant adsorbée augmente progressivement avec le temps de contact pour atteindre un maximum au bout de 60 minutes, indiquant l'établissement de l'équilibre d'adsorption. Ce comportement est caractéristique des processus d'adsorption : la disponibilité initiale d'un grand nombre de sites actifs favorise une adsorption rapide, suivie d'un ralentissement progressif à mesure que ces sites sont occupés et que le système se rapproche de l'équilibre.

Il est important de noter que l'échantillon modifié présente, à tous les temps de contact étudiés, une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle de l'échantillon brut, ce qui confirme que la modification de surface améliore significativement les propriétés physicochimiques de l'adsorbant. Cette amélioration peut être attribuée à l'augmentation de la surface spécifique et du volume poreux, ainsi qu'à l'introduction

de nouveaux groupes fonctionnels favorisant des interactions plus fortes avec les molécules de colorant.

Les capacités d'adsorption des argiles étudiées vis-à-vis du RB5 varient entre 19 et 38,8 mg/g, selon l'ordre de performance suivant : : I GM > I AM > I G > I A. La performance supérieure des argiles modifiées est principalement liée à la présence du tensioactif HDTMA, qui renforce le mécanisme d'adsorption et améliore l'affinité des surfaces vis-à-vis des molécules de colorant.

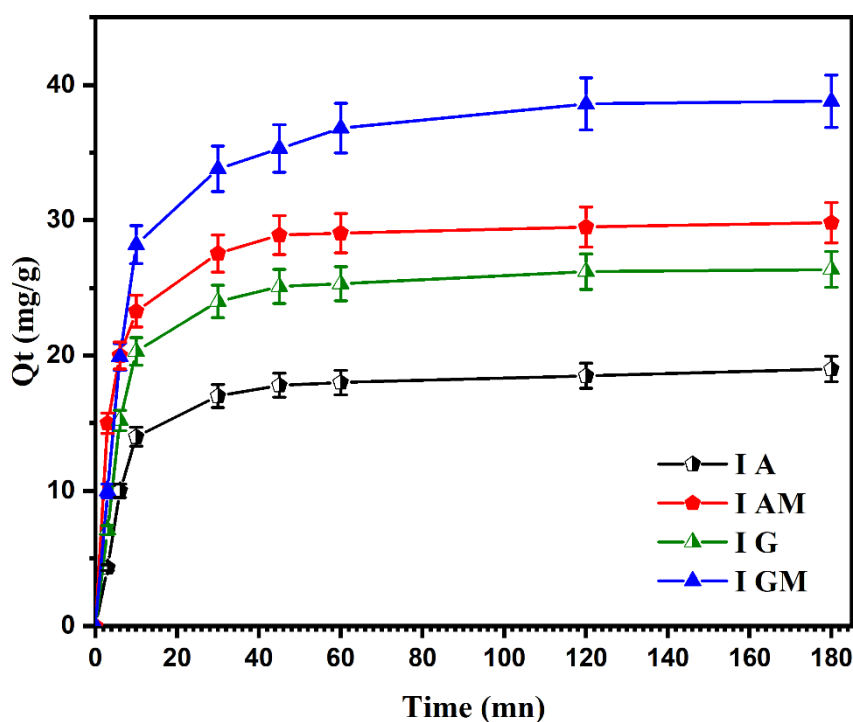


Figure IV.65: Adsorption du colorant RB5 par les argiles naturelles et modifiées (Argile 1 et 3) [$m/V = 1 \text{ g. L}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$].

Afin de mieux élucider le mécanisme d'adsorption, les données expérimentales ont été ajustées à deux modèles cinétiques couramment utilisés : le modèle de pseudo-premier ordre (PFO) et le modèle de pseudo-deuxième ordre (PSO), comme présenté à la Figure IV.66 (Abeywardena et al., 2017 ; Hakkar et al., 2026).

Les équations correspondantes ainsi que les paramètres cinétiques sont regroupés dans le Tableau IV.20. Les résultats indiquent que le modèle PSO décrit de manière plus

satisfaisante la cinétique d'adsorption, comme en témoignent les coefficients de corrélation (R^2) proches de l'unité ($\sim 1,0$) et des valeurs de chi-carré (χ^2) plus faibles par rapport au modèle PFO. De plus, les quantités adsorbées calculées à l'équilibre (q_2), présentées dans le [Tableau IV.26](#), concordent étroitement avec les valeurs expérimentales.

Sur la base des critères statistiques (R^2 et χ^2), le modèle de pseudo-deuxième ordre s'avère donc plus approprié pour représenter les données expérimentales. Ce meilleur ajustement suggère que le processus d'adsorption est principalement contrôlé par un mécanisme de chimisorption, impliquant un partage ou un échange d'électrons entre les molécules de RB5 et la surface de l'adsorbant. Ces interactions sont plus fortes et plus spécifiques que de simples forces physiques. Dans le cas de l'illite modifiée, l'amélioration des propriétés de surface, notamment l'augmentation du nombre de sites actifs et la présence de groupes fonctionnels supplémentaires, favorise ces interactions chimiques, conduisant à des capacités d'adsorption plus élevées et à une cinétique plus rapide.

En conclusion, le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre fournit une description plus fiable du comportement d'adsorption du RB5 sur l'illite, en particulier pour les échantillons modifiés. Le processus de modification améliore significativement la capacité et la vitesse d'adsorption, faisant de l'illite modifiée un adsorbant prometteur et efficace pour l'élimination des colorants réactifs dans les milieux aqueux.

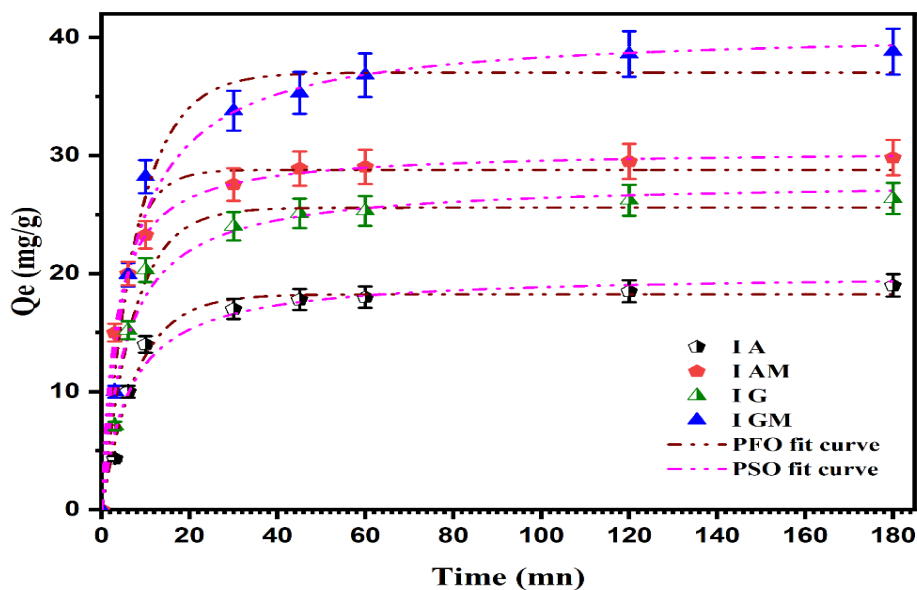


Figure IV.66: Ajustement non linéaire des modèles cinétiques PFO et PSO (Argile 1 et 3) [$m/V = 1 \text{ g. L}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$].

Tableau IV.26: Paramètres déterminés des modèles cinétiques non linéaires pour l'adsorption des ions du RB5 sur les argiles (Argile 1 et 3).

Modèle	Unité	IA	IAM	IG	IGM
Q_{exp}	mg/g	19	29.82	26.36	38.8
PFO					
q_1	mg/g	18.23957	28.7858	25.57842	37.02378
K_1	l/min	0.12609	0.20416	0.14088	0.12628
R^2	—	0.98832	0.98772	0.9904	0.98745
χ^2	—	0.64119	1.37044	0.99616	2.78643
PSO					
q_2	mg/g	20.01632	30.4687	27.82341	40.70581
K_2	g/mg.min	0.00802	0.01059	0.00668	0.00392
R^2	—	0.97868	0.9997	0.98039	0.98669
χ^2	—	1.17025	0.03331	2.03468	2.95525

IV.20. Effet de la concentration initiale : étude des isothermes (Argile 1 et 3)

La concentration initiale du colorant constitue un paramètre déterminant dans l'efficacité du processus d'adsorption, car elle influence directement le transfert de matière entre les phases aqueuse et solide (*Foroutan et al., 2021*). L'étude de cet effet permet d'apporter des informations essentielles sur le mécanisme d'adsorption ainsi que sur les caractéristiques de surface de l'adsorbant.

Dans ce travail, l'influence de la concentration initiale du colorant RB5 sur le pourcentage d'élimination et la quantité adsorbée a été étudiée dans une plage comprise entre 25 et 300 mg. L⁻¹. Les résultats montrent que les argiles modifiées présentent systématiquement des capacités d'adsorption supérieures à celles des échantillons non modifiés. Les capacités d'adsorption du RB5 varient entre 29,4 et 60 mg.g⁻¹, selon l'ordre suivant : I GM > I AM > I G > I A

Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus lors de l'étude cinétique et confirment le rôle clé du tensioactif HDTMA dans l'amélioration de la capacité d'adsorption, en renforçant les interactions entre les molécules de colorant et la surface de l'argile.

Afin de mieux comprendre la nature du processus d'adsorption, les données expérimentales à l'équilibre ont été ajustées à deux modèles d'isothermes largement utilisés, à savoir les modèles de *Langmuir* et de *Freundlich*. Dans la présente étude, le comportement d'adsorption du RB5 sur les argiles a été décrit à l'aide de ces deux modèles. Le modèle de *Langmuir* a montré un meilleur ajustement aux données expérimentales, comme l'indiquent des coefficients de corrélation (R²) plus élevés, des valeurs de chi-carré (χ^2) plus faibles et une meilleure concordance entre les capacités d'adsorption calculées et expérimentales (*Figure IV.67* et *Tableau IV.25*). Ces résultats suggèrent que l'adsorption du RB5 s'effectue selon un mécanisme de formation d'une monocouche sur une surface homogène possédant un nombre fini de sites actifs identiques (*Amin et al., 2015 ; Hakkar et al., 2026*).

La bonne performance du modèle de *Langmuir* confirme l'hypothèse selon laquelle chaque site d'adsorption ne peut fixer qu'une seule molécule de colorant, sans interaction entre les espèces adsorbées. Cette tendance est particulièrement marquée pour les échantillons modifiés, qui présentent des capacités maximales d'adsorption ($Q_{\max}$) plus élevées. En effet, la capacité maximale calculée atteint $64,28 \text{ mg.g}^{-1}$ pour l'illite allemande modifiée (I GM), contre $40,64 \text{ mg.g}^{-1}$ pour l'illite algérienne modifiée (I AM). Pour les échantillons non modifiés, les valeurs de $Q_{\max}$ sont d'environ $38,83 \text{ mg.g}^{-1}$ pour I G et $36,48 \text{ mg.g}^{-1}$ pour I A. Ces résultats traduisent une amélioration significative des propriétés de surface et une augmentation du nombre de sites actifs suite à la modification, ce qui confirme l'augmentation de la capacité d'adsorption observée pour les argiles modifiées (*Enwen et al., 2024*).

En conclusion, l'adsorption du RB5 sur l'illite, en particulier sous sa forme modifiée, suit un comportement de type *Langmuir*, caractéristique d'une adsorption en monocouche sur une surface homogène. Ces résultats mettent en évidence le fort potentiel des échantillons modifiés en tant qu'adsorbants efficaces pour l'élimination des colorants à partir de solutions aqueuses.

En complément des modèles de *Langmuir* et de *Freundlich*, l'isotherme non linéaire de *Temkin* a été utilisée afin d'examiner l'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de la surface. Le modèle de *Temkin* suppose une diminution quasi linéaire de l'énergie d'adsorption à mesure que la surface se sature, en raison des interactions adsorbant–adsorbat. Dans le présent cas, ce modèle a montré un bon ajustement pour l'ensemble des quatre échantillons d'illite, comme l'illustrent les superpositions présentées à la *Figure IV.67* et les paramètres récapitulés dans le *Tableau IV.27*. Les coefficients de détermination obtenus sont élevés et relativement proches ($R^2 = 0,968\text{--}0,992$), avec le meilleur ajustement observé pour I G ($R^2 = 0,992$), suivi de I AM (0,986), I GM (0,980) et I A (0,968).

Au-delà de la qualité d'ajustement, les paramètres du modèle de *Temkin* fournissent des informations mécanistiques complémentaires. Le coefficient d'affinité initiale $A \equiv K_T \text{ (L.mg}^{-1}\text{)}$ classe l'affinité initiale selon l'ordre : I G > I GM > I AM > I A (2,098

; 1,199 ; 0,412 ; 0,205), indiquant des interactions plus favorables à faible recouvrement pour l'échantillon I G. Le paramètre B (mg.g^{-1}), lié à la variation de l'énergie d'adsorption avec le recouvrement, a été converti en paramètre énergétique $b = RT/B$ à 293,15 K ($R = 8,314 \text{ J/mol.K}$), donnant respectivement : I G = 373,0 J/mol, I A = 324,3 J/mol, I AM = 320,9 J/mol et I GM = 209,9 J/mol. Étant donné que b est inversement proportionnel à B , ces valeurs traduisent des interactions moyennes plus fortes pour I G (avec I A et I AM à un niveau intermédiaire) et plus faibles pour I GM lorsque le recouvrement de surface augmente.

Ainsi, le modèle de *Temkin* constitue un outil complémentaire pertinent pour décrire la distribution de l'énergie d'adsorption et distinguer l'affinité initiale de l'évolution énergétique liée au recouvrement de surface. Toutefois, ces résultats n'altèrent pas la conclusion principale issue de la comparaison des isothermes : le modèle de *Langmuir* demeure le plus approprié pour décrire l'équilibre d'adsorption du RB5 sur l'illite, et l'échantillon I GM conserve la capacité d'adsorption la plus élevée parmi les matériaux étudiés.

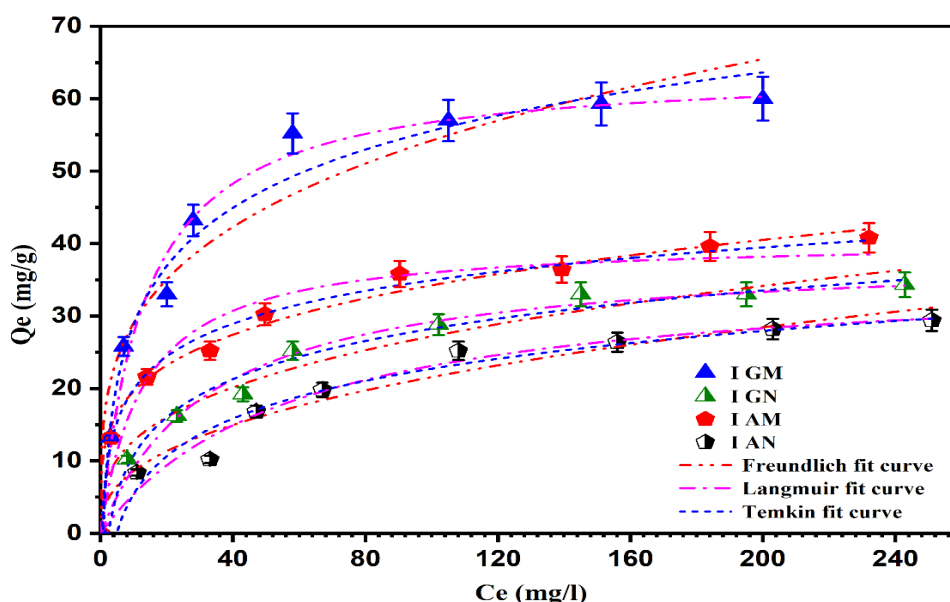


Figure IV.67: Ajustement non linéaire des isothermes d'adsorption du RB5 (modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin) (Argile 1 et 3) [$m/V = 1 \text{ g. L}^{-1}$, $\text{pH} = 2$, $C_0 = 25\text{-}300 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{Time} = 60 \text{ min}$].

Tableau IV.27: Paramètres d'isothermes pour l'adsorption du RB5 sur les argiles (Argile 1 et 3).

Modèle	Unité	I A	I AM	I G	I GM
Langmuir					
Q_{exp}	mg/g	29.4	40.8	34.32	60
Q_{max}^0	mg/g	36.49	40.64	38.839	64.286
K_L	L/mg	0.017	0.077	0.030	0.075
R^2	—	0.978	0.959	0.984	0.986
χ^2	—	2.628	8.513	2.435	7.892
Freundlich					
K_F	$(mg/g)/(mg/L)^{-1/n}$	3.43	11.22	6.01	15.55
n_F	—	2.50	4.13	3.05	3.69
R^2	—	0.965	0.991	0.979	0.949
χ^2	—	4.11	1.81	3.34	27.76
Temkin					
A	(L/mg)	0.205	0.412	2.098	1.199
B	(mg/g)	7.515	7.596	6.535	11.609
R^2	—	0.968	0.986	0.992	0.980
χ^2	—	3.794	2.092	1.615	10.76
b	J/mol	324.3	320.9	373.0	209.9

IV.21. Comparaison avec d'autres adsorbants (Argile 1 et 3)

Sur la base de la capacité maximale d'adsorption Q_{max} issue du modèle de *Langmuir*, le [Tableau IV.28](#) présente une comparaison entre les nouveaux matériaux adsorbants développés dans cette étude (I GM et I AM) et divers adsorbants récemment rapportés dans la littérature. Ce tableau met également en évidence les conditions

opératoires optimales pour l'élimination du colorant RB5. Les résultats montrent que, pour l'ensemble des adsorbants considérés, les conditions acides constituent le milieu le plus favorable à l'élimination du RB5.

Parmi les matériaux étudiés, l'illite allemande modifiée (I GM) se distingue nettement par sa capacité maximale d'adsorption, atteignant $64,28 \text{ mg.g}^{-1}$, une valeur significativement supérieure à celles rapportées pour les autres adsorbants répertoriés dans le [Tableau IV.28](#). Cette performance confirme le fort potentiel de I GM en tant qu'adsorbant efficace pour l'élimination du RB5. En effet, sa capacité d'adsorption est environ trois fois plus élevée que celle des coquilles d'œufs ([Celebi, 2019](#)) et près de sept fois supérieure à celle des enveloppes de graines de citrouille.

De plus, en comparaison avec d'autres matériaux couramment utilisés, tels que le charbon actif en poudre (PAC), les cendres volantes issues de biomasse, les cendres volantes conventionnelles ou encore les biochars de pelure de banane, l'argile modifiée I GM présente une capacité d'adsorption nettement supérieure. Contrairement à certains minéraux argileux modifiés rapportés dans la littérature, I GM permet l'obtention d'un matériau à la fois performant et économiquement avantageux, tout en offrant une capacité d'adsorption du RB5 hautement compétitive.

Dans l'ensemble, ces résultats indiquent que I GM constitue un adsorbant prometteur, efficace et rentable pour l'élimination du RB5 à partir de solutions aqueuses. De ce fait, ce matériau apparaît comme un excellent candidat pour des applications à l'échelle industrielle ou dans des procédés réels de traitement des eaux usées.

Tableau IV.28: Comparaison des capacités d'adsorption du colorant RB5 par différents adsorbants (Argile 1 et 3).

Adsorbant	Conditions de l'isotherme d'adsorption					Q _{max} (mg/g)	Reference
	m (g)	Ph	T (min)	C ₀ (mg/L)	T (°C)		
Pumpkin seed hulls	1	2	30	100	25	9.18	(Celebi 2019)
Eggshells	0.5	6	15	100	25	18.46	(Celebi 2019)
Banana peel biochars	0.6	3	120	75	25-65	7.58	(Kapoor et al. 2022)
PAC	1	Natural	60	5-100	20	58.823	(Eren et Acar 2006)
Fly ash	10	Natural	60	5-100	20	7.936	(Eren et Acar 2006)
Activated red mud	2-10	3	60	40	25	35.58	(Shirzad-Siboni et al. 2014)
Biomass fly ash	2	8.1-8.5	1436	100	25	4.38	(Pengthamkerati et al 2008)
Fe ₃ O ₄ @L-arginine	0.8	3	30	50	25	89.20	(Pormazar et Dalvand 2022)
I G/HDTMA	0.05	2	60	25-300	25	64.28	Cette étude
I A/HDTMA	0.05	2	60	25-300	25	40.64	Cette étude
I G	0.05	2	60	25-300	25	38.83	Cette étude
I A	0.05	2	60	25-300	25	36.48	Cette étude

IV.22. Mécanisme proposé d'adsorption du Réactive Black 5 (RB5) sur (Argile 1 et 3) (brute et modifiée)

L'adsorption du colorant azoïque anionique Réactive Black 5 (RB5), contenant des groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$) et des noyaux aromatiques, diffère considérablement selon que l'illite est utilisée à l'état brut ou après modification par un tensioactif cationique. L'illite est un aluminosilicate à structure feuilletée de type T-O-T, constituée de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique (*Powell, 1979*). Cette structure confère à l'illite une charge négative permanente, résultant des substitutions isomorphes au sein du réseau cristallin. Cette charge est compensée par des cations interfoliaires, principalement K^+ , qui peuvent néanmoins induire une répulsion électrostatique vis-à-vis des molécules anioniques de RB5, limitant ainsi l'efficacité de l'adsorption.

Dans le cas de l'illite brute, les interactions avec le RB5 sont donc essentiellement faibles et se limitent à des liaisons hydrogène entre les groupes $-\text{OH}$ de surface et certaines fonctions du colorant, ainsi qu'à des interactions de van der Waals peu intenses. En conséquence, la capacité d'adsorption de l'illite naturelle demeure relativement faible.

En revanche, la modification de l'illite par un tensioactif cationique tel que le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (HDTMA) améliore fortement ses performances adsorbantes. Les molécules de HDTMA s'intercalent dans l'espace interfoliaire de l'illite en remplaçant les cations K^+ par échange ionique avec leurs têtes ammonium quaternaires ($\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$). Cette intercalation conduit à l'orientation des longues chaînes alkyles hydrophobes vers l'extérieur, transformant la surface hydrophile initiale en une surface organophile et globalement chargée positivement.

Cette modification structurelle et chimique favorise plusieurs mécanismes d'interaction avec le RB5 :

(i) une forte attraction électrostatique entre les groupes sulfonates anioniques ($-\text{SO}_3^-$) du RB5 et les groupes ammonium quaternaires positifs du HDTMA ;

- (ii) des interactions de type π - π entre les cycles aromatiques du RB5 et les régions organiques associées aux chaînes alkyles du tensioactif ;
- (iii) la formation de liaisons hydrogène entre les groupes fonctionnels du RB5 (notamment les groupes azo $-N=N-$ et amine $-NH_2$) et les groupes hydroxyles de surface ou les molécules d'eau associées aux couches de HDTMA ;
- (iv) des interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du HDTMA et les segments aromatiques du colorant, favorisant la rétention du RB5 à proximité de la surface modifiée.

La synergie de ces différents mécanismes conduit à une adsorption rapide et efficace du RB5 sur les surfaces d'illite modifiée par le HDTMA (Figure IV.68), contrastant nettement avec l'adsorption limitée et peu efficace observée sur l'illite brute.

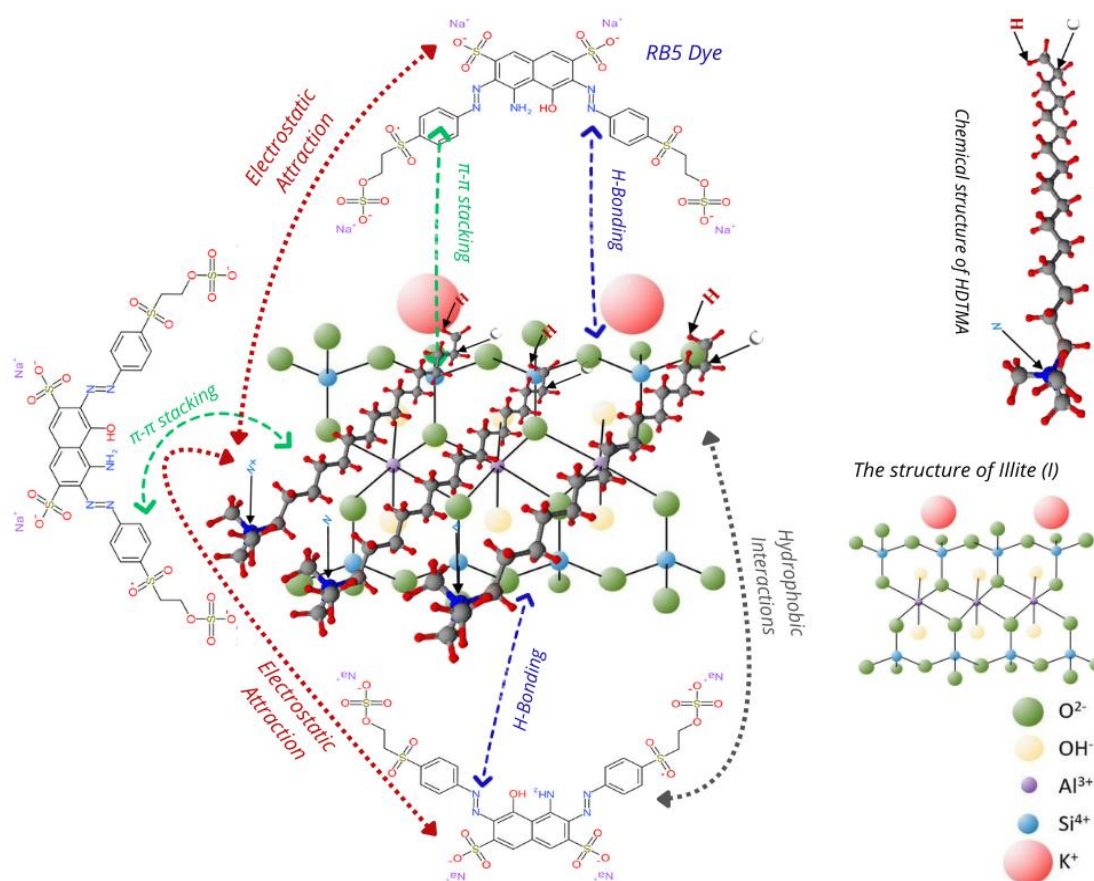


Figure IV.68: Représentation schématique du mécanisme proposé d'adsorption du Réactive Black 5 (RB5) sur l'illite (I).

IV.23. Caractérisation de (Argile 1 et 3) naturelles et modifiées avant et après l'adsorption du RB5

L'analyse FTIR de l'illite naturelle et de l'illite modifiée par le HDTMA, avant et après adsorption du colorant Réactive Black 5 (RB5) (Figure IV.69; 70), met en évidence plusieurs modifications spectrales significatives confirmant l'interaction effective entre le colorant et la surface de l'adsorbant. Après adsorption, l'apparition d'une nouvelle bande autour de 1350 cm^{-1} , absente dans les spectres des matériaux bruts, a été observée. Cette bande peut être attribuée aux vibrations d'élongation C–N aromatiques ou à des vibrations modifiées des groupes sulfonates ($-\text{SO}_3^-$). Plus précisément, il est probable que ce signal résulte d'un déplacement de la vibration d'élongation du groupement sulfonate, généralement localisée autour de 1145 cm^{-1} dans le spectre du RB5 libre. Ce déplacement vers des nombres d'onde plus élevés peut-être lié à une modification de l'environnement chimique des groupes sulfonates, notamment en raison d'une coordination avec des cations de surface ou de la formation de complexes de type « inner-sphere », traduisant ainsi une interaction chimique forte entre le RB5 et la surface de l'illite.

Par ailleurs, l'apparition de bandes supplémentaires dans la région $2888\text{--}2968\text{ cm}^{-1}$ après adsorption est attribuée aux vibrations d'élongation C–H des chaînes aliphatiques, probablement associées aux molécules de RB5, confirmant ainsi la présence du colorant à la surface de l'illite. De plus, la bande caractéristique du RB5 observée à 1495 cm^{-1} , généralement assignée à la vibration d'élongation du groupe azoïque ($-\text{N}=\text{N}-$), disparaît après adsorption. Cette disparition suggère soit l'implication directe de la liaison azoïque dans les interactions avec la surface de l'adsorbant (par exemple via des interactions $\pi\text{--}\pi$ ou électrostatiques), soit une dégradation partielle de la structure du colorant.

En outre, la large bande d'élongation O–H située entre $3200\text{ et }3500\text{ cm}^{-1}$, bien marquée dans les spectres de l'illite naturelle et modifiée avant adsorption, devient nettement atténuée après contact avec le RB5. Cette modification peut être interprétée comme la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de surface de

l'illite et les groupes fonctionnels du colorant (tels que -NH_2 ou -SO_3^-), ou encore comme un déplacement des molécules d'eau adsorbées par les molécules de RB5.

Dans l'ensemble, ces changements spectraux FTIR incluant l'apparition, le déplacement et la disparition de bandes caractéristiques confirment que le mécanisme d'adsorption du RB5 ne repose pas uniquement sur des interactions physiques, mais implique également des interactions chimiques telles que les liaisons hydrogène, les forces électrostatiques et la coordination de surface. Ces résultats, corroborés par les analyses UV-Visible, démontrent que le RB5 a été non seulement efficacement adsorbé, mais également partiellement dégradé. Ils soulignent ainsi le potentiel élevé de l'illite naturelle et de l'illite modifiée par le HDTMA comme adsorbants performants et respectueux de l'environnement pour le traitement des eaux usées colorées.

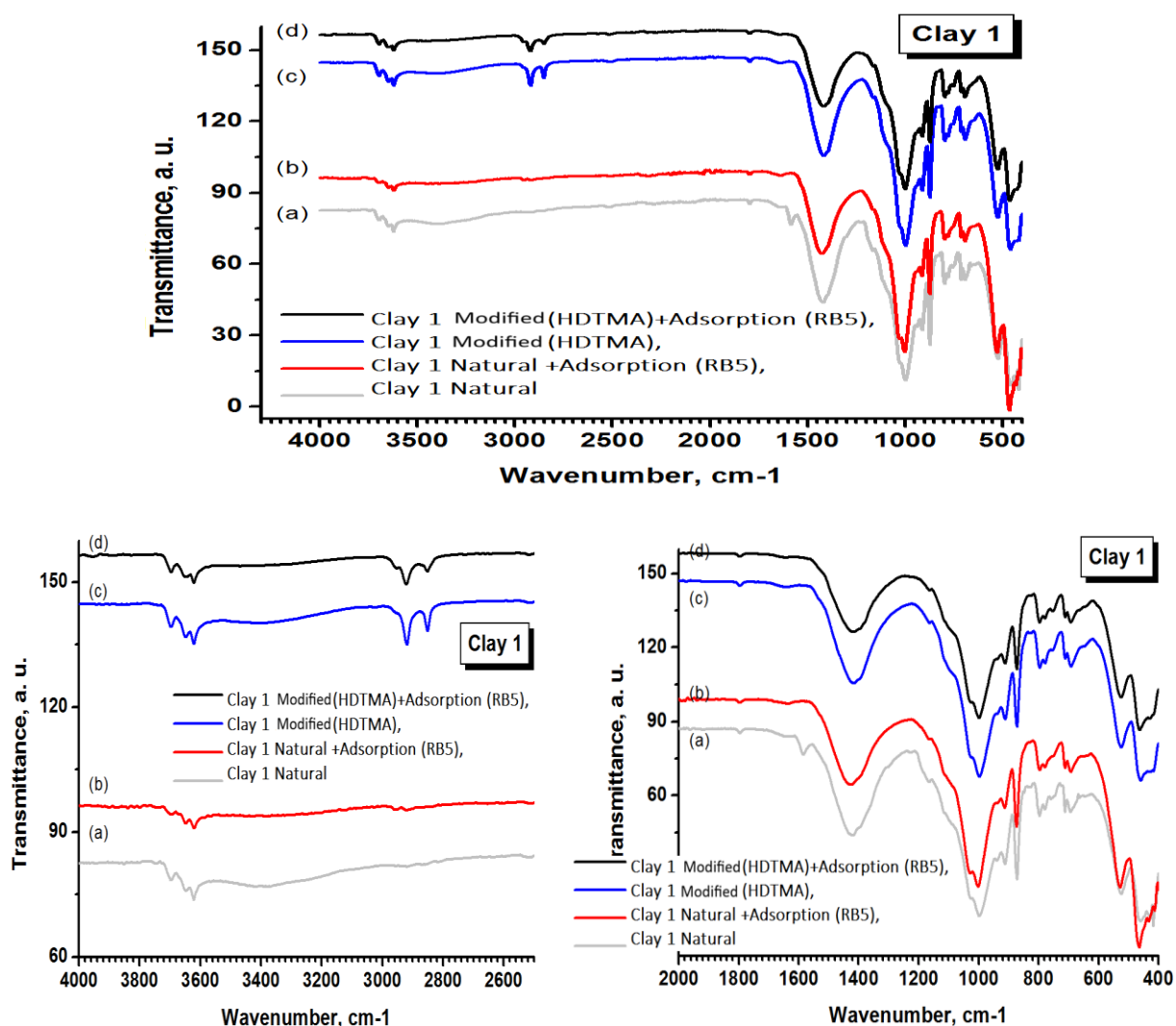


Figure IV.69: Spectres FTIR comparatifs de I A (Argile 1): naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5.

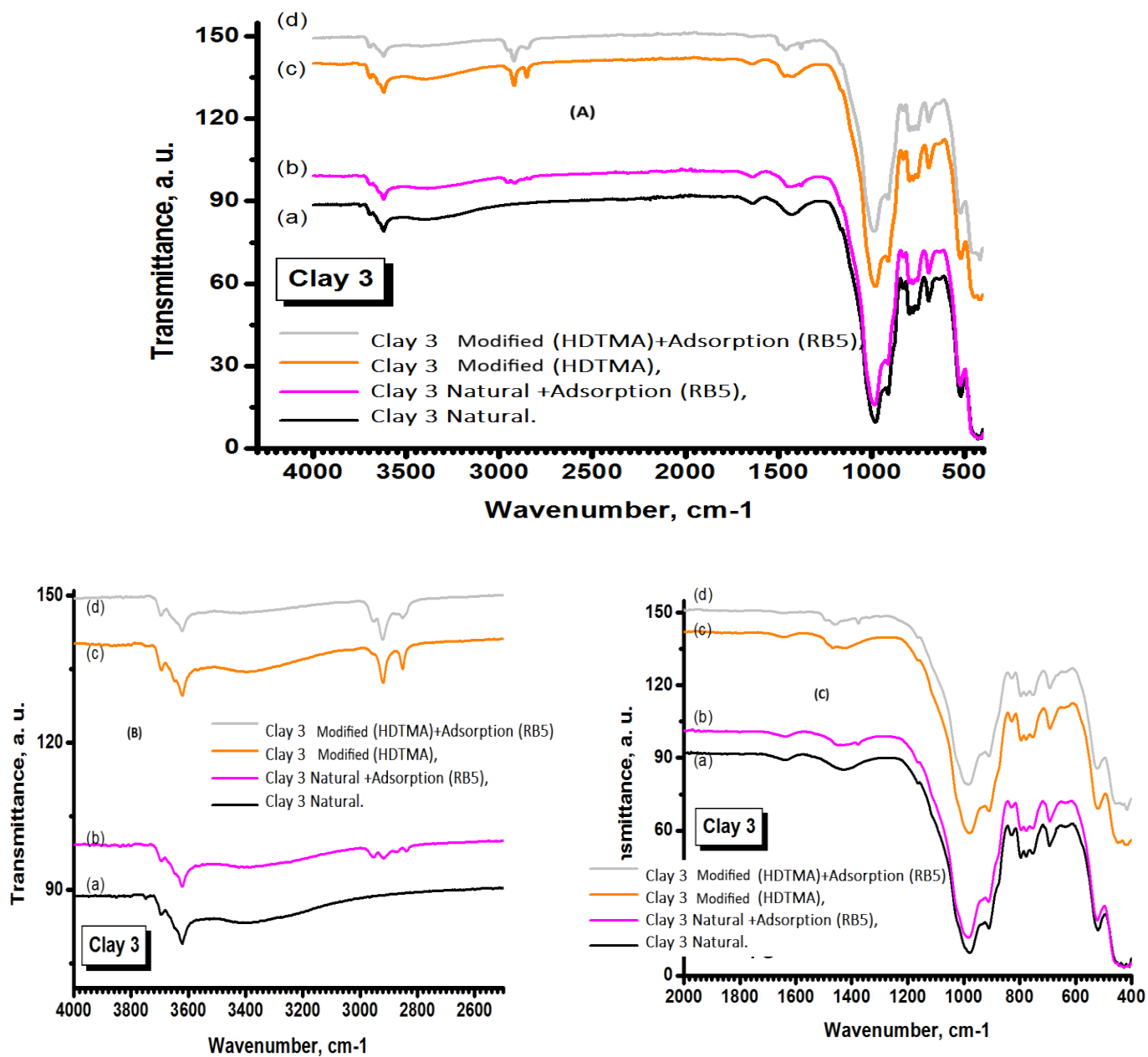


Figure IV.70: Spectres FTIR comparatifs de I G (Argile 3): naturelle, après adsorption du RB5, modifiée au HDTMA, et modifiée + RB5.

IV.24. Conclusion

Cette étude met en évidence le fort potentiel des argiles d'illite modifiées par le HDTMA en tant qu'adsorbants performants pour l'élimination du colorant Réactive Black 5 (RB5) à partir de solutions aqueuses. Les argiles modifiées provenant de deux régions distinctes, l'Allemagne et l'Algérie, ont été évaluées sous différentes conditions expérimentales, et les résultats ont clairement montré que les deux matériaux sont capables de réduire de manière significative la concentration du colorant en solution. Parmi les échantillons étudiés, l'illite allemande modifiée (I GM) a présenté la capacité d'adsorption la plus élevée, atteignant 64,28 mg/g, tandis que l'illite algérienne modifiée (I AM) a affiché une capacité maximale de 40,64 mg/g. Les performances optimales ont été obtenues à pH 2, pour une concentration initiale en RB5 de 100 mg/L et un temps de contact de seulement 60 minutes à 25 °C, indiquant un processus d'adsorption rapide et efficace.

L'analyse des données cinétiques montre que l'adsorption du RB5 suit le modèle de pseudo-deuxième ordre, tandis que les données d'équilibre sont bien décrites par l'isotherme de Langmuir, suggérant un mécanisme d'adsorption en monocouche sur une surface homogène. Le modèle de Temkin a apporté des informations complémentaires sur la distribution de l'énergie d'adsorption et la nature des interactions adsorbant-adsorbat, tandis que le modèle de Freundlich a permis de décrire le comportement d'adsorption sur des surfaces hétérogènes.

L'amélioration notable de la rétention du colorant, en particulier pour l'échantillon I GM, peut être attribuée à des interactions π - π plus intenses entre les structures aromatiques du RB5 et les surfaces organophiles de l'argile modifiée, favorisant ainsi une adsorption plus efficace.

Dans l'ensemble, ces résultats suggèrent que les organo-argiles, et plus particulièrement l'illite modifiée d'origine allemande, constituent une solution pratique et potentiellement extensible pour le traitement des eaux usées contaminées par des colorants. Compte tenu de la rapidité du procédé, des capacités d'adsorption élevées et

du faible coût des matières premières, cette approche représente une alternative prometteuse aux technologies de traitement plus complexes ou plus onéreuses. Des études complémentaires portant sur la régénération, la réutilisation des adsorbants et leur application à des effluents réels seraient toutefois nécessaires afin de favoriser le passage vers une mise en œuvre à l'échelle industrielle.

Conclusion Générale & Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Le déversement de polluants dans les milieux aquatiques est devenu l'un des défis environnementaux majeurs de notre époque. Les colorants synthétiques, tels que le Reactive Black 5 (RB5), sont particulièrement préoccupants en raison de leur persistance, de leur légèreté et de leur résistance aux traitements traditionnels des eaux usées. Ce type de pollution pose des risques importants pour les écosystèmes aquatiques et la santé humaine, ce qui nécessite la mise au point de solutions efficaces pour éliminer ces contaminants.

Cette étude a mis en évidence l'efficacité des argiles organomodifiées par HDTMA pour l'adsorption du colorant réactif RB5 à partir de solutions aqueuses, en se concentrant sur deux types d'argiles : la montmorillonite et l'illite, provenant respectivement des régions d'Algérie et d'Allemagne. Les argiles ont été caractérisées en utilisant une gamme de techniques analytiques, notamment la granulométrie, la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie FTIR, l'analyse thermogravimétrique (TGA), l'analyse de fluorescence des rayons X (XRF) et la mesure du potentiel zêta.

Les résultats expérimentaux ont révélé que les argiles modifiées par HDTMA présentent des capacités d'adsorption supérieures à celles des argiles non modifiées. Pour les montmorillonites, la capacité maximale d'adsorption ($Q_{\max}$) pour Mnt AM était de 113,4 mg/g, et pour Mnt GM de 101,8 mg/g, tandis que les argiles non modifiées ont montré des capacités beaucoup plus faibles (respectivement 76,4 mg/g pour Mnt A et 75,7 mg/g pour Mnt G). Les expériences ont également révélé que le processus d'adsorption suit un modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, suggérant que l'adsorption est contrôlée par des mécanismes chimiques complexes. Les modèles d'isothermes ont montré que les données d'équilibre étaient mieux équilibrées par le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption monomoléculaire, tandis que le pH optimal pour l'adsorption a été trouvé à 2, un retrait rapide du colorant en 60 minutes. De plus, les argiles modifiées ont montré des interactions supplémentaires comme l'attraction électrostatique, les effets hydrophobes et l'empilement π - π , contrairement aux argiles non modifiées qui dépendent principalement des ponts cationiques, des liaisons hydrogène et des forces de van der Waals.

Dans le cadre du travail non publié, les performances des illites modifiées ont été étudiées et ont montré des résultats prometteurs similaires à ceux des montmorillonites modifiées. La capacité maximale d'adsorption pour I GM était de 64,28 mg/g et pour I AM de 40,64 mg/g, tandis que les illites non modifiées ont montré des capacités plus faibles (respectivement 29,4 mg/g et 34,32 mg/g). Les isothermes de Langmuir ont également bien ajusté les données d'équilibre, indiquant une adsorption monomoléculaire. Les interactions entre les illites modifiées et le RB5 ont été améliorées grâce à des mécanismes d'empilement π - π , ce qui a contribué à une efficacité accrue de l'adsorption, tout comme observé pour les montmorillonites. Le pH optimal est resté à 2, et un retrait rapide du colorant a été observé en 60 minutes.

Une comparaison entre les différents types d'argiles a montré que les montmorillonites modifiées par HDTMA ont présenté des capacités d'adsorption supérieures à celles des illites modifiées, probablement en raison de leur structure cristalline plus favorable pour l'adsorption du RB5. Cependant, les illites modifiées ont montré une signification par rapport aux illites non modifiées, confirmant l'impact positif du traitement avec HDTMA.

Les résultats de cette étude ouvrent plusieurs pistes pour la recherche future. Il serait intéressant d'explorer l'optimisation de l'adsorption sous différentes conditions, telles que la température, la concentration du colorant et l'impact d'autres ions dans les solutions réelles d'eaux usées. Des études sur la réutilisation des argiles organomodifiées après saturation, ainsi que leur performance dans des applications industrielles réelles, pourraient renforcer leur viabilité à grande échelle. L'application de ces matériaux à d'autres types de polluants organiques et inorganiques pourrait également offrir des solutions efficaces pour le traitement des eaux usées, et des recherches sur l'impact environnemental de l'utilisation de ces matériaux dans des contextes industriels seraient essentielles pour assurer leur durabilité et leur efficacité à long terme.

Référence Bibliographique

- Abdelmalek, B., Bouazi, R., Bouftouha, Y., Bouabsa, L., & Fagel, N. (2017). Mineralogical characterization of Neogene clay areas from the Jijel Basin for ceramic purposes (NE Algeria, Africa). *Applied Clay Science*, 136, 176–183. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.11.025>.
- Abeywardena, S. B., Perera, S., Nalin de Silva, K. M., & Tissera, N. P. (2017). A facile method to modify bentonite nanoclay with silane. *International Nano Letters*, 7(3), 237–241. <https://doi.org/10.1007/s40089-017-0214-2>.
- Abrougui, M. M., Bonhome-Espinosa, A. B., Bahri, D., López-López, M. T., Durán, J. D. G., & Srasra, E. (2018). *Rheological properties of clay suspensions treated by hydrocyclone process*. *Journal of Nanofluids*, 7(2), 258–268. <https://doi.org/10.1166/jon.2018.1452>.
- Adamson, I. Y. R., & Bowden, D. H. (1978). The type II cells as progenitors of alveolar epithelial regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. *Laboratory Investigation*, 30, 35–42.
- Adeleke OA, Saphira MR, Daud Z, Ismail N, Ahsan A, Ab Aziz NA, Al-Gheethi A, Kumar V, Fadilat A, Apandi N. Principles and mechanism of adsorption for the effective treatment of palm oil mill effluent for water reuse. In *Nanotechnology in Water and Wastewater Treatment 2019 Jan 1* (pp. 1-33). Elsevier. doi.org/10.1016/B978-0-12-813902-8.00001-0.
- Adeyemo, O. A., Adeoye, I. O., & Bello, O. S. (2017). Adsorption of dyes using different types of clay: A review. *Applied Water Science*, 7, 543–568. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y>
- Alemdaroglu T., Akkus G., Onal M., Sarikaya Y. (2003). Investigation of the surface acidity of a bentonite modified by acid activation and thermal treatment. *Turk. J. Chem.* 27. pp, 675-681.
- Al-Sarawy A, Rashed IG, Hanna MA, Wali FKM (2005) Removal of some 4-pyrazolone dyes from aqueous solutions by adsorption onto different types of carbon. *Desalination* 186:129– 153. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.04.059>.
- Amin, M. T., Alazba, A. A., & Shafiq, M. (2015). Adsorptive removal of Reactive Black 5 from wastewater using bentonite clay: Isotherms, kinetics and thermodynamics. *Sustainability*, 7(11), 15302–15318. <https://doi.org/10.3390/su71115302>.

- 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 Saf. Environ. Prot.* 95, 215–225.
- Antosik, A. K., Mozelewska, K., Musik, M., Miądlicki, P., & Wilpiszewska, K. (2023). Influence of illite and its amine modifications on the self-adhesive properties of silicone pressure-sensitive adhesives. *Materials*, 16(7), 2879.
<https://doi.org/10.3390/ma16072879>.
- Aroke, U., & El-Nafaty, U. (2014). XRF, XRD and FTIR properties and characterization of HDTMA-Br surface modified organo-kaolinite clay. *International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering*, 4(4), 817–825.
- Atun G, Hisarli G, Sheldrick WS, Muhler M (2003) Adsorptive removal of methylene blue from colored effluents on fuller's earth. *J Colloid Interface Sci* 261:32–39 .
[https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00059-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00059-6)
- Azzaz A A, Jellali S, Assadi A A, Bousselmi L. 2016. « Chemical Treatment of Orange Tree Sawdust for a Cationic Dye Enhancement Removal from Aqueous Solutions: Kinetic, Equilibrium and Thermodynamic Studies ». *Desalination and Water Treatment* 57 (46): 22107-19.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1103313>.
- Barahona, E. (1974). Arcillas de ladrillería de la provincia de Granada: Evaluación de algunos ensayos de materias primas (*Tesis doctoral*). *Universidad de Granada, Spain*.
- Barhoumi, T., Bekri-Abbes, I., & Srasra, E. (2019). Physicochemical characteristics and suitability of curative pastes made of Tunisian clay minerals and thermal waters for use in pelotherapy. *Comptes Rendus Chimie*, 22(2–3), 126–131.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2018.11.006>.
- Barhoumi, T., Bekri-Abbes, I., & Srasra, E. (2021). Mineralogical, thermal and Rheological characterization of some Tunisian green commercial clays and possible application as peloids with thermal and sea waters. *Environmental Geochemistry and Health*, 43(12), 4919–4937
<https://doi.org/10.1007/s10653-021-00997-w>.
- Baron, A., Bernard, A., Deloye, F. X., Louvrier, J., Millet, J., Sierra, R., Struillou, R., & Voïnovitch, I. (1971). *L'analyse minéralogique des sols argileux*. Eyrolles.

- Bastos Andrade, C. G., Justo, V. F., Fermino, D. M., Valenzuela, M. G. S., Volzone, C., & Valenzuela-Díaz, F. R. (2015). Brazilian bentonite submitted to mild acid treatment under moderated conditions: Characterization of minerals. *Metals and Materials*.
- Begane, M. (2000). Élimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption. *Annales de Chimie (Paris)*.
- Belay, A., Alemayehu, E., Worku, Z., & Lennartz, B. (2025). Synthesis of kaolin filter cake-Fe₃O₄ composite for Reactive Black 5 dye removal from textile wastewater: Optimization with Box-Behnken design. *Preprints*.
<https://doi.org/10.20944/preprints202503.0206.v1>.
- Belay, A., Negie, Z. W., & Alemayehu, E. (2025). Optimization of Reactive Black 5 dye removal onto kaolin filter cake activated carbon using response surface methodology. *Trends in Ecological and Indoor Environmental Engineering*, 3(1), 36–49. <https://doi.org/10.62622/TEIEE.025.3.1.36-49>.
- Belay, A., Worku, Z., & Alemayehu, E. (2024). Optimization of Reactive Black 5 dye removal onto kaolin filter cake activated carbon using response surface methodology. *Research Square*. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5651884/v1>.
- Belhouchat, N., H, Zaghouane-Boudiaf., César, Viseras., 2017. Removal of anionic and cationic dyes from aqueous solution with activated organo-bentonite/sodium alginate encapsulated beads. *Applied Clay Science*, 135, 9–15.
- Benamar, Cheknane., Omar, Bouras., Michel, Baudua., Jean-Philippe, Basly., Aicha, Cherguielaine., 2010. Granular inorgano-organo pillared clays (GIOC): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 158, 528–534.
- Ben Amor H, Ismail A. 2013. « Adsorption of Chromium (VI) on Activated Carbon Prepared by Acid Activation of Date Stones » 4 (3): 6.
- Ben Mbarek, W., Pineda, E., Escoda, L., Suñol, J. J., & Khitouni, M. (2017). High efficiency decolorization of azo dye Reactive Black 5 by Ca-Al particles. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(6), 6107–6113.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.11.032>.

- Bentahar Y. 2017. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à L'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Thèse Chimie. Univ. De nice- sophia antipolis Faculté des Sciences de Tetouan p437.
- Bergaya F, Lagaly G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. *Developments in clay science*. 2006 Jan 1;1:1-8. doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9.
- Bergaya, F., G, Lagaly., M,Vayer., 2013. Chapter 2.11 - Cation and Anion Exchange. *Developments in Clay Science*, 5, 333-359.
- Berradi, M., Hsissou, R., Khudhair, M., Assouag, M., Cherkaoui, O., El Bachiri, A., & El Harfi, A. (2019). Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*, 5(11), e02711. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02711>.
- Bérubé, D., *et al.* (2009). Physico-chimie des suspensions argileuses : Conductivité et double couche électrique. *Revue canadienne de génie civil*.
- Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. (2011). Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, Vol. 272, pp. 66–75, doi:10.1016/j.desal.2011.01.001
- Bhaumik, M., McCrindle, R. I., Maity, A., Agarwal, S., & Gupta, V. K. (2016). Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for removal of Reactive Black 5 from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 466, 442–451. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.12.056>.
- Biglari, H., Rodríguez-Couto, S., Khaniabadi, Y. O., Nourmoradi, H., Khoshgoftar, M., Amrane, A., Vosoughi, M., Esmaeili, S., Heydari, R., Mohammadi, M. J., & Rashidi, R. (2018). Cationic surfactant-modified clay as an adsorbent for the removal of synthetic dyes from aqueous solutions. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 16(5), 20170064. <https://doi.org/10.1515/ijcre-2017-0064>.
- Biscaye P E 1965. Mineralogy and sedimentology of recent deep sea clays in the Atlantic Ocean and adjacent seas and oceans. *Geol. Sot. Am. Bull.*, 76: X03-832.
- Bizani, E., Fytianos, K., Poullos, I., Tsiroidis, V., 2006. Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide, *J. Hazard. Mater.* 136, 85–94.

- Blanc, P. (2002). *Analyse pondérale des roches argileuses* (p. 52).
- Bouafia, S., 2010. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat. Université de Saàd Dahlab, Blida. Algérie.
- Boualla N., Benziane A. (2011). Étude expérimentale sur l'élimination des nitrates par adsorption sur des argiles activées et non activées de la sebkha d'Oran. Afrique SCIENCE, Vol. 07(2), pp.56-73.
- Bougdah N. (2007). Etude d'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite. Mémoire de Magister en chimie. Université de Skikda. Algérie.
- Boudjemaa, S., & Zidelkheir, B. (2020). Removal properties of methylene blue from aqueous solutions by organomodified montmorillonite: Isotherm, thermodynamics and kinetic studies. *Revue Roumaine de Chimie*, 65(5), 499–508. <https://doi.org/10.33224/rch.2020.65.5.10>.
- Bouna, L., 2012. Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO₂ en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de Doctorat. Université de Toulouse. France.
- Bouras, O., 2003. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation. Thèse de Doctorat. Université de Limoges.
- Boussen, S., Sghaier, D., Chaabani, F., Jamoussi, B., & Bennour, A. (2016). *Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia: Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and bricks*. *Applied Clay Science*, 123, 210–221. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.020>
- Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie.
- Bradley W F, Grim R E. 1961: The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals (G. Brown, editor). Mineralogical Society, London.
- Brasseur, G. P., Orlando, J. J., & Tyndall, G. S. (1999). Atmospheric chemistry and global change. Oxford University Press. <https://global.oup.com/ushe/product/atmospheric-chemistry-and-global-change-9780195105216?cc=tn&lang=en>.

- Brindley, G. W., & Brown, G. (1980). Crystal structures of clay minerals and their identification (Mineralogical Society Monograph No. 5). Mineralogical Society.
- Brindley, G. W. (1980). Quantitative X-ray mineral analysis of clays. In G. W. Brindley & G. Brown (Eds.), *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society.
- Brown G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland; 1982 Jun 1.
- Brown, M. A., Deviti, S.C., 1993. Predicting azo dye toxicity. Critical review in environ. Sc and Techn. 12(3), 405-414.
- Caillère S., Hénin S., Rautureau M., 1982. Livre « Minéralogie des argiles ». 2ème Edition Masson. California, 1vol . ISBN : 2-225-76550-2.
- Carretero, M. I. (2002). Clay minerals and their beneficial effects on human health. *Applied Clay Science*, 21, 155–163.
- Çelebi, H. (2019). The applicability of evaluable wastes for the adsorption of Reactive Black 5. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 16(1), 135–146. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1969-3>.
- Charlet L. & Schlegel M. (1999). La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau-particule. CR. Acad. Agric. Fr., Vol 85 (2), pp. 7-24.
- Chauhan, M., V.K, Saini., S, Suthar., 2020. Enhancement in selective adsorption and removal efficiency of natural clay by intercalation of Zr-pillars into its layered nanostructure. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120686.
- Chebli, D., 2012. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de Doctorat. Université Ferhat Abbas. Sétif. Algérie.
- Choi, N., Son, Y., Kim, T.-H., Park, Y., & Hwang, Y. (2023). *Adsorption behaviors of modified clays prepared with structurally different surfactants for anionic dyes removal*. *Environmental Engineering Research*, 28(2), 220076. <https://doi.org/10.4491/eer.2022.076>.
- Choumane F.Z. (2015). Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat en chimie de l'environnement. Université Abou Beker Belkaid – Tlemcen. Algérie.

- Christidis, G.E., Scott, P.W., Dunham, A.C., 1997. Acid activation and bleaching capacity of bentonites from the islands of Milos and Chios, Aegean, Greece. *Appl Clay. Sci.* 12, 329-347.
- Cincinelli, Alessandra, Tania Martellini, Ester Coppini, Donatella Fibbi, and Athanasios Katsoyiannis. 2015. "Nanotechnologies for Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water and Wastewater. A Review." *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 15(5):3333–47.
- Ciumac, D., Campbell, R. A., Clifton, L. A., Xu, H., Fragneto, G., & Lu, J. R. (2017). Influence of acyl chain saturation on the membrane-binding activity of a short antimicrobial peptide. *ACS Omega*, 2, 7482–7492. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01270>.
- Copaciu F, Opri O, Coman V, Ristoiu D (2013) Diffuse Water Pollution by Anthraquinone and Azo Dyes in Environment Importantly Alters Foliage Volatiles , Carotenoids and Physiology in Wheat (*Triticum aestivum*). <https://doi.org/10.1007/s11270-013-1478-4>.
- Daglioglu, O., Tasan, M., Tuncel, B., 2002. Determination of fatty acid composition and total Trans fatty acids in cereal-based turkish foods, *Turk. J. Chem.* 26, 705-710.
- Dali, Z., Bouabdasselem, H., & Bettahar, N. (2006). Élimination des composés organiques par des argiles locales. *Comptes Rendus Chimie*, 9, 1295–1300.
- Daoud, T. (2007). *Biosorption simultanée du plomb et du fer sur une biomasse morte « Streptomyces rimosus »* (Mémoire de magister). École nationale Polytechnique, El-Harrach, Algérie.
- Deliyanni, E. A., Peleka, E. N., & Lazaridis, N. K. (2007). Comparative study of phosphates removal from aqueous solutions by nanocrystalline akaganéite and hybrid surfactant-akaganéite. *Separation and Purification Technology*, 52, 478–486. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.08.007>.
- Deng F, Luo XB, Ding L, Luo SL. Application of nanomaterials and nanotechnology in the reutilization of metal ion from wastewater. In *Nanomaterials for the removal of pollutants and resource reutilization* 2019 Jan 1 (pp. 149-178). Elsevier. doi.org/10.1016/B978-0-12-814837-2.00005-6.
- De Oliveira, T., R, Guégan., T, Thiebault., C, Le Milbeau., F, Muller., V, Teixeira., M,

- Giovanela., M, Boussafir, 2017. Adsorption of diclofenac onto organoclays: Effects of surfactant and environmental (pH and temperature) conditions. *Journal of Hazardous Materials*, 323, 558-566.
- Derafa, Garmia., Zaghouane-Boudiaf, H., César, Viseras Ibbora., 2018. Preparation and characterization of new low cost adsorbent beads based on activated bentonite encapsulated with calciumalginate for removal of 2,4-dichlorophenol from aqueous medium. *International Journal of Biological Macromolecules* 115, 257–265.
- Diko, M. L., Ekosse, G. E., Ayonghe, S. N., & Ntasin, E. B. (2011). Physical characterization of clayey materials from tertiary volcanic cones in Limbe (Cameroon) for ceramic applications. *Applied Clay Science*, 51(3), 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.015>
- Dinh, V. P., Nguyen, P. T., Tran, M. C., Luu, A. T., Hung, N. Q., Luu, T. T., Kiet, H. T., Mai, X. T., Luong, T. B., Nguyen, T. L., & Ho, H. T. (2022). HTDMA-modified bentonite clay for effective removal of Pb (II) from aqueous solution. *Chemosphere*, 286, 131766. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131766>.
- Dondi, M. (1999). Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (northern Apennines, Italy): Geology, composition and technological properties. *Applied Clay Science*, 15, 337–366. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(99\)00020-0](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(99)00020-0).
- Duong D.D. Adsorption analysis: equilibrium and kinetics. Series on Chemical Engineering. Imperial College Press. London, (1998).
- Dutta, A., & Singh, N. (2015). Surfactant-modified bentonite clays: Preparation, characterization, and atrazine removal. *Environmental Science and Pollution Research*, 22, 3876–3885. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3656-3>.
- Edeline, F. (1992). *L'épuration physico-chimique des eaux*. CEBEDOC.
- El-Kordy, A., Elgamouz, A., Alrashdi, A. A., Kali, A., Abdelhamid, A., Kawde, A. N., & Tijani, N. (2023). Development and characterization of a clay-HDTMABr composite for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions with special emphasis on the electrochemical interface. *Arabian Journal of Chemistry*, 16(8), 105027. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105027>.
- El Qada EN, Allen SJ, Walker GM (2008) Adsorption of basic dyes from aqueous solution onto activated carbons. *Chem Eng J* 135:174–184 . <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.02.023>.

- Erdogmus, E., Yaras, A., Sutcu, M., & Gencel, O. (2022). Recycling of marble cutting waste additives in fired clay brick structure: A statistical approach to process parameters. *Environmental Science and Pollution Research*, 29(47), 71936–71947. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-20651-x>.
- Eren, Z., & Acar, F. N. (2006). Adsorption of Reactive Black 5 from an aqueous solution: Equilibrium and kinetic studies. *Desalination*, 194(1–3), 10–20. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2005.10.022>.
- Errais, E. (2011). *Réactivité de surface d'argiles naturelles : Étude de l'adsorption de colorants anioniques* (Thèse de doctorat). Université de Strasbourg, France.
- Eslinger E, Vand Peaver D R. 1988. Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
- España, V. A. A., Sarkar, B., Biswas, B., Rusmin, R., & Naidu, R. (2019). Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals : Current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*, 13, 383- 397.
- Famiglietti, James S. 2014. “The Global Groundwater Crisis.” *Nature Climate Change* 4(11):945–48.
- Farmer V C. 1974. The Layers Silicates. The Infrared Spectra of Minerals Monograph 4. Mineralogical Society, London, pp. 331–363.
- Faust SD, Aly OM (1987b) Batch Systems and Fixed and Fluidized Beds. *Adsorpt Process Water Treat* 123–165. <https://doi.org/10.1016/b978-0-409-90000-2.50007-8>.
- Feng, Kuishuang, Klaus Hubacek, Stephan Pfister, Yang Yu, and Laixiang Sun. 2014. “Virtual Scarce Water in China.” *Environmental Science & Technology* 48(14):7704–13.
- Feng, B., Peng, J., Zhu, X., & Huang, W. (2017). The settling behavior of quartz using chitosan as flocculant. *Journal of Materials Research and Technology*, 6(1), 71–76. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2016.09.004>.
- Ferreira ESB, Hulme AN, Quye A, Ferreira E (2004) The natural constituents of historical textile dyes. 329–336.
- Fernandes, C., Catrinescu C., Castilho P., Russo P.A., Carrott M.R., Breen C., (2007). Catalytic conversion of limonene over acid activated Serra de Dentro (SD)

- bentonite, Appl. Catalysis A: Gen. 318, 108–120. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>.
- Fernandes, J. V., Rodrigues, A. M., Menezes, R. R., & Neves, G. A. (2020). Adsorption of anionic dye on the acid-functionalized bentonite. *Materials*, 13(16), 3600. <https://doi.org/10.3390/ma13163600>.
- Fiessinger F., Utilisation industrielle du charbon actif pour le traitement des eaux potables, Journées Informations Eaux. Tome 1. Poitiers. France, (1980).
- Firdaus RM, Desforges A, Mohamed AR, Vigolo B. Progress in adsorption capacity of nanomaterials for carbon dioxide capture: A comparative study. *Journal of Cleaner Production*. 2021 Dec 15;328:129553. doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129553.
- Foo KY, Hameed BH (2010a) An overview of dye removal via activated carbon adsorption process. *Desalin Water Treat* 19:255–274. <https://doi.org/10.5004/dwt.2010.1214>.
- Foroutan, R., Peighambaroust, S. J., Peighambaroust, S. H., Pateiro, M., & Lorenzo, J. M. (2021). *Adsorption of crystal violet dye using activated carbon of lemon wood and activated carbon/Fe₃O₄ magnetic nanocomposite from aqueous solutions: A kinetic, equilibrium and thermodynamic study*. *Molecules*, 26(8), 2241. <https://doi.org/10.3390/molecules26082241>.
- Francisco, R., Valenzuela, D., Persio, D.E.S., 2001. Studies on the acid activation of Brazilian smectitic clays. *Quim. Nova*. 24 (3), 345-353.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57, 385–471.
- Frost, R. L., He, H., Xi, Y., & Klopogge, J. T. (2006). *Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics*. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 689–696. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540604>.
- Fumba, G., Essomba, J. S., Tagne, G. M., Ndi Nsami, J., Bélibi Bélibi, P. D., & Ketcha Mbadcam, J. (2014). Equilibrium and kinetic adsorption studies of methyl orange from aqueous solutions using kaolinite, metakaolinite and activated geopolymer as low-cost adsorbents. *Journal of Academia and Industrial Research*, 3(4), 156–162.
- Gammoudi S, Frini-Srasra N, Srasra E. 2013. « Preparation, Characterization of Organosmectites and Fluoride Ion Removal ». *International Journal of Mineral Processing* 125 (décembre): 10-17. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2013.09.003>.

- Giles C H, Macewans T H, Nakhwa N. 1960. « 786. Studies in Adsorption. Part XI. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and Its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. »
- Gomri, F., Boutahala, M., Zaghouane-Boudiaf, H., Korili, S. A., & Gil, A. (2016). Removal of Acid Blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemically modified bentonites. *Desalination and Water Treatment*, 57, 26240–26649.
- Gourouza, Marou, Adamou Zanguina, Ibrahim Natatou, et Anne Boos. 2013. « Caraceterisation d'une argile mixte du niger characterization of a mixed clay niger » 1: 11.
- Graham N, Chen XG, Jayaseelan S (2001) The potential application of activated carbon from sewage sludge to organic dyes removal. *Water Sci Technol* 43:245–252 . <https://doi.org/10.2166/wst.2001.0096>.
- Gregory P, Introduction I (1990) Classification of Dyes by Chemical Structure. 17–47
- Gualtieri AF, Ferrari S, Leoni M, Grathoff G, Hugo R, Shatnawi M, Paglia G, Billinge S. Structural characterization of the clay mineral illite-1M. *Journal of Applied Crystallography*. 2008 Apr 1;41(2):402-15. doi: 10.1107/S0021889808004202.
- Guggenheim S, Alietti A, Bain DC, Drits VA, Formoso ML, Galan E, Hudnall W, Köster HM, Paquet H, Watanabe T. Report of the Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 1996. *Clay Minerals*. 1997 Sep;32(3):493-5. doi.org/10.1180/claymin.1997.032.3.11.
- Guiza, S, Bagane M, Al-Soudani AH, Ben Amore H. 2004. « Adsorption of Basic Dyes onto Natural Clay ». *Adsorption Science & Technology* 22 (3): 245 - 55. <https://doi.org/10.1260/0263617041503462>.
- GUPTA, S., BHATTACHARYA, P. K., PAMULAPATI, J., MOUROU, G. Optical properties of high quality InGaAs/InAlAs multiple quantum wells. *Journal of Applied Physics* 69(5): 1991. pp.3219-3225.
- Haddad K, Jellali S, Benltifa M, Jaouadi S. 2014. « Raw and treated marble wastes reuse as low cost materials for phosphorus removal from aqueous solutions: Efficiencies and mechanisms». *Desalination and Water Treatment* 52 (7-9): 1716-24. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2014.07.006>.
- Hakkar, S., Boumaza, A., Mekidiche, M., Amri, I., Yahya, K., Merir, R., Hosni, K., Mellah, B., & Hamdi, N. (2026). Comparative assessment of Reactive Black 5

- removal from aqueous solution using organically modified montmorillonite clays. *Euro-Mediterranean Journal for Environmental Integration*, 11, 20. <https://doi.org/10.1007/s41207-025-01000-z>.
- Hakkoum, A. (2010). *Dépôt de particules d'or sur argiles : Préparation, caractérisation et application catalytique* (Thèse de magister). Université Abou Bekr Belkaid, Tlemcen, Algérie.
- Hamdi N, Srasra E. 2014. « Acid-Base Properties of Organosmectite in Aqueous Suspension ». *Applied Clay Science* 99 (septembre):1-6. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.07.009>.
- Hamdi N, Srasra S. 2007. « Removal of fluoride from acidic wastewater by clay mineral: Effect of solid – liquid ratios ». *Desalination* 206:238 – 244.
- Hameed BH, Ahmad AL, Latiff KNA (2007a) Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dye Pigment* 75:143–149. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2006.05.039>.
- Hameed BH, Din ATM, Ahmad AL (2007b) Adsorption of methylene blue onto bamboobased activated carbon: Kinetics and equilibrium studies. *J Hazard Mater* 141:819–825. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.049>.
- Hassaan MA, Nemr A El (2017) Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. 1:64–67. <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>.
- Hazarika, A., Huang, L., & Babaahmadi, A. (2024). Characterisation, activation, and reactivity of heterogenous natural clays. *Materials and Structures*, 57(4), 68. <https://doi.org/10.1617/s11527-024-02335-9>.
- He H., Ma Y., Zhu J., Yuan P., Qing Y. (2010). Organoclays prepared from montmorillonite with different cation exchange capacity and surfactant configuration. *Applied Clay Science*, N° 48, pp. 6772, [doi:10.1016/j.clay.2009.11.024](https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.024).
- He, H., Zhou, Q., Martens, W. N., Klopogge, T. J., Yuan, P., Xi, Y., Zhu, J., & Frost, R. L. (2006). Microstructure of HDTMA⁺-modified montmorillonite and its influence on sorption characteristics. *Clays and Clay Minerals*, 54(6), 689–696. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2006.0540604>.
- Hernot F. (2016). *L'argile, son utilisation à l'officine*. Thèse de doctorat en pharmacie, Université d'Angers. France.
- Hojiyev, R., Ersever, G., Karaağaçhoğlu, İ. E., Karakaş, F., & Boylu, F. (2016).

- Changes on montmorillonite characteristics through modification. *Applied Clay Science*, 127–128, 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.042>.
- Ho YS, McKay G. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection*. 1998 May 1;76(2):183-91. doi.org/10.1205/095758298529326.
- Hunter R J ,1981. Zeta potential in colloid science: principles and applications (Vol. 2). Academic press. ISBN:0123619602, 9780123619600, 386 p. <https://books.google.tn/books?id=J0TCswEACAAJ>.
- Hussin, F., Aroua, M. K., & Daud, W. M. A. W. (2011). Textural characteristics, surface chemistry and activation of bleaching earth: A review. *Chemical Engineering Journal*, 170(1), 90- 106.<https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.065>.
- Institut national de recherche et de sécurité [INRS]. (2004). *Dermatoses professionnelles aux colorants* (Document pour le médecin du travail, No. 100, 4e trimestre). INRS.
- Issaoui, O., Ben Amor, H., Ismail, M., Pirault-Roy, L., & Jeday, M. R. (2020). Adsorption of bisphenol A from aqueous solution by HDTMA-Tunisian clay synthesized under microwave irradiation: A parametric and thermodynamic study. *Clays and Clay Minerals*, 68(4), 361–372. <https://doi.org/10.1007/s42860-020-00079-5>.
- Jalali Sarvestani, M. R., & Doroudi, Z. (2020). Removal of Reactive Black 5 from wastewaters by adsorption: A comprehensive review. *Journal of Water and Environmental Nanotechnology*, 5(2), 180–190. <https://doi.org/10.22090/jwent.2020.02.008>.
- Jinming, Hua., 2015. Synthesis and characterization of bentonite based inorgano–organocomposites and their performances for removing arsenic from water. *Applied Clay Science*, 114, 239-246.
- Jordaan, W. J. (2007). *Meaningful CEC values of clay minerals from heavy mineral deposits*. In *Proceedings of the 6th International Heavy Minerals Conference “Back to Basics”*. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy.
- Jović-Jovičić, N., Milutinović-Nikolić, A., Ajduković, M., Mojivić, Z., Banković, P., Dojčinović, B., Ivanović Sasić, A., & Jovanović, D. (2013). Organobentonites as multifunctional adsorbents of organic and inorganic water pollutants. *Journal of*

- the Serbian Chemical Society*, 79(2). <https://doi.org/10.2298/JSC130125065J>.
- Jović-Jovičić, N. P., Milutinović-Nikolić, A., Ajduković, M., Mojović, Z., Banković, P., Gržetić, I., & Jovanović, D. M. (2013). Synergic adsorption of Pb²⁺ and reactive dye RB5 on two series of organomodified bentonites. *Journal of Contaminant Hydrology*, 150(1–4), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2013.03.004>.
- Kalotra, S., Sangal, V., & Mehta, R. (2021). Adsorption with nanoclay: Kinetics and isotherm studies. *Polymer Science Peer Review Journal*, 1(4). <https://doi.org/10.31031/PSPRJ.2021.01.000520>.
- Kannan N, Sundaram MM (2001) Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons - A comparative study. *Dye Pigment* 51:25–40. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(01\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(01)00056-0).
- Kapoor, R. T., Rafatullah, M., Siddiqui, M. R., Khan, M. A., & Sillanpää, M. (2022). Removal of Reactive Black 5 dye by banana peel biochar and evaluation of its phytotoxicity on tomato. *Sustainability*, 14(7), 4176. <https://doi.org/10.3390/su14074176>.
- Karge H.G., Weitkamp J., Adsorption and Diffusion. Vol. 7, Edition Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, (2008).
- Karthik, Manikavasagam, Nishant Dafale, Pradyumna Pathe, and Tapas Nandy. 2008. “Biodegradability Enhancement of Purified Terephthalic Acid Wastewater by Coagulation–Flocculation Process as Pretreatment.” *Journal of Hazardous Materials* 154(1–3):721–30.
- Khan S, Malik A (2018) Toxicity evaluation of textile effluents and role of native soil bacterium in biodegradation of a textile dye. 4446–4458.
- Khatibi, A. D., Yilmaz, M., Mahvi, A. H., Balarak, D., & Salehi, S. (2022). Evaluation of surfactant-modified bentonite for Acid Red 88 dye adsorption in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Desalination and Water Treatment*, 271, 48–57. <https://doi.org/10.5004/dwt.2022.28812>.
- Koller, E. (2004). *Génie chimique : aide-mémoire* (2e éd.). Dunod. Paris (France).
- Kwon S, Fan M, DaCosta HF, Russell AG, Berchtold KA, Dubey MK. CO₂ sorption. Coal gasification and its applications. 2011:293-339. doi:10.1016/B978-0-8155-2049-8.10010-5.
- Labat Y. Some industrial sulfur compounds; Novelities in their manufacture, main uses and potential developments. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related

- Elements. 1993 Jan1;74(1-4):173-94. doi.org/10.1080/10426509308038107.
- Lafont, Olivier. 2008. "De l'apprentissage Au Prix Nobel: Le Fabuleux Destin d'Henri Moissan." Pp. 28–33 in *Annales Pharmaceutiques Françaises*. Vol. 66. Elsevier.
- Lai, K. C., Lee, L. Y., Hiew, B. Y. Z., Yang, T. C. K., Pan, G. T., Thangalazhy-Gopakumar, S., & Gan, S. (2020). Utilisation of eco-friendly and low-cost 3D graphene-based composite for treatment of aqueous Reactive Black 5 dye: Characterisation, adsorption mechanism and recyclability studies. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 114, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.09.024>.
- LAING D.K., DUDLEY R.J., HARTSHORNE A.W., HOME J.M., RICKARD R.A., BENNETT D.C. The extraction and classification of dyes from cotton and viscose fibres. *Forensic Science International*, 50, Issue 1. 1991, pp. 23-35.
- Langmuir, I. (1918). The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 40, 1361–1403.
- Largitte L, Pasquier R. A review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon. *Chemical engineering research and design*. 2016 May 1;109:495-504. doi: 10.1016/j.cherd.2016.02.006.
- Lavrich DJ, Wetterer SM, Bernasek SL, Scoles G. Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au (111). *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998 Apr30;102(18):3456-65. doi.org/10.1021/jp980047v.
- Lee, S. (2025). *Structure refinement and anisotropic atomic displacement parameters of 1M illite: Rietveld and pair distribution function analysis using synchrotron X-ray radiation*. *Journal of Applied Crystallography*, 58(4), 1185–1190. <https://doi.org/10.1107/S1600576725004170>.
- Lellis B, Fávaro-polonio CZ, Pamphile JA, Polonio JC (2019) Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. <https://doi.org/10.1016/j.biori.2019.09.001>.
- Leroy, P., Tournassat, C., Bernard, O., Devau, N., & Azaroual, M. (2015). The electrophoretic mobility of montmorillonite: Zeta potential and surface conductivity effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 451, 21–39. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.03.047>.
- Li, J., Cai, J., Zhong, L., Wang, H., et al. (2018). Adsorption of reactive dyes onto chitosan/montmorillonite intercalated composite: Multi-response optimization,

- kinetic, isotherm and thermodynamic study. *Water Science & Technology*, 77(11), wst2018221. <https://doi.org/10.2166/wst.2018.221>.
- Lima, A. T., Loch, J. P. G., & Kleingeld, P. J. (2010). *Bentonite electrical conductivity: A model based on series–parallel transport*. *Journal of Applied Electrochemistry*, 40, 1061–1068. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0087-0>.
- Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknet, S., Barthèse, V., & Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 294–275.
- Liu, Z., Yu, Z., Cao, X., & Jiang, W. (2022). *An environmentally friendly material for red tide algae removal: Performance and mechanism*. *Frontiers in Marine Science*, 9, 1013471. <https://doi.org/10.3389/fmars.2022.1013471>.
- Luckham, P.F., Rossi, S., 1999. Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Adv. Colloid Interface Sci.* 82, 43-92.
- Maalla, I., Boussen, S., Fagel, N., & Gaied, M. E. (2021). *Incorporation of siliceous sand and lignite tailings from Miocene deposits (Zeramline, Eastern Tunisia) in clay bricks and ceramic tiles: Technological feasibility*. *Arabian Journal of Geosciences*, 14, 282. <https://doi.org/10.1007/s12517-021-06582-w>.
- Madejová J., Bujdák J., Janek M., Komadel P. (1998). Comparative FT-IR study of structural modifications during acid treatment of dioctahedral smectites and hectorite, *Spectrochim. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54, 1397-1406. [https://doi.org/10.1016/S1386-1425\(98\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S1386-1425(98)00040-7).
- Mahmoodi, N. M., Taghizadeh, A., Taghizadeh, M., & Baglou, M. A. S. (2019). Surface modified montmorillonite with cationic surfactants: Preparation, characterization, and dye adsorption from aqueous solution. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7, 103243. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103243>.
- Mahmoudi S, Bennour A, Meguebli A, Srasra E, Zargouni F. 2016. « Characterization and Traditional Ceramic Application of Clays from the Douiret Region in South Tunisia ». *Applied Clay Science* 127-128 (juillet): 78-87. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.04.010>.
- Marot, J.-C. (2016). *Potentiel zêta et mobilité électrophorétique des suspensions colloïdales* (Cours de physico-chimie des interfaces). Université de Poitiers.
- Mekidiche, M., Khaldi, K., Nacer, A., Boudjema, S., Ameer, N., Lerari-Zinai, D.,

- Bachari, K., & Choukchou-Braham, A. (2021). Organometallic modified montmorillonite application in the wastewater purification: Pollutant photodegradation and antibacterial efficiencies. *Applied Surface Science*, 569, 151097. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.151097>.
- Meretoudi, A. D., Kalampogias, I., Koumentakou, I., Kalavrouziotis, I. K., Tolkou, A. K., & Kyzas, G. Z. (2025). Chitosan/montmorillonite/graphene oxide composites for the adsorption of dyes from single-component solutions, binary mixtures, and real textile wastewaters: On understanding the adsorption interactions. *Langmuir*, 41(34). <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5c03148>.
- Mettler Toledo. (2019). *Guide pratique de mesure de la conductivité*. <https://fr.mt.com/fr/fr/home/library/guides/laboratory-ph/conductivity-measurement.html>.
- Mishra, A., Takkar, S., Joshi, N. C., Shukla, S., Shukla, K., Singh, A., Manikonda, A., & Varma, A. (2022). An integrative approach to study bacterial enzymatic degradation of toxic dyes. *Frontiers in Microbiology*, 12, 802544. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.802544>.
- Missana, T., García-Gutiérrez, M., & Alonso, U. (2004). Kinetics and irreversibility of cesium and uranium sorption onto bentonite colloids in a deep granitic environment. *Applied Clay Science*, 26, 137–150.
- Mlayah A, Jellali S. 2015. « Study of Continuous Lead Removal from Aqueous Solutions by Marble Wastes: Efficiencies and Mechanisms ». *International Journal of Environmental Science and Technology* 12 (9): 2965-78. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0715-8>.
- Momina, S., Shahadat, M., & Ismail, S. (2018). Regeneration performance of clay-based adsorbents for the removal of industrial dyes: A review. *RSC Advances*, 8, 24571–24587. <https://doi.org/10.1039/c8ra04290j>.
- Moura, Maria Carlenise Paiva de Alencar. 2001. “Utilização de Microemulsões Como Agentes Modificadores de Superfícies Para Remoção de Íons Metálicos.”
- Mukherjee S. Classification and Composition of Clay Constituents. In *The Science of Clays* 2013 (pp. 23-32). Springer, Dordrecht.
- Munagapati, V. S., Yarramuthi, V., Kim, Y., Lee, K. M., & Kim, D. S. (2018). Removal of anionic dyes (Reactive Black 5 and Congo Red) from aqueous solutions using banana peel powder as an adsorbent. *Ecotoxicology and Environmental Safety*,

- 148, 601–609. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2017.10.075>.
- Murray HH. Structure and composition of the clay minerals and their physical and chemical properties. *Developments in clay science*. 2006 Jan 1;2:7-31. [doi.org/10.1016/S1572-4352\(06\)02002-2](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(06)02002-2).
- Muthu SS, Approach AE Assessment of Environmental Impact by Grocery Shopping Bags.
- Najafi, H., S, Farajfaed., S, Zolgharnian., S.H.M, Mirak., N, Asasian-Kolur., S, Sharifian., 2021. Comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. *Process Safety and Environmental Protection*, 147, 8-36.
- Nandi BK, Goswami A, Purkait MK (2009) Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies. *Appl Clay Sci* 42:583–590 . <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.015>.
- Noh J S., Schwarz J A., 1989.Estimation of the point of zero charge of simple oxides by mass titration. *J Colloid, Int, Sci*, 130 (1), 157-164. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(89\)90086-6](https://doi.org/10.1016/0021-9797(89)90086-6).
- Nweke, O. M., Igwe, E. O., & Nnabo, P. N. (2015). Comparative evaluation of clays from Abakaliki Formation with commercial bentonite clays for use as drilling mud. *African Journal of Environmental Science and Technology*, 9(6), 508–518. <https://doi.org/10.5897/AJEST2015.1904>.
- Oickle, A.M., Goertzen, S.L., Hopper, K.R., Abdalla, Y.O., Andreas, H.A., 2010. Standardization of the Boehm titration: Part II. Method of agitation, effect of filtering and dilute titrant. *Carbon Journal*, 48, 3313-3322.
- Oloyede, O. G., Aroke, U. O., Giwa, S. O., & Jock, A. A. (2021). Characterisation of natural and HDTMA-Br modified Dijah-Monkin bentonite clay: FTIR, XRF, XRD and SEM. *Trajectoriâ Nauki = Path of Science*, 7(5), 2010–2018. <https://doi.org/10.22178/pos.70-12>.
- Otavo-Loaiza, R. A., Sanabria-González, N. R., & Giraldo-Gómez, G. I. (2019). Tartrazine removal from aqueous solution by HDTMA-Br-modified Colombian bentonite. *The Scientific World Journal*, 2019, 2042563, 1–11. <https://doi.org/10.1155/2019/2042563>.
- Ouakouak, A., Abdelhamid, M., Thouraya, B., Chahinez, H. O., Hocine, G., Hamdi, N., Syafiuddin, A., & Boopathy, R. (2021). Development of a novel adsorbent

- prepared from dredging sediment for effective removal of dye in aqueous solutions. *Applied Sciences*, 11(22), 10722. <https://doi.org/10.3390/app112210722>.
- Oussalah, A., Boukerroui, A., Aichour, A., & Djellouli, B. (2019). Cationic and anionic dyes removal by low-cost hybrid alginate/natural bentonite composite beads: Adsorption and reusability studies. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 854–862.
- Özacar M, Şengil IA (2005) Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresour Technol* 96:791–795. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2004.07.011>.
- Özcan A.S., et Özcan A. (2004). Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, N° 276, pp. 39–46, doi:10.1016/j.jcis.2004.03.043.
- Pansuwan, N., & Umpuch, C. (2025). Optimization of Reactive Black 5 biosorption using TTAB-modified montmorillonite clay encapsulated in pectin/alginate composite membrane: A response surface methodology approach. *Results in Engineering*, 28, 107383. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2025.107383>.
- Pengthamkeerati, P., Satapanajaru, T., & Singchan, O. (2008). Sorption of reactive dye from aqueous solution on biomass fly ash. *Journal of Hazardous Materials*, 153(3), 1149–1156. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.09.074>.
- Paper R (2006) Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. 97:1061– 1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- Pereira L, Alves M Dyes Environmental Impact and Remediation.
- Petit S, Madejova J. 2013. « Fourier Transform Infrared Spectroscopy ». In *Developments in Clay Science*, 5:213-31. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00009-3>.
- Pormazar, S. M., & Dalvand, A. (2022). Adsorption of Reactive Black 5 azo dye from aqueous solution by using amine-functioned Fe₃O₄ nanoparticles with L-arginine: Process optimisation using RSM. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 102(8), 1764–1783. <https://doi.org/10.1080/03067319.2020.1743278>.
- Qiu H, Lv L, Pan BC, Zhang QJ, Zhang WM, Zhang QX. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-Science A*. 2009 May;10(5):716-

24. doi:10.1631/jzus.A0820524.
- Robert, L. (1989). Opérations unitaires, Adsorption. Technique de l'ingénieur. Traité Génie et procédés chimiques, J 2730-2731.
- Rostami, E., Norouzbeigi, R., & Rahbar Kelishami, A. (2018). Thermal and chemical modification of bentonite for adsorption of an anionic dye. *Advances in Environmental Technology*, 1, 1–12. <https://doi.org/10.22104/AET.2018.1844.1088>.
- Sahnoun, S., Boutahala, M., Tiar, C., & Kahoul, A. (2018). Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling. *Comptes Rendus Chimie*, 21, 391–398.
- Schultz, L. G. (1964). Quantitative interpretation of mineralogical composition from X-ray and chemical data for the Pierre Shale (U.S. Geological Survey Professional Paper 391C, 31 p.). U.S. Government Printing Office.
- Sarkar, B., Rusmin, R., Ugochukwu, U. C., Mukhopadhyay, R., & Manjaiah, K. M. (2019). Modified clay minerals for environmental applications. In *Modified clay and zeolite nanocomposite materials* (pp. 113–127). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00003-7>.
- Sdiri A, Khairy M, Bouaziz S, El-Safty S. 2016. « A Natural Clayey Adsorbent for Selective Removal of Lead from Aqueous Solutions ». *Applied Clay Science* 126 (juin): 89-97. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.03.003>.
- Segad M., Jonsson B., Akesson T., Cabane B. (2010). Ca/Na montmorillonite: structure, forces and swelling properties, *Langmuir* article, N° 26 (8), pp. 5782-5790, doi: 10.1021/la9036293.
- Sengupta, Bina, Mathurkumar S. Bhakhar, and Ranjan Sengupta. 2007. “Extraction of Copper from Ammoniacal Solutions into Emulsion Liquid Membranes Using LIX 84 I®.” *Hydrometallurgy* 89(3–4):311–18.
- Shannon, Mark A., Paul W. Bohn, Menachem Elimelech, John G. Georgiadis, Benito J. Mariñas, and Anne M. Mayes. 2008. “Science and Technology for Water Purification in the Coming Decades.” *Nature* 452(7185):301–10.
- Sharma B, Dangi AK, Shukla P (2018) Contemporary enzyme based technologies for bioremediation: A review. *J Environ Manage* 210:10–22. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.12.075>.
- Shi, J., Yu, Z., Chen, B., & Zheng, J. (2015). Preparation and mechanical properties of

- composites based on rigid polyvinyl chloride filled with organic modified illite powder. *Journal of Macromolecular Science, Part B*, 54(5), 507–516. <https://doi.org/10.1080/00222348.2015.1019480>.
- Shirzad-Siboni, M., Jafari, S. J., Giahi, O., Kim, I., Lee, S. M., & Yang, J. K. (2014). Removal of Acid Blue 113 and Reactive Black 5 dye from aqueous solutions by activated red mud. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1432–1437. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.028>.
- Silva, T. C., Fraga, T. J., Carvalho, M., Silva, V. L., & Da Motta, M. A. (2018). Removal of the reactive remazol black B and remazol red from aqueous solutions by adsorption onto treated residue from the aluminum industry. *Latin American Applied Research*, 48(2), 101–106. <https://doi.org/10.52292/j.laar.2018.266>.
- Singh N B, Nagpal G, Agrawal S, Rachna. 2018. « Water Purification by Using Adsorbents: A Review ». *Environmental Technology & Innovation* 11 (août): 187-240. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2018.05.006>.
- Singh R, Bhateria R. Experimental and modeling process optimization of lead adsorption on magnetite nanoparticles via isothermal, kinetics, and thermodynamic studies. *ACS omega*. 2020 May 7;5(19):10826-37. doi: 10.1021/acsomega.0c00450.
- Sposito, G. (1989). *The chemistry of soils*. Oxford University Press.
- Subramani, Arun, and Joseph G. Jacangelo. 2015. “Emerging Desalination Technologies for Water Treatment: A Critical Review.” *Water Research* 75:164–87.
- Sun, H., Wang, L., Zhang, Y., Wang, T., & Yin, X. (2023). *Photocatalytic reduction performance and mechanisms of Cr(VI) by illite-g-C₃N₄ under visible light*. *Applied Surface Science*, 608, 155226. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155226>.
- Sun L.M. et Meunier F. (2003). Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16.
- Tan IAW, Ahmad AL, Hameed BH (2008) Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies. *Desalination* 225:13–28. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.07.005>.
- Tan K L, Hameed B H. 2017. « Insight into the Adsorption Kinetics Models for the Removal of Contaminants from Aqueous Solutions ». *Journal of the Taiwan*

- Institute of Chemical Engineers 74 (mai): 25-48.
<https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.
- Temkin, M. I., & Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst. *Acta Physico-Chimica URSS*, (12), 217–222.
- Testard, Fabienne, Laurence Berthon, and Thomas Zemb. 2007. “Liquid–Liquid Extraction: An Adsorption Isotherm at Divided Interface?” *Comptes Rendus. Chimie* 10(10–11):1034–41.
- Tessier D. (1984). Etude expérimentale de l’organisation des matériaux argileux : Hydratations, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la réhumectation. Thèse de l’université Paris VII, 362p.
- Thakur S., Pandey S., Arotiba O A., 2016. Development of a sodium alginatebasedorganic/inorganic superabsorbent composite hydrogel for adsorption of methylene blue. *J Carbohydr. Polym* 153, 34–46.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.104>.
- Thekkedath, Anju, Wahib M. Naceur, Karima Kecili, Mohammed Sbai, Audrey Elana, Laurent Auret, Hervé Suty, Claire Machinal, and Maxime Pontié. 2007. “Macroscopic and Microscopic Characterizations of a Cellulosic Ultrafiltration (UF) Membrane Fouled by a Humic Acid Cake Deposit: First Step for Intensification of Reverse Osmosis (RO) Pre-Treatments.” *Comptes Rendus. Chimie* 10(9):803–12.
- Thiry, M., Carrillo, N., Franke, C., & Martineau, N. (2013). *Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l’analyse par diffraction des rayons X et introduction à l’interprétation des diagrammes*.
- Thorez, J. (2003). L’argile, minéral pluriel. *Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège*, 72(1), 19–70.
- Tian, G., Wang, W., Zhu, Y., Zong, L., Kang, Y., & Wang, A. (2018). Carbon/attapulgitite composites as recycled palm oil-decoloring and dye adsorbents. *Materials*, 11(1), 86. <https://doi.org/10.3390/ma11010086>.
- Tizaoui K. (2013). Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par des argiles algériennes. Mémoire de magister en chimie. Université Abou Beker Belkaid – Tlemcen. Algérie.
- Tunç, S., Duman, O., & Kancı, B. (2012). Rheological measurements of Na-bentonite and sepiolite particles in the presence of tetradecyltrimethylammonium bromide,

- sodium tetradecyl sulfonate and Brij 30 surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 398, 37–47. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.02.006>.
- Türk, F. N., Eren, M. Ş. A., & Arslanoğlu, H. (2025). Adsorption of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions with a clay halloysite having a nanotubular structure: Interpretation of mechanism, kinetics, isotherm and thermodynamic parameters. *Inorganic Chemistry Communications*, 171, 113600. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2024.113600>.
- Umpuch, C., & Fakthaisongdechakul, T. (2024). Application of response surface methodology for optimization of Reactive Black 5 removal by gelatin beads containing TTAB-modified montmorillonite clay. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 9, 100758. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2024.100758>.
- Umpuch, C., & Sakaew, S. (2015). Adsorption characteristics of Reactive Black 5 onto chitosan-intercalated montmorillonite. *Desalination and Water Treatment*, 53(11), 2962–2969. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.867541>.
- Vakili, M., Zwain, H. M., Mojiri, A., Wang, W., Gholami, F., Gholami, Z., Giwa, A. S., Wang, B., Cagnetta, G., & Salamatinia, B. (2020). Effective adsorption of Reactive Black 5 onto hybrid hexadecylamine impregnated chitosan–powdered activated carbon beads. *Water*, 12(8), 2242. <https://doi.org/10.3390/w12082242>.
- Van Der Marel H W, Beutelspacher H. 1976. Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Ad-mixtures. Elsevier, Amsterdam, pp. 31–58.
- Van Olphen, H. (1977). *An introduction to clay colloid chemistry* (2nd ed.). Wiley-Interscience.
- Velde, B. (1992). *Introduction to clay minerals: Chemistry, origins, uses and environmental significance*. Chapman & Hall.
- Vinayak, A., & Singh, G. B. (2022). Synthetic azo dye bio-decolorization by *Priestia* sp. RA1: Process optimization and phytotoxicity assessment. *Archives of Microbiology*, 204(6), 318. <https://doi.org/10.1007/s00203-022-02931-9>.
- Wakim J. (2005). Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses. Thèse de doctorat en technique et économie de l’exploitation du sous-sol. Ecole des Mines de Paris, France.
- Walsh, Brendan P., Sean N. Murray, and D. T. J. O’Sullivan. 2015. “The Water Energy

- Nexus, an ISO50001 Water Case Study and the Need for a Water Value System.” *Water Resources and Industry* 10:15–28.
- Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *Journal of Hazardous materials*. 2020 May 15;390:122156. doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- Warring S L, Beattie B A, Quillan A J. 2016. « Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy ». *Langmuir* 32 (6): 1568-76. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b04506>.
- Wartelle, L., & Marshall, W. (2006). Quaternized agricultural by-products as anion exchange resins. *Environmental Management*, 78, 157–162. <https://doi.org/10.1007/s00267-005-0078-0>.
- Webb PA. Introduction to chemical adsorption analytical techniques and their applications to catalysis. Micromeritics Instrument Corp. Technical Publications. 2003Jan:1-2.
- Wong, S., Lee, Y., Ngadi, N., Inuwa, I. M., & Mohamed, N. B. (2018). Synthesis of activated carbon from spent tea leaves for aspirin removal. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 26, 1003–1011.
- Worch E. Adsorption Technology in Water Treatment. Edition Hubert & Co. GmbH & Co. KG, Gottingen, Germany, (2012).
- Yagub MT, Sen TK, Afroze S, Ang HM (2014) Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 209:172–184. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2014.04.002>.
- Yokokawa, H., & Singhal, S. C. (2001). Solid oxide fuel cells VII: Proceedings of the Seventh International Symposium (SOFC VII) (Vol. 2001-16). Electrochemical Society. <https://doi.org/ISBN:1566773229>.
- Zaghouane.Boudiaf, H., Boutahala, M., Sahnoun, S., Tiar, C., Gomri, F., 2014. Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2, 4, 5-trichlorophenol. *Applied Clay Sciences*, 90, 81–87.
- Zaghouane.Boudiaf, H., Boutahala, M., 2011 (a). Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. *Advanced Powder Technology*, 22, 735–740.

- Zaghouane.Boudiaf, H., Boutahala, M., 2011 (b). Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. *International Journal of Mineral Processing*, 100, 72–78.
- Zekavat, S. R., Raouf, F., & Ashraf Talesh, S. S. (2020). Simultaneous adsorption of Cu^{2+} and Cr(VI) using HDTMA-modified zeolite: Isotherm, kinetic, mechanism, and thermodynamic studies. *Water Science & Technology*, 82(9), 2020. © IWA Publishing.
- Zeng, C., & Kobayashi, M. (2025). Charging and aggregation of nano clay Na montmorillonite in the presence of ciprofloxacin. *Nanomaterials*, 15(5), 389. <https://doi.org/10.3390/nano15050389>.
- Zhou Z, Gunter W D. 1992. The nature of the surface charge of kaolinite, Clays and clay minerals. vol. 40, N° 3, pp. 365-368.
- Zhang, H., Zhou, J., Muhammad, Y., Tang, R., Liu, K., Zhu, Y., & Tong, Z. (2019). Citric acid modified bentonite for Congo Red adsorption. *Frontiers in Materials*, 6, 5. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00005>.
- Zulu, B., Oyewo, O. A., Sithole, B., Leswif, T. Y., & Onyango, M. S. (2020). Functionalized sawdust-derived cellulose nanocrystalline adsorbent for efficient removal of vanadium from aqueous solution. *Frontiers in Environmental Science*, 8, 56. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2020.00056>.