الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
جامعة وهران للعلوم و التكنولوجيا محمد بوضياف

# THÈSE

## En vue de l'obtention du

## Diplôme de Doctorat en Sciences

***Présenté par : CHINOUNE Kheira***

***Intitulé***

**Modification de l'argile : Application à l'élimination des colorants réactifs**

***Faculté*** ***: Chimie***

***Département*** ***: Génie chimique***

***Spécialité*** ***: Génie des procédés***

***Option*** ***: Génie des procédés et de l'environnement***

***Devant le Jury Composé de :***

| *Membres de Jury* | *Grade* | *Qualité* | *Domiciliation* |
|---|---|---|---|
| *BELKHADEM Fatiha* | *Professeur* | *Président* | *USTO-MB* |
| *BOUBERKA Zohra* | *Professeur* | *Encadrant* | *USTO-MB* |
| *MASCHKE Ulrich* | *Directeur de recherche au CNRS - Chercheur HDR* | *Co-Encadrant* | *U-Lille1 Mons/Belgique* |
| *LAOUTID Fouad* | | | |
| *BENHAMOU Abdellah* | *MCA* | *Examinateurs* | *USTO-MB* |
| *LECLERCQ Laurent* | *CR1-CNRS* | | *U-Montpellier* |

*Année Universitaire : 2018/2019*

N° d'ordre :

| UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE D'ORAN MOHAMED BOUDIAF, ALGERIE | | UNIVERSITE DE LILLE – FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES, FRANCE |
|---|---|---|

# THESE EN COTUTELLE INTERNATIONALE

présentée par


## M$^{me}$ NEKROUF née CHINOUNE Kheira


Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR

Spécialité : Molécules et Matière Condensée

# Modification de l'argile : application à l'élimination des colorants réactifs

Soutenue le … décembre 2018 devant la commission d'examen

| | | |
|---|---|---|
| M$^{r}$ Benhamou Abdellah | MCA | Rapporteur |
| M$^{r}$ LECLERCQ Laurent | CR1-CNRS | Rapporteur |
| M$^{me}$ BELKHADEM Fatiha | Professeur | Examinatrice |
| M$^{r}$ LAOUTID Fouad | Chercheur HDR | Examinateur |
| M$^{me}$ BOUBERKA Zohra | Pr. USTO-MB,Oran, Algérie | Co-Directrice de thèse |
| M$^{r}$. MASCHKE Ulrich | DR CNRS, Univ-Lille, France | Co-Directeur de thèse |

# *Dédicaces*

***Je dédie ce modeste travail à :***

*A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*Mon cher mari qui m'a soutenu tout au long de ce travail*

*Mes Anges Nada et Lamia.*

*Mes chers frères et sœurs.*

*Mes adorables petits neveux et nièces.*

*Mes beaux parents que j'aime.*

*Toute ma famille.*

*Tous mes amis et ceux qui me sont chers.*

***Kheira***

# *Remerciements*

Ce travail de recherche est le fruit d'une collaboration entre Laboratoire physico-chimie des matériaux catalyse et environnement (LPCMCE) du département de génie chimique, de la Faculté de Chimie de l'université des sciences et technologie Mohamed Boudiaf Oran (USTO-MB) et l'Unité de Matériaux et transformations (UMET) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL Lille-France).

Je tiens d'abord à remercier Madame ***Bouberka Zohra***, ma directrice de thèse qui a su diriger cette thèse pendant ces années avec un grand enthousiasme, en m'offrant les moyens de travailler dans de très bonnes conditions, et avec une grande autonomie. Je souhaite également la remercier pour le temps qu'elle a consacré à la correction du manuscrit, pour les fructueuses discussions que nous avons eues ensemble.

Je remercie mon deuxième directeur, monsieur le directeur de recherche ***Ulrich Maschke*** du Laboratoire UMET (USTL Lille-France) pour m'avoir acceptée dans leur équipe, leur aide inestimable, leur compétence, leur grande expérience et les conseils qu'ils m'ont prodigués et m'ont permis de conduire ce travail jusqu'à son terme.

Je remercie sincèrement le ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de l'Algérie qui m'a accordé une bourse PNE, qui m'a permis d'avancer dans ma recherche en France.

Je tiens également à remercier :

Madame ***Mokhtari Fatiha***, Professeur à l'université des sciences et de la technologie d'Oran, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

Monsieur ***Laurent Leclercq***, Chargé de recherche CNRS de l'Université de Montpellier et Monsieur Fouad Laoutid Senior Researcher de l'institut MateriaNova de Mons-Belgique de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon Jury de thèse.

Monsieur ***Abdellah Benhamou***, Professeur à l'Université des sciences et de la technologie d'Orant Mohamed Boudiaf (USTO-MB) vous m'avez fait l'honneur d'avoir examiné ce travail.

Monsieur ***Baghdad Ouddane***, Professeur à l'université de Lille 1, de m'avoir accueillie dans son laboratoire pour faire un séchage à différent température.

Les chercheurs du laboratoire LPCM-CE avec lesquels j'ai pris beaucoup de plaisir à communiquer et pour les bons moments passés ensemble.

Les membres de l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) de Lille qui m'ont beaucoup aidé pendant mon séjour.

L'équipe de l'unité UCCS de l'université Lille 1, de m'avoir permis d'effectuer la caractérisation de notre matériaux.

Mes remerciements vont également à **Annag Lahouaria** et **Baba Ahmed Hamida**, du Personnel technique du laboratoire LPCMCE, pour leur amitié et l'accueil chaleureux qu'elles m'ont toujours réservé.

Je n'oublierai surtout pas mon mari **Nekrouf Mourad** pour son soutien et l'intérêt qu'il a porté pour mon travail. Je profite donc de l'occasion pour t'adresser un grand Merci.

Pour terminer je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes parents, mes sœurs, mes frères, et tout ma famille qui tout au long de ces années d'études n'ont cessé de m'encourager et je n'oublierai surtout pas ma belle famille.

*Pour n'oublier personne :* ***Merciiiiiiiiii*** *à tous ceux qui ont partagé avec moi un moment de travail ou de détente ces quatre dernières années.*

# *Résumé en Français*

La préparation de la bentonite intercalée par hydroxyde de magnésium (B-Mg$(OH)_2$) et sa capacité à éliminer les colorants réactifs anioniques; Procion bleu HP (PB) et le Remazol bleu brillant R (RB) en solution aqueuse ont été rapportés dans cette étude. L'adsorbant a été caractérisé par analyse de fluorescence X, diffraction des rayons X sur poudre, analyse gravimétrique thermique, analyse de surface Brunauer Emmett Teller; microscopie électronique à balayage et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. L'efficacité du composite B- Mg $(OH)_2$ pour éliminer les colorants a été examinée à différentes concentrations initiales, pH, température et forces ioniques. À pH = 2, le maximum d'adsorption de colorant était de 98,2% pour le RB et de 87,8% pour le PB. Des études cinétiques ont révélé que l'adsorption suivait un modèle de pseudo-second ordre et que les constantes de vitesse étaient évaluées. Les capacités d'adsorption monocouche de Langmuir de PB et de RB en solution aqueuse ont été estimées à 298 °K à 40,22 et 66,90 $mg.g^{-1}$, respectivement. Une absorption de température de 278°K à 313 °K a induit une augmentation de l'adsorption pour les deux colorants et le processus s'est révélé être physiosorptif, endothermique et spontané. Une concentration plus élevée ou plus de valence d'anions d'électrolytes dans une solution de colorant a entraîné une diminution de l'efficacité d'adsorption du colorant du composite B – Mg $(OH)_2$.

**Mots clés :** Bentonite modifiée, Colorants réactives, Adsorption, Cinétique, paramètres thermodynamiques

# *Résumé en Anglais*

The preparation of magnesium hydroxide coated bentonite, B–$Mg(OH)_2$ composite, and its capacity to remove anionic reactive dyes; Procion blue HP (PB) and Remazol brilliant blue R (RB) from aqueous solution were reported in this study. The adsorbent was characterized by X-ray fluorescence analysis, X-ray powder diffraction, thermal gravimetric analysis, Brunauer Emmett Teller surface area analysis; scanning electron microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The effectiveness of B–$Mg(OH)_2$ composite to remove dyes was examined at different initial concentrations, pH, temperature and ionic strengths. At pH= 2, the maximum dye adsorption was found as 98.2% for RB and 87.8% for PB. Kinetic studies revealed that adsorption follows a pseudo-second-order model, and rate constants were evaluated. The Langmuir monolayer adsorption capacities of PB and RB in aqueous solution were estimated at 298 K as 40.22 and 66.90 mg/g, respectively. A temperature uptake from 278 K to 313 K induced an increase of adsorption for both dyes and the process was found to be physiosorptive, endothermic and spontaneous. Higher concentration or more valence of anions of electrolytes in dye solution caused decreasing dye adsorption efficiency of
B–$Mg(OH)_2$ composite.

**Keys words :** Dirty bentonite, Reactive dyes, Rate kinetics, Adsorption studies, Thermodynamic parameters.

# *Sommaire*

**Introduction générale** …….....1

## Partie I : Etude bibliographique

### Chapitre I.1 : Généralité sur les argiles cationiques

1. Définition ..... 6

2. Les types des minéraux argileux ..... 6

2.1 Les minéraux phylliteux ..... 7

2.1.1 Famille du Kaolin ou série 1/1 (T.O) : minéraux à 7A° ..... 7

2.1.2. Famille des Smectites et des Micas ou série 2/1 (T.O.T): minéraux à 10A° ..... 9

2.1.3 Famille des Chlorites ou série 2/1/1 (T.O.T.O) : minéraux à 14A ..... 10

2.2 Les minéraux interstratifiés ..... 11

2.3. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux. ..... 11

3. Origine de la bentonite ..... 12

3.1 Structure et Propriétés caractéristiques de la bentonite. ..... 13

3.1.1 Capacité d'échange cationique (CEC)……..13

3.1.2 Surface spécifique……14

3.1.3 Degré d'hydratation ..... 15

4. Domaines d'application de la bentonite ..... 15

5. Modification de la bentonite ..... 16

## Chapitre I.2 : Traitement des eaux polluées par des colorants réactives

1. Généralité sur les colorants ..... 19

1.1. Définition ..... 19

1.2. Classification des colorants ..... 19

1.2.1. Selon la nature de son groupe chromophore ..... 20

1.2.2. Selon la nature de son groupe auxochrome ..... 20

2. Les colorants réactives ..... 20

3. Classification des colorants réactifs…….....23

3.1. Colorants réactifs à alcali contrôlé (Groupe 1)…… 22

3.2. Colorants réactifs à sel contrôlé (Groupe 2)..... 22

3.3. Colorants réactifs à température controlé (Groupe3)……...22

2. Les colorants et leurs impacts environnementaux..... 23

3. Toxicité des colorants réactifs ..... 23

6. Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés ..... 24

7. Techniques d'élimination et récupérations des colorants…….....25

8. Adsorption ……26

8.1. Modélisation des interactions physico-chimiques…….27

8.1.1 Modèle Langmuir …….30

8.1.2 Modèle Freundlich…….. 31

8.1.3 Model Langmuir –Freundlich ……31

# Partie II : Etude Expérimentale

## **Chapitre II.1**: Matériels et méthodes

1. Produits chimiques ..... 39

2. Méthodes de caractérisation ..... 40

2.1. Technique de caractérisation ..... 40

2.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de Fluorescence X ..... 40

2.3. Analyse par diffractions des rayons X (DRX) ..... 40

2.4. Spectroscopie infrarouge à Transformer de Fourier ..... 41

2.5. Analyses thermogravimétrique et analyse thermique différentielle ..... 41

2.6. Mesure la surface spécifique (Méthode BET). ..... 42

2.7. Mesures de potentiel zêta ..... 43

2.8. Microscopie électronique à Balayage MEB ..... 44

3. Méthode d'analyse ..... 44

4. Modification de la bentonite ..... 45

4.1 Sédimentation ..... 45

4.2 Traitement chimique ..... 45

4.3 Intercalation du $Mg(OH)_2$ dans la bentonite sodée ..... 46

5. Les techniques d'étude de sorption des colorants étudiés ..... 47

5.1. Etude de la sorption en mode statique : expériences en Batch ..... 47

5.2. Etude cinétique ..... 48

5.3. Influence du pH sur la sorption ..... 48

5.4. Influence de la quantité initiale de l'argile ..... 48

5.5. Influence de l'électrolyte : ..... 49

5.6. Influence de la Température ..... 49

6. Expériences d'adsorptions /désorptions ..... 49

## Chapitre II.2: Caractérisation de la bentonite-$Mg(OH)_2$

1. La composition chimique ..... 52

2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX). ..... 53

3. Spectroscopie infrarouge ..... 54

4. La microscopie électronique à balayage ..... 56

5. Propriétés texturales ..... 56

6. Stabilité thermique ..... 58

7. Potentiel Zêta..... 60

## Chapitre II.3: Adsorption des colorants réactifs sur la bentonite-$Mg(OH)_2$

1. Introduction ..... 63

2. Détermination des conditions optimales de l'adsorption des colorants sur la bentonite-$Mg(OH)_2$..... 63

2.1. L'étude de la cinétique d'adsorption ..... 63

2.2. Influence de la masse d'argile dans les solutions de colorants ..... 66

2.3. Influence du pH sur l'adsorption de colorants réactifs..... 67

2.4. Effet des électrolytes sur l'efficacité d'adsorption ..... 69

2.5. Influence de la température ..... 70

2.6. Isotherme d'adsorption..... 72

3. Recyclage de l'adsorbant B-$Mg(OH)_2$..... 76

Conclusion..... 82

# *Liste des figures*


| | | |
|---|---|---|
| **Figure I.1.1:** | Constituants élémentaires du feuillet argileux……..... | **7** |
| **Figure I.1.2:** | Représentation schématique d'une argile de type T.O……... | **8** |
| **Figure I.1.3:** | Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type T.O montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques ……. | **8** |
| **Figure I.1.4:** | Représentation schématique d'une argile type T.O.T…… | **10** |
| **Figure I.1.5:** | Représentation schématique d'une argile type T.O.T.O…… | **10** |
| **Figure I.1.6:** | Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée…….. | **11** |
| **Figure I.1.7:** | Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux…… | **12** |
| **Figure I.1.8:** | Localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie……... | **13** |
| **Figure I.1.9:** | Description de l'hydratation des argiles de 15 à 70% d'humidité relative…… | **15** |
| **FigureI.1.10:** | Domaines industriel d'utilisation de la bentonite……... | **16** |
| **Figure I.2.1:** | Dangers des rejets textiles…….. | **21** |
| **Figure I.2.2**: | Structure type du colorant réactif……... | **23** |
| **Figure I.2.3** | Procédés de traitement des colorants……. | **26** |
| **Figure I.2.4**: | Facteurs influençant l'adsorption……... | **27** |
| **Figure I.2.5 :** | Principaux types d'adsorption……..... | **29** |
| **Figure II.1.1:** | courbe obtenue de la distribution de potentiel zêta…… | **44** |
| **Figure II.1.2:** | Organigramme de la purification de l'argile brute**……** | **46** |
| **Figure II.1.3:** | Dispositif expérimentale des essais en batch……. | **48** |
| **Figure II.2.1**: | Diffractogrammes des rayons X d'échantillon B-$Na^+$ et B-$Mg(OH)_2$ | **54** |
| **Figure II.2.2:** | Spectres FTIR d'échantillons B – $Na^+$ et B - Mg $(OH)_2$…….. | **55** |
| **Figure II.2.3 :** | Images MEB de B - $Na^+$ (a, c) et B- Mg $(OH)_2$ (b, d)…… | **56** |
| **Figure II.2.4:** | Isothermes d'adsorption – désorption de $N_2$ de B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$…….. | **57** |

Résultats de ATG/ATD pour (a) B-$Na^+$ et (b) B- $Mg(OH)_2$…… **59**

**Figure II.2.6 :** Potentiel zêta en fonction du pH de solutions B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$…… **60**

**Figure II.3.1:** Cinétique d'adsorption: effet du temps de contact et de la concentration de (a) PB et (b) RB sur leur élimination par le composé B- Mg $(OH)_2$. Conditions: concentration en colorant (◊) 20, (Δ) 50, (o) 100 et (□) 120 mg.$L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5; T = 298 ± 1 K. Les lignes continues et en pointillés correspondent aux ajustements des données expérimentales **64**

**Figure II.3.2:** Influence de la dose d'argile sur adsorption de RB sur B-$Mg(OH)_2$. Conditions : concentration du colorant 100 mg. $L^{-1}$ ; pH= 6,5 ; Température =298K ±1k; Temps de contact= 3 h……. **67**

**Figure II.3.3:** Effet du pH sur l'élimination des PB (■) et des RB (●) par B- Mg $(OH)_2$. Conditions: concentration de colorant 100 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h……. **68**

**Figure II.3.4:** Effet de la concentration d'électrolyte sur l'adsorption de PB et de RB par le composite B- Mg $(OH)_2$. Conditions: concentration de colorant 50 mg.$L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5;T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h…….. **69**

**Figure II.3.5:** Isothermes d'adsorption pour (a) PB et (b) RB par B- Mg $(OH)_2$ à différentes températures (concentration de colorant variable 5–150 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g.$L^{-1}$;pH= 6,5; contact temps: 3 h). Les lignes continues, en pointillés et en pointillés correspondent aux ajustements des données expérimentales…… **70**

**Figure II.3.6 :** Courbes de ln $K_0$ fonction 1 / T pour PB (■) et RB (●). Les lignes continues représentent les ajustements des données expérimentales. Conditions: concentration de colorant 100 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g.$L^{-1}$; pH = 6,5; temps de contact: 3 h…….. **71**

**Figure II.3.7:** Adsorption de colorants sur B- Na+ et B- $Mg(OH)_2$. Conditions: concentration du colorant 100 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH= 6.5; T = 298 ± 1 K; temps de contact : 3 h…….. **72**

**Figure II.3.8 :** Comparaison des capacités d'adsorption de B – Mg (OH) 2 avec du charbon actif pour PB et RB (conditions: concentration de colorant de 10 à 150 mg.$L^{-1}$; ms = 2 g.$L^{-1}$; pH = 6,5; T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h)…… **73**

**Figure II.3.9 :** Résultats de cycles répétés d'adsorption / désorption de ( a) RB et (PB sur B-$Mg(OH)_2$ (conditions: concentration de colorant 100 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5;T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h)…… **77**

# Liste des tableaux


**Tableau I.1.1:** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces……... **9**

**Tableau I.2.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante …….. **19**

**Tableau I.2. 2:** Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique…… **21**

**Tableau I.2.3 :** Principales caractéristiques physico-chimiques de colorant Procion bleu HB et Brillant Remazol bleu RB……..... **24**

**Tableau II.1.1:** Produits chimiques et les adsorbants utilisés au cours de cette étude..... **39**

**Tableau II.2.1:** Composition chimique de B -$Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$ (pourcentage en masse). Les deux colonnes du côté droit du tableau correspondent aux valeurs normalisées à B- $Na^+$…….. **52**

**Tableau II.2.2:** Paramètres de la structure poreuse de B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$. S représente la surface spécifique, Vp représente le volume des pores, Vμp désigne le volume microporeux, Vmeso est le volume mésoporeux, Dp correspond au diamètre moyen des pores et C est lié à l'enthalpie d'adsorption de la première couche……..... **58**

**Tableau II.3.1:** Constantes cinétiques pour les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'adsorption de PB et de RB sur un composite B-Mg $(OH)_2$……... **65**

**Tableau II.3.2:** Comparaison des coefficients de Freundlich pour l'adsorption de colorant sur du charbon actif et du B- Mg $(OH)_2$…….. **72**

**Tableau II.3.3 :** Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de PB et RB sur la B- $Mg(OH)_2$……... **74**

**Tableau II.3.4 :** Paramètres des isothermes d'adsorption de PB et RB sur la B-$Mg(OH)_2$…… **74**

**Tableau II.3.5 :** Résultats d'adsorption de colorants PB et RB de la littérature appliquant divers adsorbants à T = 298 K. Les valeurs de $q_{max}$ ont été prises à partir des isothermes de Langmuir……..... **76**

# *Liste des abréviations*

| | |
|---|---|
| RB | : Remazol brillant bleu R. |
| PB | : Procion bleu HP. |
| B-Na | : Bentonite sodée. |
| B-$Mg(OH)_2$ | : Bentonite intercalée par hydroxyde de magnésium. |
| $q_t$ | : quantité d'adsorbat au temps t (mg. $g^{-1}$). |
| qe | : quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg. $g^{-1}$). |
| $q_{max}$ | : quantité maximale d'adsorption (mg. $g^{-1}$). |
| $C_0$ | : concentration initiale de l'adsorbat (mg. $g^{-1}$). |
| $C_e$ | : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg. $g^{-1}$). |
| t | : temps de contacte (min). |
| T | : température absolu (°k). |
| m | : masse de l'adsorbant (g). |
| $K_f$ | : coefficient de Freundlich (L. $g^{-1}$). |
| n | : facteur d'hétérogénéité (Isotherme de Freundlich). |
| $k_L$ | : constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.$mg^{-1}$). |
| $R_L$ | : facteur de séparation ou paramètre d'équilibre. |
| $b_s$ | : constante d'équilibre pour un solide hétérogène (Isotherme Freundlich – Langmuir). |
| $\beta$ | : paramètre d'hétérogénéité (Isotherme Freundlich – Langmuir). |
| $k_1$ | : constante de vitesse de pseudo- premier ordre ($min^{-1}$). |
| $k_2$ | : constante de vitesse de pseudo- second ordre ($min^{-1}$). |
| $\Delta G$ | : variation de l'énergie libre (KJ. $mol^{-1}$). |
| $\Delta H$ | : variation de l'enthalpie (KJ. $mol^{-1}$). |
| $\Delta S$ | : variation de l'entropie ((J. $mol^{-1}$). |
| $S_{BET}$ | : surface totale de l'échantillon ($m^2$. $gr^{-1}$). |
| Na | : nombre d'Avogadro ($6{,}023*10^{23}$ $mol^{-1}$). |
| 22,414 | : volume occupé pour une mole de gaz (L. $mol^{-1}$). |
| **б** | : surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K ($m^2$). |
| ζ | : Potentiel Zêta. |
| A | : Absorbance. |

| | |
|---|---|
| $\varepsilon$ | : Coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$). |
| l | : Longueur de la cuve. |
| P | : pression d'équilibre (K. Pas). |
| $P_0$ | : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à température de l'essai (K.Pa). |
| V | : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P. |
| $V_m$ | : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface de solide d'une mono couche moléculaire d'adsorbat. |
| C | : constante caractéristique du système gaz solide étudié (sans dimension). |
| CEC | : capacité d'échange cationique (meq/100g). |

# *Introduction Générale*

## Introduction Générale

Les colorants réactifs sont les colorants les plus couramment utilisés en raison de leur facilité d'application, de leurs couleurs vives et de leur excellente solidité des couleurs (Zeynep et Filiz, 2006). Ils représentent actuellement environ 30% des colorants synthétiques produits dans le monde (Hunger, 2007) et présentent un large éventail de structures chimiques différentes; contenant généralement des groupes fonctionnels tels qu'azo, anthraquinone, phtalocyanine, formazine et oxazine en tant que chromophore. Un grand nombre de colorants réactif présentent une solubilité élevée dans l'eau et une faible dégradabilité. On a estimé que jusqu'à 50% des colorants réactifs utilisés dans l'industrie pourraient être rejetés dans les effluents, et leur concentration dans les points de rejet des eaux usées serait d'environ 10 à 200 mg. $L^{-1}$ (Aksakal et Ucun, 2010; Chen et al, 2007). De plus, il a été signalé que certains colorants réactives présentent des effets toxiques et peuvent donc être cancérigènes et mutagènes pour la vie aquatique et pour l'homme (Dutta et al, 2009).

De nombreuses approches ont été développées pour la décontamination de l'eau, par exemple: précipitation, électrodialyse, adsorption, filtration, coagulation, oxydation et séparation membranaire. Parmi ces méthodes, l'adsorption s'est avérée être une technique prometteuse pour l'élimination des teintures dans les eaux usées (Asouhidou et al, 2009; Kyzas et Lazaridis, 2009). De plus, il a été rapporté que l'adsorption produisait une eau purifiée de haute qualité (Nandi et al, 2009).De nombreuses études ont été menées sur l'adsorption de métaux ou de colorants sur des matériaux revêtus d'oxydes métalliques en raison de leur application comme des adsorbants efficaces (Konstantinou et al, 2000; Xu et al, 2006; Zhu et Zhu, 2007). Des oxydes de fer et de manganèse ont été largement appliqués, mais les composés de magnésium ont été utilisés moins fréquemment. Eren et al, ont élaboré une bentonite intercalée par d'oxyde de magnésium pour le processus d'élimination des ions cuivre d'une solution aqueuse (Eren et al, 2010). Ding et al. a étudié le sable modifié au sel de magnésium pour éliminer les ions cadmium de la solution (Ding et al, 2011). Sun et al, ont préparé le composite d'hydroxyde de magnésium / charbon actif afin d'étudier l'adsorption du rouge acide faible (Sun et al, 2011). On dispose de moins d'informations sur l'adsorption des colorants sur les «argiles modifiées», telles que l'argile partiellement ou complètement enrobée de $Mg(OH)_2$ [bentonite-$Mg(OH)_2$].

La bentonite est une argile naturelle à haute teneur en montmorillonite qui représente une smectite dioctaédrique 2: 1, structurellement composée d'une couche d'alumine octaédrique entre deux feuilles de silice tétraédrique. La charge négative permanente de la bentonite a été attribuée au remplacement isomorphe de $Al^{3+}$ par $Si^{4+}$ dans la couche tétraédrique et de $Mg^{2+}$

par $Al^{3+}$ dans la couche octaédrique. Cette charge négative est contrebalancée par la présence de cations remplaçables ($Ca^{2+}$, $Na^{+}$, etc.). Ces cations sont échangeables contre certains polycations inorganiques et/ou organiques, ce qui donne des matériaux à piliers qui améliorent l'adsorption des polluants cationiques, anioniques et organiques (Eren et al, 2009; Zhao et al, 2010). Caillère et Hénin ont tenté de transformer la montmorillonite en chlorite, un minéral non gonflant, en précipitant de l'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$) dans l'espace intercalaire du minéral argileux, produisant ainsi une couche de brucite de chlorite (Caillère et Hénin,1949). Les hydroxydes de magnésium ont été choisis à la place d'hydroxydes de Fe ou d'Al, car les hydroxydes de magnésium ont une plus grande affinité pour de nombreux colorants (Lin et Wang, 2009; Bouberka et al, 2014). En conséquence, cette recherche a été axée sur la modification de la structure physique et des propriétés chimiques de la bentonite afin d'optimiser sa capacité d'absorption. Pour atteindre cet objectif, l'étude a été réalisée en intercalant le $Mg(OH)_2$ dans la bentonite Algérienne, puis en caractérisant et en optimisant les performances d'adsorption. La cinétique de la bentonite algérienne modifiée a été étudiée pour éliminer les colorants organiques récalcitrants Procion bleu HP (PB) et Remazol bleu brilliant R (RB).

Par rapport à ce contexte, La thèse se présente en deux principales parties : La première étant une synthèse bibliographique renfermant deux chapitres essentiels : Le premier chapitre et deuxième sont consacrés à une description générale sur les argiles cationiques et la bentonite en particulier, et un aperçu sur la pollution par les colorants respectivement.

La deuxième partie de cette thèse est essentiellement pratique, refermant trois chapitres : le premier est consacré à la description des procédures expérimentales et des moyens utilisés dans l'ensemble des expériences effectuées. Le deuxième chapitre concerne la caractérisation de la bentonite modifiée par l'analyse chimique, l'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge et la mesure de la surface spécifique. Le dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats et discussions relatifs à l'adsorption des colorants sélectionnés sur la bentonite-$Mg(OH)_2$ en conditions statiques (en batch).Enfin, Nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

# Références


- **Aksakal O, Ucun H (2010).** Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (reactive red 195) onto Pinus sylvestris L. J. Hazard. Mater 81:666–672.
- **Asouhidou D.D, Triantafyllidis K.S, Lazaridis N.K, Matis K.A, Kim S, Pinnavaia, T.J (2009).** Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. Microporous Mesoporous Mater. 117, 257–267.
- **Bouberka Z, Bentaleb K, Benabbou K.A, Maschke U (2014)**. Adsorption of two dyes by Mg $(OH)_2$: procion blue HB and remazol brilliant blue R. Springer Proc. Phys. 155: 463–468.
- **Caillère S, Hénin S (1949)**. Experimental formation of chlorites from montmorillonite. Mineral. Mag. 28 : 612–620.
- **Chen K.C, Chen C.F, Lee J.H, Wu T.L, Hwang C.L, Tai N.H, Hsiao M.C(2007)**. Low temperature CVD growth of carbon nanotubes for field emission application. Diam. Relat. Mater. 16: 566–569.
- **Ding C.S, Zeng H.M, Fu J, Huang Y, Peng F, Xu Z.R (2011)**. Study on the preparation and adsorption capability concerning Cd2+ of magnesium salt modified sand.
  J. Lanzhou Univ. (Nat. Sci.) 47 :122–125.
- **Dutta, S., Parsons, S.A., Bhattacharjee, C., Jarvis, P., Datta, S., Bandyopadhyay, S., 2009.** Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of reactive red 198 on $TiO_2$ surface. Chem. Eng. J. 155: 674–679.
- **Eren E, Afsin B, Onal Y (2009).** Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. J. Hazard. Mater. 161: 677–685.
- **Hunge K (2007).** Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- **Kyzas, G.Z, Lazaridis, N.K (2009).** Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives. J. Colloid Interface Sci. 331: 32–39.
- **Konstantinou I.K, Albanis T.A, Petrakis D.E, Pomonis P.J (2000).** Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays. Fe–Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates, Water Res. 34: 3123–3136.

- **Lin, J.X, Wang L (2009).** Adsorption of dyes using magnesium hydroxide-modified diatomite. Desalin. Water Treat. 8: 263–271.
- **Sun J, Wang H, Sun B (2011).** Study on adsorption of weak acid red B on activated carbon modified by magnesium salt. Chin. J. Environ. Engin. 5: 261–266.
- **Zeynep E, Filiz N.A (2006).** Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Desalination 194: 1–10.
- **Zhao L, Zou W, Zou L, He X, Song J, Ha R (2010).** Adsorption of methylene blue and methyl orange from aqueous solution by iron oxide-coated zeolite in fixed bed column: predicted curves. Desalin. Water Treat. 22: 258–264.
- **Zhu L, Zhu R (2007).** Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic– organic bentonites from water. Sep. Purif. Technol. 54: 71–76.
- **Xu J, Li Y, Xie Y (2006).** Adsorption of hydroxyl-metal pillared bentonite to phosphate. Non-Met. Mines 5: 44–46.
- **Nandi B.K, Goswami A, Purkait M.K (2009).** Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. Appl. Clay Sci. 42: 583–590.
- **Caillère S, Hénin S (1949).** Experimental formation of chlorites from montmorillonite. Mineral. Mag. 28: 612–620.
- **Unuabonah E.I, Adebowale K.O, Dawodu F.A (2008).** Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent. J. Hazard. Mater. 157: 397–409.
- **Eren E, Tabak A, Eren B (2010).** Performance of magnesium oxide coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution. Desalination 257: 163–169
- **Asouhidou D.D, Triantafyllidis K.S, Lazaridis N.K, Matis K.A, Kim S, Pinnavaia T.J, (2009).** Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. Microporous Mesoporous Mater. 117 : 257–267.

Partie
I

# Etude bibliographique

Dans cette première partie, nous ferons une synthèse bibliographique sur les différents volets abordés dans ce travail de thèse. Cette dernière se présentera en deux grands chapitres dont le premier est consacré aux minéraux argileux en mettant l'accent particulièrement sur la bentonite, la description de leur structure, leurs propriétés physicochimiques et leur modification. Quant au deuxième chapitre, il est axé sur les moyens d'élimination des colorants réactifs, plus particulièrement sur l'adsorption.

# Généralité sur les argiles cationiques

## 1. Définition

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres (<2µm) qui représentent les individus cristallins (phase minérale pure), appelés minéraux argileux responsables de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité, et les propriétés d'adsorption (Chauvel, et Monnier1967).

Mais dans les sols, ces particules élémentaires sont en général liées entre elles par des ciments de nature très diverse (carbonates, composés organiques, composés minéraux amorphes ou oxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, quartz, feldspaths), au sein d'agrégats de tailles beaucoup plus grandes (Grim, 1953).

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates; empilements de feuillets bidimensionnels silicatés. Les feuillets qui constituent le motif de base de ces matériaux, sont formés par l'assemblage d'une ou deux couches de Tétraèdres siliceux $SiO_4$ et d'une couche d'octaèdres alumineux, ferrifères ou magnésiens (2/1 ou 1/1) **(Figure I.1.1).**

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions $O^{-2}$ et $OH^-$ (Caillère1982). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ($O^{-2}$ et $OH^-$) et tétraédrique $O^{-2}$. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ($Si^{+4}$, $Al^{+3}$, $Fe^{+3}$, $Fe^{+2}$, $Mg^{+2}$) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire.

## 2. Les types des minéraux argileux

Les minéraux argileux ont une composition chimique d'une extraordinaire variété. Le tableau I.1.1 donne une classification établie par les travaux de l'AIPEA, et plus tard, ceux de Pédro (Pédro 1994). L'examen de ce tableau indique que les critères de classification sont :

- Type de feuillets;
- Charge globale du feuillet

- Nature des cations inferfoliaires.

La classification la plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet.

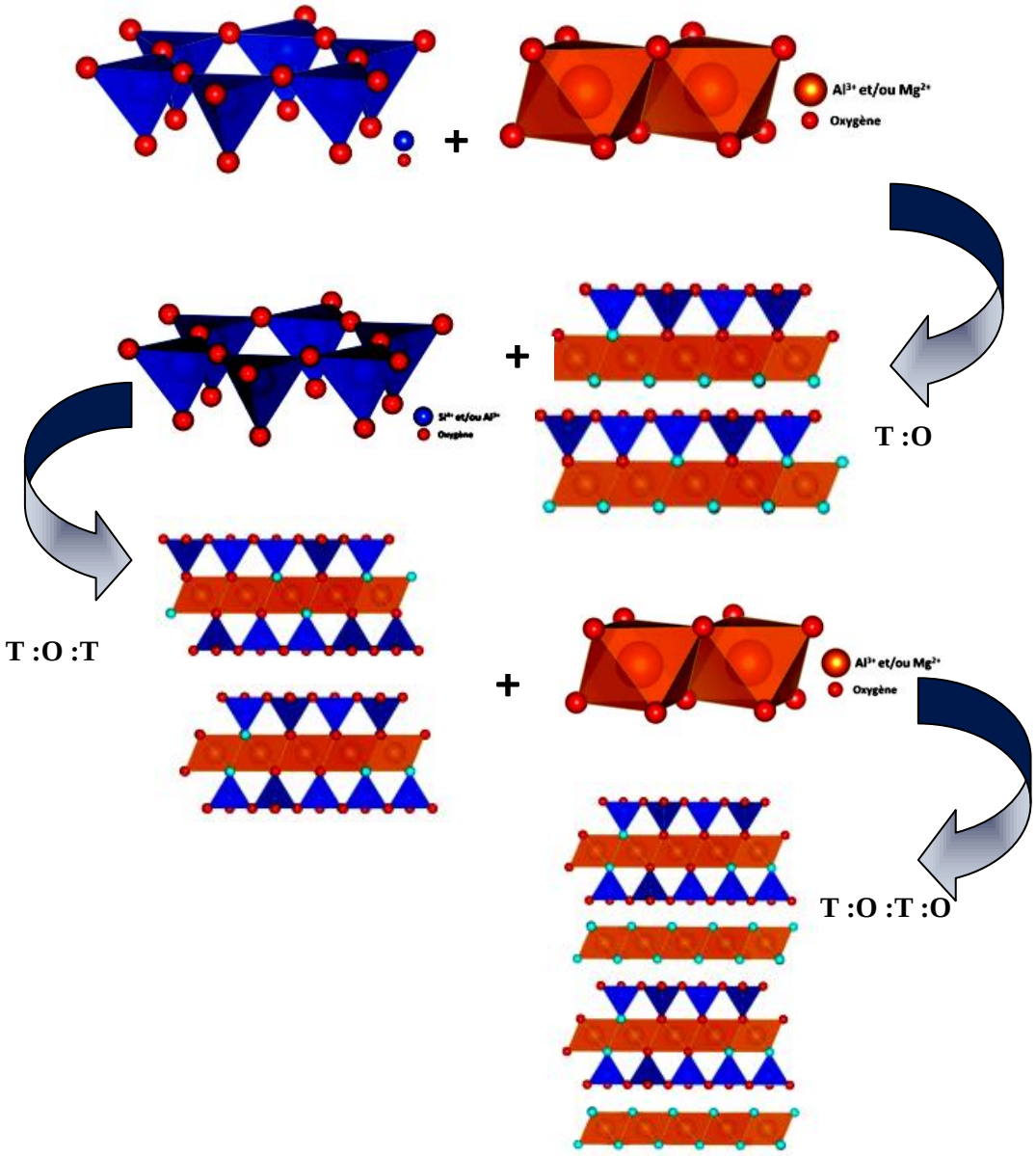



**Figure I.1.1:** Constituants élémentaires du feuillet argileux

## 2.1 Les minéraux phylliteux

### 2.1.1 Famille du Kaolin ou série 1/1 (T.O) : minéraux à 7A°

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique accolée à une couche octaédrique. La distance basale est de l'ordre de 7Å. Dans la couche tétraédrique, chaque tétraèdre $SiO_4^{4-}$ est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième sommet assure le lien avec le cation de la couche octaédrique **(Figure I.1.2)** (Deng, 2002).Les

minéraux du type 1/1 se différencient entre eux par la position des sites vacants dans les feuillets. En effet, une kaolinite idéale, bien cristallisée, est constituée d'un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres, alors que, par exemple, la variété dickite se caractérise par des feuillets dont les sites de type B et de type C sont alternativement inoccupés **(Figure I.1.3)**. Les particules constituant les minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillets.

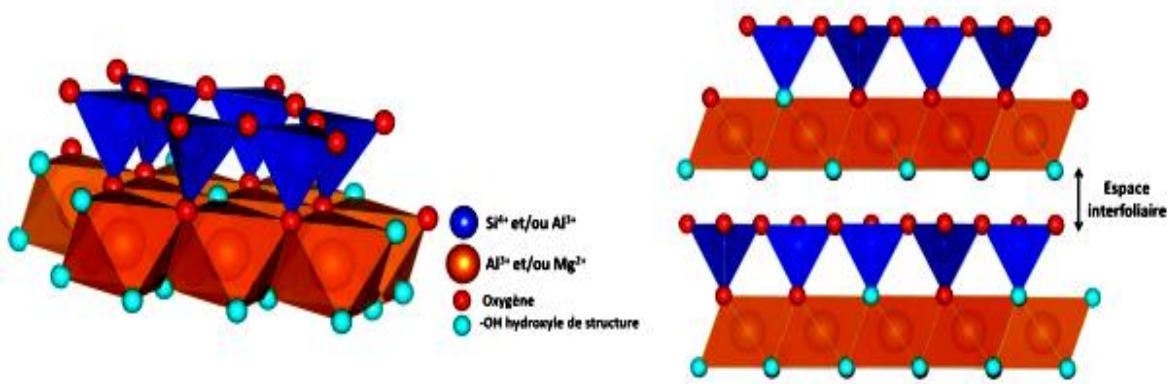



**Figure I.1.2:** Représentation schématique d'une argile de type T.O.

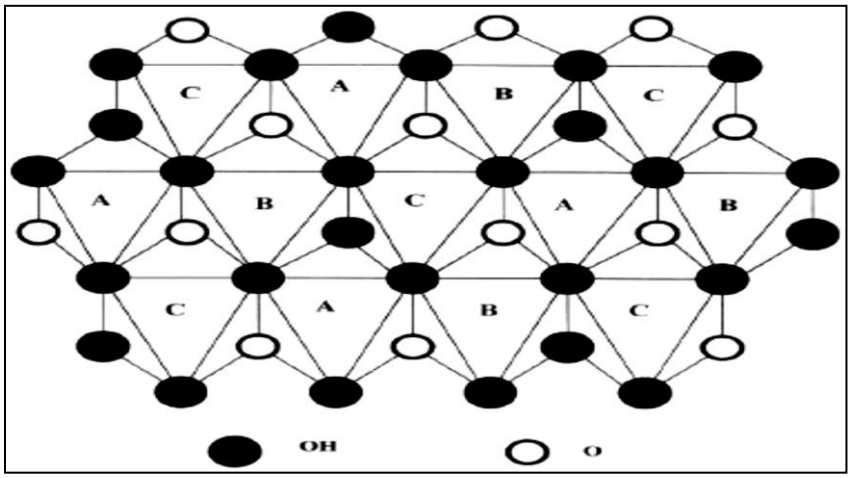



**Figure I.1.3:** Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type T.O montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques (Drists et Tchoubar, 1990).

**Tableau I.1.1:** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

| Feuillet | Groupe | Charge du feuillet par unité $O_{10}(OH)_2$ | Couche octaédrique | Exemples |
|---|---|---|---|---|
| **TO** | Kaolin | x≈0 | Di | Kaolinite, Dickite, Nacrite |
| | Serpentine | | Tri | Chrysotile, Antigorite, Lizerdite ,Amesite |
| **TOT** | Pyrophillite | x≈0 | Di | Pyrophillite |
| | Talc | | Tri | Talc, Willemséite |
| | Smectite | x de 0.2 à 0.6 | Di | Montmorillonite, Beidellite,Nontronite |
| | | | Tri | Saponite, Stevensite |
| | Vermiculite | x de 0.6 à 0.9 | Di | |
| | | | Tri | |
| | Micas | x de 0.5 à 1.0 | Di | Muscovite, illite |
| | | | Tri | Phlogopite, biotite |
| | Micas durs | x≈2.0 | Di | Margarite |
| | | | Tri | Anandite |
| **TOTO** | Chlorite | x variable | Di | Dombassite |
| | | | Di-Tri | Cookéite, sudoite |
| | | | Tri | Clinochlore, chamosite |
| **TOT Rubans** | Fibreuse | x variable | Di | Sépiolite |
| | | | Tri | Palygorkites |

X : représente la charge du feuillet par unité structurale
T= couche de tétraèdre, O= couche d'octaèdre

### 2.1.2. Famille des Smectites et des Micas ou série 2/1 (T.O.T): minéraux à 10A°

Le feuillet élémentaire de cette famille comprend une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (**Figure I.1.4**). A ce type correspond les groupes du talc, des smectites, des vermiculites, de l'illite et des micas. Elle est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire de 9Å à 15Å, elle est de :

- 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs)
- 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de $K^+$ pour le groupe des micas et micas durs) ;
- 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de Na+ pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

- 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de $Ca^{2+}$ pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

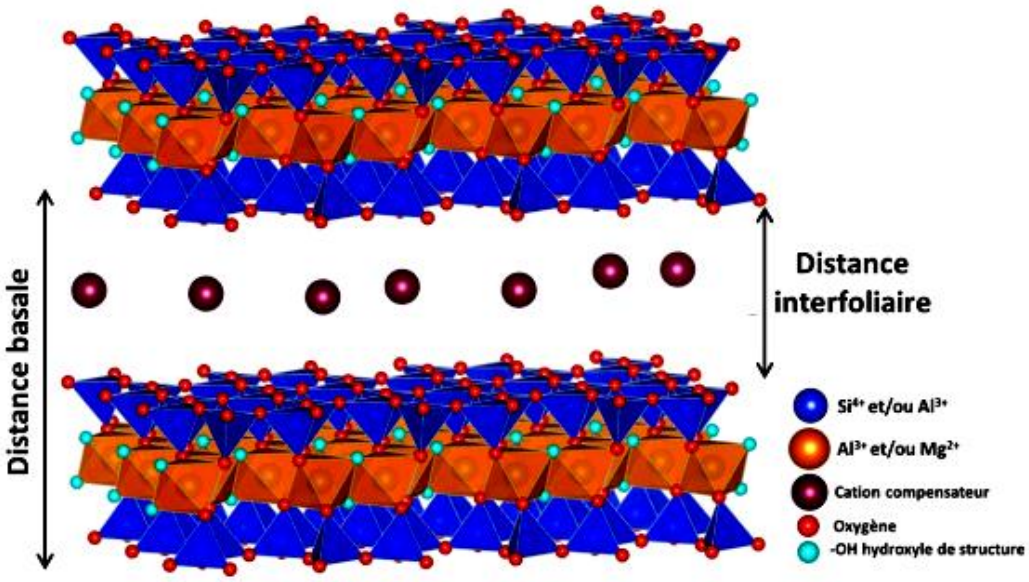



**Figure I.1.4:** Représentation schématique d'une argile type T.O.T (cas montmorillonite).

### 2.1.3 Famille des Chlorites ou série 2/1/1 (T.O.T.O) : minéraux à 14A°

Elle comprend en plus de la composition du feuillet de la série 2/1, une couche octaédrique de type brucite qui s'insère dans l'espace interfoliaire. La distance entre deux feuillets consécutifs est de 14A° (**Figure I.1.5**).

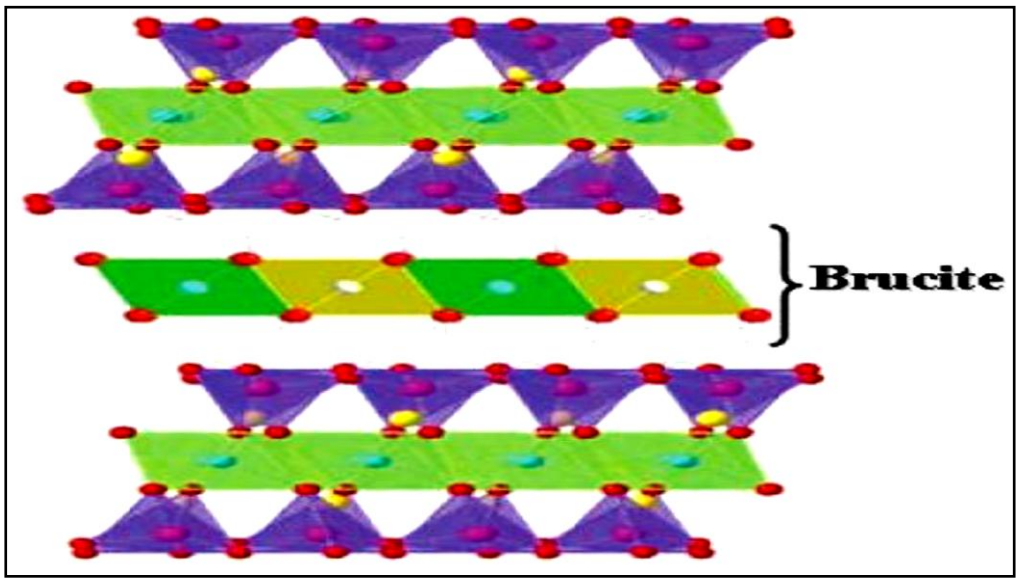



**Figure I.1.5:** Représentation schématique d'une argile type T.O.T.O

### 2.2 Les minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus. Ainsi si on considère un minéral interstratifié qui contient deux types de feuillets A et B, on peut envisager essentiellement trois types d'interstratifiés :

***i*) ségrégés :** une particule donnée présente des séquences AAABBB (**Figure I.1.6.a**). Le diagramme de diffraction X est la superposition des diagrammes produits par chacun des constituants.

**ii) réguliers :** une particule donnée comporte alors des séquences ABABAB (**Figure I.1.6.b**). Une période de surstructure perpendiculairement au plan des feuillets égale à la somme des épaisseurs des deux feuillets apparaît (dT=dA+dB). Le diagramme de diffraction X comporte alors des réflexions basales de surstructure correspondant à dT.

**iii) aléatoires :** c'est-à-dire tous les cas intermédiaires entre les deux décrits précédemment (**Figure I.1.6.c**). Dans ce cas, les diagrammes de diffraction X présentent des réflexions (00l) irrationnelles (Pédro, 1994 ; Deng et al 2002 ; Drits et al 1990 ; Méring, 1949), et leur interprétation est très délicate.

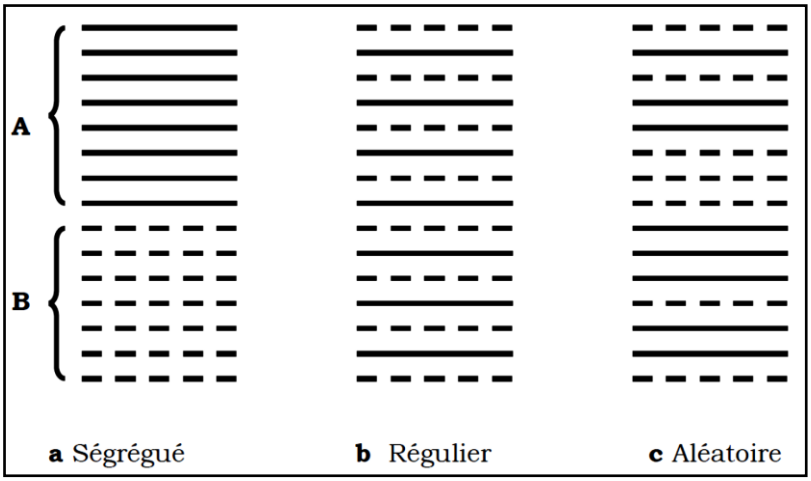



**Figure I.1.6 :** Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité interstratifiée.

### 2.3. Les minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux.

Les argiles fibreuses sont formées par des couches continues d'oxygène à disposition hexagonale séparées par mince rubans de type talc associés de manière à assurer la continuité de la couche hexagonale (**Figure I.1.7)**. De ce fait les tétraèdres de silice sont inversés quand on passe d'un ruban à l'autre. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Suivant la longueur du ruban, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux :

Les sépiolites qui correspondent à un ruban à 8 octaèdres et qui comporte essentiellement le Mg comme cation échangeable, rarement le Na et Les palygorskites, constituées d'un ruban à 5 octaèdres (ou attapulgite) et plus riche en Al que la sépiolite. Parmi toutes ces classes de minéraux argileux, nos travaux ont particulièrement mis en jeu des minéraux de types smectites (montmorillonites) et fibreux(Sépiolite) dont nous détaillons ci-après la description.

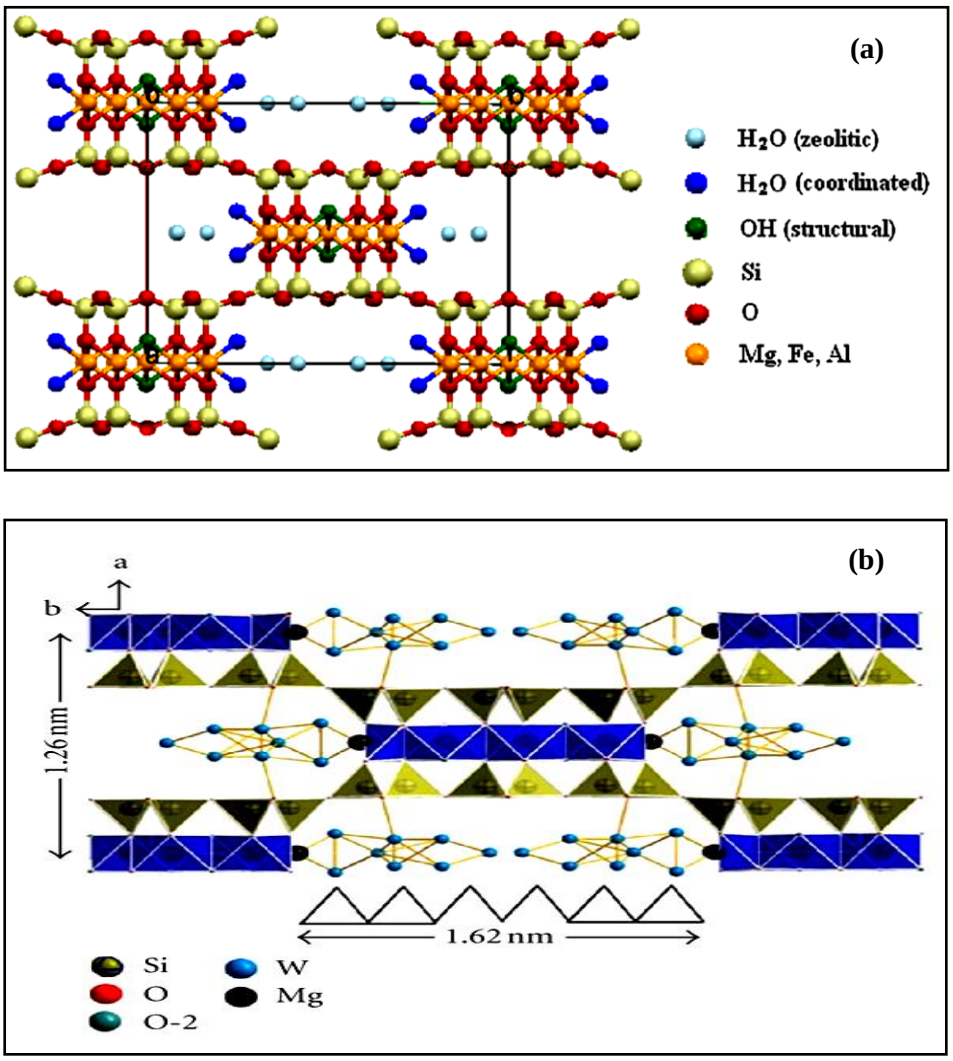



**Figure I.1.7 :** Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux :
(a) Palygortskite projection (Chen et al ,2011); (b) Sépiolite (Tang et al ,2012).

## 3. Origine de la bentonite

La bentonite est une roche argileuse de la famille smectite, formée par altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riche en verre. Elle contient plus de 75% de La montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon, dans le département de la vienne (France).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Marghnia (Hammam Bourghrara) **(Figure I.1.8)** dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes (Abdelouhabet al ,1988 ; khenifi ,2010).

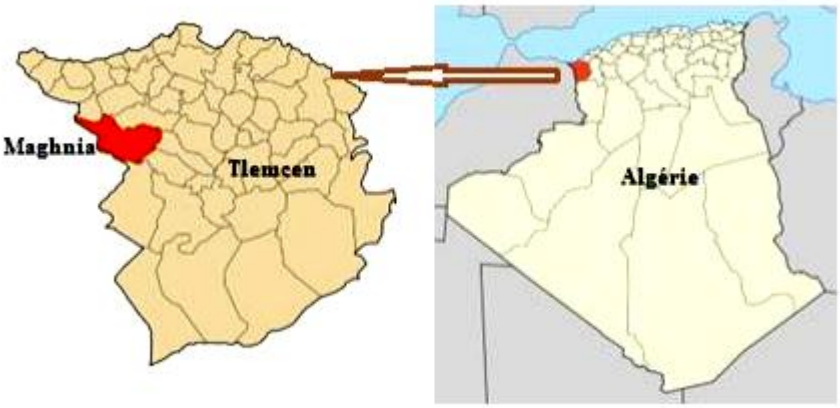



**Figure I.1.8:** Localisation de la commune Maghnia dans la wilaya de Tlemcen en Algérie.

## 3.1 Structure et Propriétés caractéristiques de la bentonite.

La montmorillonite est une smectite avec des feuillets élémentaires de type 2/1 séparées par des molécules d'eau (**Figure I.1.4**). La structure de la montmorillonite a été définie par HOFMAN, elle répond à la formule générale

$$Al_{2-x}\,Mg_x\,Si_{4-y}\,Al_y\,O_{10}\,(OH)_2\,M_{x+y} + n\,H_2O$$

M : cations échangeables

Sa formule simplifiée est: $4\,SiO_2\,Al_2O_3\,H_2O\,n\,H_2O$

Les principales propriétés caractéristiques de la montmorillonite sont :

### 3.1.1 Capacité d'échange cationique (CEC)

Les argiles en général, et les bentonites en particulier ont la propriété de fixer et libérer d'une manière réversible (échanger) des cations contenus dans leur environnement. Cette propriété est nommée capacité d'échange cationique(CEC). Elle est définie comme étant la quantité de cations susceptible d'être échangés dans des conditions de pH données (Bergaya, 1997). Cette

grandeur est exprimée en milliéquivalent pour 100 g d'argile calcinée. Il existe deux types d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe (Glaeser 1953).

- **La CEC interne**

Les substitutions isomorphiques au niveau des couches tétraédrique et octaédrique du feuillet confèrent au feuillet une charge négative, qui va être compensée par des cations placés dans les espaces interfoliaires, c'est la CEC interne.

- **La CEC externe**

La CEC externe est due aux phénomènes de bords. En effet aux bords des feuillets, les valences des ions ($Si^{4+}$, $Al^{3+}$, $Mg^{2+}$, $O^{2-}$) ne sont pas saturées. Pour les compenser, des groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) se forment et selon le pH de la suspension du minéral argileux, ces groupements peuvent capter ou libérer un proton par réaction acido-basique avec l'eau. Ces protons peuvent ensuite être échangés par d'autres cations.
La CEC de la montmorillonite varie de 80 à 150 méq / 100 g (Dejou, 1987), et ce en raison de leurs substitutions isomorphiques élevées dans la couche octaédrique. La force de liaison entre le cation échangeable situé à la surface du feuillet et le site négatif situé au niveau de la couche octaédrique est faible en raison de la distance entre les deux sites. Ceci peut expliquer le fait que la montmorillonite s'hydrate plus que la beidellite par exemple dans laquelle la substitution isomorphique est plutôt localisée dans la couche tétraédrique.

### 3.1.2 Surface spécifique

C'est la somme de deux types de surfaces externe et interne. La surface externe correspond à la surface de la particule et les bords, tandis que la surface interne correspond aux surfaces basales. La surface spécifique est une surface par unité de masse ($m^2/g$), peut être déterminée soit théoriquement à partir des paramètres de maille, soit expérimentalement en utilisant l'adsorption d'un composé chimique. Théoriquement, la surface spécifique d'une argile s'écrit (Decarreau, 1990).

$$S = 2abN / M \qquad (I.1.1)$$

M : masse molaire du minéral argileux ;
N : Nombre d'Avogadro
a et b sont les paramètres de la maille projetée sur le plan basal.

Cette façon de calcul suppose que la contribution des bords des feuillets est négligeable. Pour une montmorillonite idéale : M = 720 g. $mol^{-1}$, a= 5,2 Å, b = 8,9 Å, S = 774 $m^2$. $g^{-1}$.

La détermination expérimentale repose sur le principe de l'adsorption d'une monocouche d'une substance. A partir de la quantité d'adsorbat et les dimensions des molécules adsorbées et leurs possibilités d'arrangement, on peut évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbat sont fixées. Les substances adsorbables sont généralement des gaz inertes ($N_2$) et des molécules polaires (polyalcools). La valeur de la surface spécifique dépend du prétraitement auquel a été soumis l'échantillon (broyage, température de séchage,...) et de la nature des cations interfoliaires (Aghzzaf, 2014). La surface spécifique des montmorillonites est de l'ordre de 600 à 800 $m^2.g^{-1}$ (Medout et al, 1998).

### 3.1.3 Degré d'hydratation

La capacité d'incorporer les molécules d'eau dans la structure d'une argile est variée d'une famille argileuse à autre (Velde, 1995). Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes. L'étude de l'hydratation de la montmorillonite (Pauling, 1930) a mis en évidence la propriété de gonflement de ce minéral. Et montré que le phénomène de gonflement est lié à la charge de la couche, à la concentration et à la nature des cations échangeables situés dans l'espace interfoliaire.

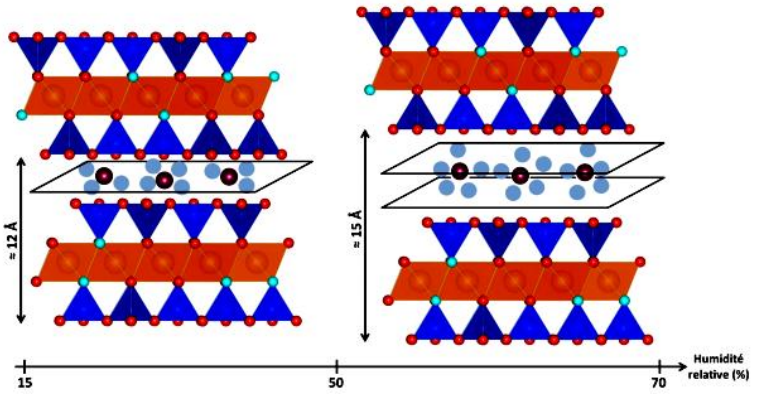



**Figure I.1.9.** Description de l'hydratation des argiles de 15 à 70% d'humidité relative.

## 4. Domaines d'application de la bentonite

Du fait des propriétés présentées par la bentonite citées plus haut, elles connaissent un champ d'applications très variés. Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi

(Figure. 1.1.10) (Baraya et Lagay, 2001; Meunier 2003 ; Maurry 2001). En particulier, les smectites contenues dans les bentonites confèrent des propriétés adsorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant largement utilisées dans la construction (Malfoy 2006, Besq et al, 2003), l'industrie chimique (Permien et Lagaly,1995) ; Lagaly et al 1999) et l'ingénierie environnementale (Cousson, 1992 ; Didier et Comeaga, 1998).

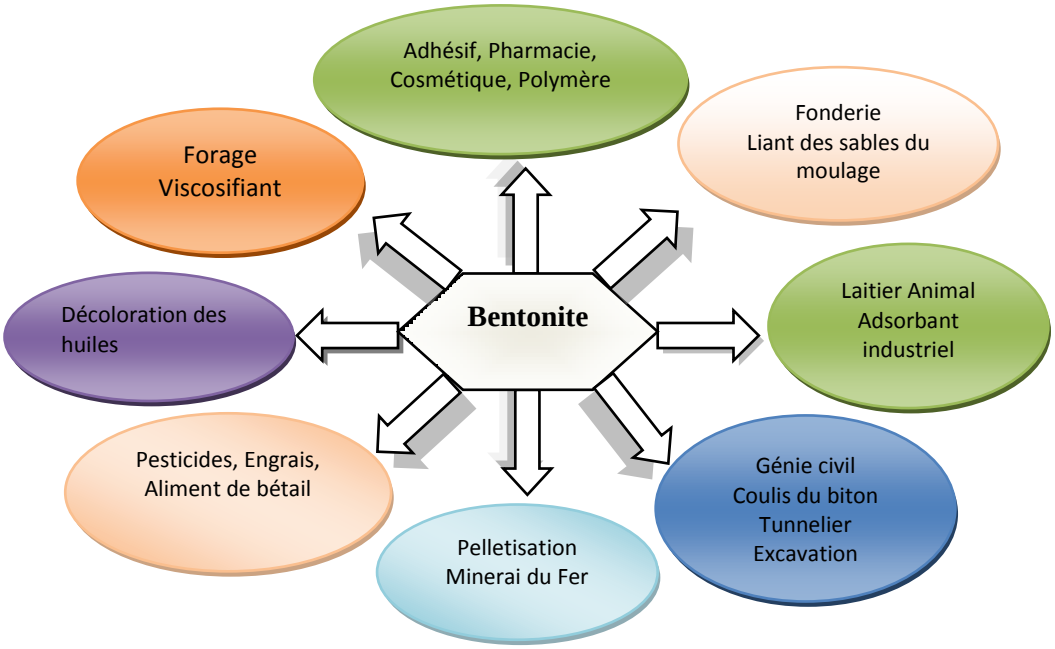



**Figure I.1.10 :** Domaines industriel d'utilisation de la bentonite

## 5. Modification de la bentonite

L'intercalation des molécules entre les feuillets des argiles dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à des structures rigides, avec un grand espacement interfoliaire est l'objectif de plusieurs travaux de recherche dans différent domaines. Les argiles modifiées peuvent être classées en trois grandes catégories : les organo-argile,inorgano-argile et organo-inorgano-argile. Dans le domaine d'adsorption, de nombreux travaux sur les argiles modifiées rapportent les méthodes d'élaboration et des caractérisations textuelles (Bouberka et al 2009, Khenifi et al 2009 ; Bamidele et al 2016).

Noun nous proposons de présenter en revue la famille des inorgano-argiles, une synthèse bibliographique des différents travaux publiés.

Les inorgano-argiles sont des argiles à structure pseudo-chlorite, synthétisés à partir des hydroxydes de cations facilement hydroxylables tel que l'aluminium (Gu et al, 2011), Zr (Mischra et al, 2004), Fe (Bouras et al, 2010), Cr (Tomul et al, 2009), Ti (Bineesh et al, 2011)

et à n'importe quel oxyde métallique en solution, qui forme un espace polynucléaire par hydrolyse (Lahodny et Khalaf, 1994).

Ce type d'argile modifiée a été introduit par Brindley et Sempels (Brindley et Sempels, 1977) en 1977 en utilisant une solution d'hydroxyde d'aluminium. Laval et al. (Laval et al, 1978) et Shabatai (Shabatai, 1980) se sont intéressés à la modification des montmorillonites par l'insertion, entre les feuillets des polycations $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$.

Actuellement, la modification est obtenue généralement par hydrolyse d'un sel métallique par une base forte (ou un acide fort) selon la nature du métal choisi. Après calcination, à différentes températures, les polycations insérés se transforment en grappes d'oxyde métallique rigides et résistants confèrent à ces solides une stabilité thermique élevée, et une surface microporeuse développée (Schoonheydt et al, 1999; khenifi 2010).

L'application de ce type d'argile au contrôle de la pollution environnementale en termes d'élimination des composés organiques (Nolan et al, 1989 ; Srinivasan et Fogler, 1990 ; Michot et Pinnavaia 1991 ; Mokaya et al 1993 ; Danis et al, 1998 ; Mathes et Kahr, 2000 Bouras et al, 2007) en général et des colorants (Bouras et al, 2002 ; Vinod et Anirudhan, 2003; Zeng et Liu, 2005) en particulier est rapporté dans plusieurs études. Srinivasan et Fogler, par exemple, ont évalué l'absorption de benzo (a) pyrène et de chlorophénols par une argile à piliers afin d'étudier l'effet de la présence de cétyl pyridinium dans la structure de l'argile à piliers sur l'adsorption de ces polluants organiques (Srinivasan et Fogler, 1990 ). Plus récemment, Michot et Pinnavaia ont décrit l'adsorption de phénols chlorés à partir de solutions aqueuses par des argiles à piliers modifiées par un tensioactif (Michot et Pinnavaia 1991). Les résultats de ces études ont prouvés que l'affinité de l'argile vis- à- vis des composés organiques semble à augmenter : la charge des cations interfoliaires, augmentation de la surface spécifique et diminution de la densité de charge surfacique.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Bouberka et al, Gil al et Hao et al se sont intéressés de leur côté à l'adsorption de certains colorants. Bouberka et al, ont examiné la capacité de sorption et mécanisme du colorant azoïque jaune Supranol 4GL par la montmorillonite intercalée par le chrome, ont trouvé que presque la totalité du colorant a été éliminé à pH=2,8 (Bouberka et al 2006). L'intercalation de zirconium et Aluminium entre les feuillets de la bentonite à été étudiée par Gil et al comme des adsorbants pour éliminer des colorants réactifs à savoir orange II et bleu de méthylène, ils ont constaté que l'adsorption est améliorée par l'augmentation de la concentration de NaCl, et

la fixation du bleu de méthylène sur les deux adsorbants montre une certaine sélectivité selon l'ordre suivant : Zr-Bentonite > Al-bentonite (Gil et al, 2011).

Les travaux menés par Hao et al sur l'adsorption de trois colorants (Bleu turquoise acide A, Fuchsine de base et Vert de base) sur bentonite intercalée par $Al_{13}$, ont trouvés que la surface spécifique et le volume total des pores ont été augmentés après l'intercalation et ont abouti à la conclusion suivante : une modification de l'argile conduit à des résultats d'adsorption prometteurs (Hao et al, 2014).

# Traitement des eaux polluées par les colorants réactifs

## 1. Généralité sur les colorants

### 1.1. Définition

Les colorants sont généralement organiques, naturels ou synthétiques qui ont la propriété de colorer durablement le support sur lequel ils sont appliqués (Needles, 1986 ; Sen ,2005). Ils sont caractérisés par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). En général, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, et auxochromes et de structures aromatiques (**Tableau I.2.1**) (Guivacrch, 2004). Ils sont utilisés pour colorer les textiles, les encres, les peintures, les vernis, et les produits alimentaires. (Abidi, 2015).

**Tableau I.2.1 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante (Guivacrch, 2004).

| Groupes chromophores | Groupes auxochromes |
|---|---|
| Azo $(-\mathrm{N}=\mathrm{N}-)$ | Amino $(-\mathrm{NH}_2)$ |
| Nitroso $(-\mathrm{NO}$ ou $-\mathrm{N}-\mathrm{OH})$ | Méthylamino $(-NHCH_3)$ |
| Carbonyl$(=\mathrm{C}=\mathrm{O})$ | Diméthylamino $(-N(CH_3)_2)$ |
| Vinyl $(-\mathrm{C}=\mathrm{C}-)$ | Hydroxyl $(-\mathrm{OH})$ |
| Nito$(-\mathrm{NO}_2$ ou $=\mathrm{NO}-\mathrm{OH})$ | Alkoxyl $(-\mathrm{OR})$ |
| Sulfure $(>C=S)$ | Groupes donneurs d'électrons |

### 1.2. Classification des colorants

D'une manière générale et de point de vue atomique et moléculaire, les groupements chromophores et auxochromes sont responsables de la coloration des objets. Il en résulte deux façons de classer les colorants :

- Soit en fonction de la nature de son groupe chromophore,
- Soit selon la nature de son groupe auxochrome.

### 1.2.1. Selon la nature de son groupe chromophore

Ce principe de classification est basé sur la structure chimique des colorants (Swamy, 1998). Suivant cette classification, nous avons répertorié dans le tableau ci-dessous (tableau I.2.2) les différents types de colorants et leur structure principale.

### 1.2.2. Selon la nature de son groupe auxochrome

Ce type de catégorisation de colorants est basé sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Il est plus apprécié par l'utilisateur car les informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de sa fixation sont connues. On retrouve dans cette catégorie de colorant : les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants à mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés (Raghavacharya, 1997).

Pour le souci de recherche, nous allons nous intéressés à cette dernière classification qui se repose sur la structure chimique. Et particulièrement dans le cadre de cette étude, nous nous focaliserons sur les colorants réactifs.

## 2. Les colorants réactifs

C'est la plus récente classe de colorants. Elle résulte de produits intermédiaires, obtenu au cours de la synthèse de certains colorants, qui ont la particularité de posséder des groupements chimiques spécifique, de type triaziniques ou vinylsulphone capable de former des liaisons covalentes avec le support textile **(Figure I.2.1)**. La structure chimique des colorants réactifs peut être représentée par la formule suivante:

$$S - \mathrm{Chr} - T - X$$

**S :** Fonction responsable de la solubilité du colorant dans l'eau, elle peut être un groupe sulfoné, carboxylique ou éthylsulfoné ;

**Chr :** partie chromophore, responsable de la couleur, influe très peu sur l'énergie de liaison fibre colorant, raison pour laquelle son choix est très large (mono et diazoïque, antraquinone, dérivés phtalocianine) ;

**T-X :** partie active ; **T :** noyau actif (porteur du groupement actif) qui détermine la solidité colorant au lavage **;** **X** : substituant actif (Chlore, Fluore, $OSO_3H$ et autres) qui détermine la réactivité du colorant.

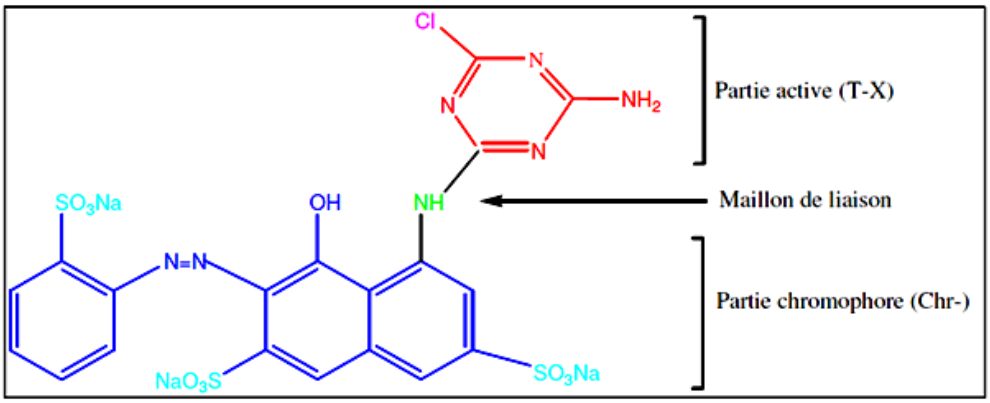
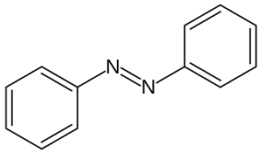
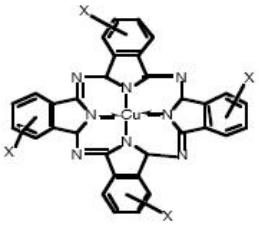
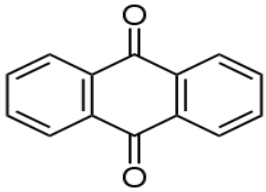
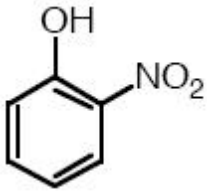
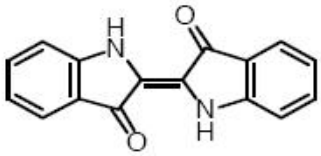
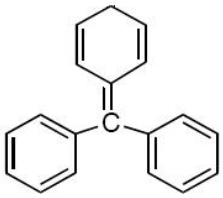
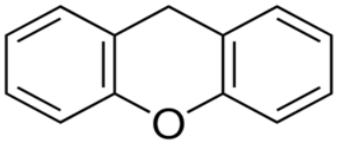



**Figure I.2.1** : Structure type du colorant réactif.

Entre la partie chromophore et la partie active existe un maillon de liaison qui est généralement un groupement aminé (-NH-, rarement $-NCH_3-$ ou $-SO_2NH-$) qui influe considérablement sur la réactivité et l'énergie de liaison fibre-colorant.

**Tableau I.2. 2:** Types de colorants et leur structure principale selon la classification chimique

| Type de colorants | Structures principles | Type de colorants | Structures principles |
|---|---|---|---|
| azoïques |  | Phtalocyanines |  |
| Antraquinoniques |  | Nitré et Nitrosés |  |
| indigoïdes |  | Triphénylméthanes |  |
| Xanthène |  | | |

Il existe différents types des colorants réactifs ayant différentes propriétés physico-chimiques à savoir : affinité aux fibres cellulosiques, pouvoir réactionnel, diffusion dans le substrat et l'énergie de liaison formée. Tous les types des colorants réactifs diffèrent par le groupement actif T-X. Les plus utilisés sont les mono ou les dichlorotriazines, pyrimidines (dichloro, trichloro ou difluoropyrimidine), vinylsulfones (dérivé de l'oxyéthyle sulfone). Parmi les moins utilisés on distingue: les acrylamides, dichloroquinoxalines, groupements époxydiques, cycles éthylènimines, benzochlorotriazo.

## 3. Classification des colorants réactifs

Les différents types des colorants réactifs peuvent être classés en trois principaux groupes, il s'agit : les colorants réactifs à alcali contrôlé (groupe 1), colorants réactifs à sel contrôlé (groupe 2) et colorants réactifs à température contrôlée (Groupe 3) (Shore, 1995 ; Sugimito, 1992):

### 3.1. Colorants réactifs à alcali contrôlé (Groupe 1)

Les colorants de ce groupe sont caractérisés par une affinité relativement basse dans une solution neutre. Leur grande réactivité nécessite un contrôle pendant l'ajout de l'alcali afin d'obtenir un bon unisson de teinture. Ils ont une température de fixation optimale entre 40C° et 60C°. Les exemples types qu'on peut citer pour ce groupe sont les dichlorotriazines, chlorodifluoropyrimidines, dichloroquinoxalines et les vinylsulfones.

### 3.2. Colorants réactifs à sel contrôlé (Groupe 2)

Ils présentent une température de fixation optimale entre 80°C et 100°C. Leur grande affinité à pH neutre nécessite un ajout contrôlé du sel pour éviter le mal uni. Ils sont caractérisés par une faible réactivité comme le cas d'aminochlorotriazine et le trichloropyrimidine ainsi que pour le cas des colorants bifonctionnels type MCT/MCT.

### 3.3. Colorants réactifs à température contrôlée (Groupe 3)

Ils réagissent avec la cellulose à une température qui dépasse l'ébullition en absence de l'alcali. Pourtant, ils peuvent être appliqués dans les mêmes conditions du groupe 2 à une température de 80°C à 100°C. Ces colorants ont l'avantage d'être autorégulateurs de l'unisson.Ils n'ont pas besoins des adjuvants ou des produits auxiliaires pour faciliter le bon

unisson de la teinture. L'exemple type de ce groupe est le cas des colorants bifonctionnels aminonicotinotriazines.

## 4. Les colorants réactifs et leurs impacts environnementaux

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg. $L^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels (Zollinger, 1991). Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire

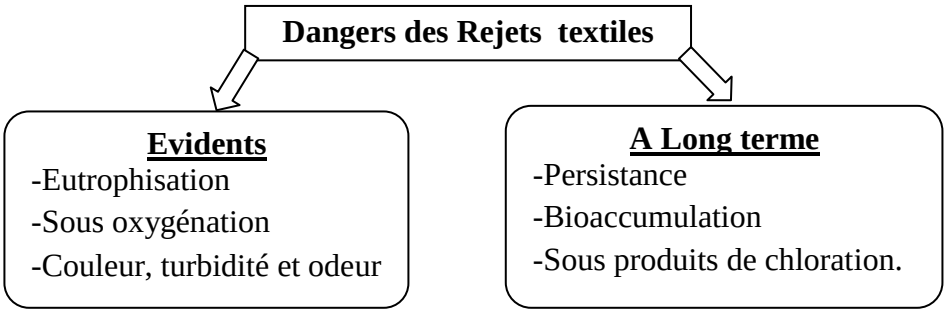



**Figure I.2.2 :** Dangers des rejets textiles

## 5. Toxicité des colorants réactifs

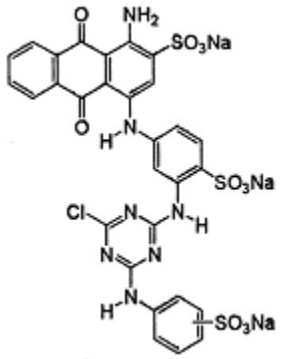
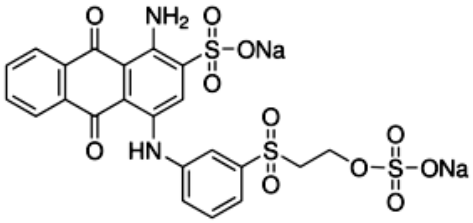
La toxicité des différents types de colorants a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Les colorants réactifs à base d'anthraquinone ont suscité une attention considérable du point de vue environnemental et toxicologique, en particulier en raison de la hausse inimitable de leur utilisation en en tant que colorants primaires ou secondaires dans les formulations commerciales de teinture trichromatique pour étoffe cellulosique, laine et fibres de polyamide afin d'améliorer la teinture (Epolito et al, 2005; Becelic- Tomin et al, 2014). Des rejets directs ou un traitement inapproprié de ces colorants dans les eaux usées peuvent également provoquer une hémorragie, une ulcération de la peau, des nausées, des irritations de la peau et une dermatite, etc. (Lee et al, 2006; Malachova et al, 2013; Becelic-Tomin et al,

2014; Ghaly et al, 2014). Les dermatites de contact et l'asthme résultant du contact avec des colorants réactifs ont également été étudiés par Thoren et al (Thoren et al ,1980).Gonzales et al. a déclaré que les travailleurs de l'industrie textile avaient un risque deux fois plus élevé de contracter le cancer de la vessie que les travailleurs des autres professions, telles que l'aviation, l'agriculture et la construction (Gonzalles et al ,1988).Une étude faite a indiquée que les colorants anthraquinoniques sont plus toxiques que les colorants azoïques sur les microbes ainsi que sur les cellules humaines (Vanhulle et al, 2008a; Fanchiang et Tseng, 2009 ; Šekuljica et al, 2015).

## 6. propriétés physico-chimiques des colorants étudiées

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de deux colorants appartenant à même famille. Le tableau I.2.3 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

**Tableau I.2.3 :** Principales caractéristiques physico-chimiques de colorant Procion bleu HB et Remazol Brilliant bleu(RB).

| Composés | Blue réactive 2 (PB) | Blue réactive 19 (RB) |
|---|---|---|
| Structure chimique |  |  |
| Formule moléculaire | $C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$ | $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ |
| Groupe fonctionnel | Anthraquinone | Anthraquinone |
| Numéros de CAS | 12236-82-7 | 2580-78-1 |
| Nom scientifique | Procion bleu HB(PB) | Remazol Brilliant bleu R (RB) |
| Masse molaire | 840,09 g. $L^{-1}$ | 626,54 g. $L^{-1}$ |
| λmax | 610 nm | 595 nm |

## 7. Technique d'élimination et récupérations des colorants réactives

Les exigences actuelles de l'environnement obligent les industries génératrices de la pollution par des rejets textile à prendre des mesures et effectuer des investissements en vue d'éliminer où d'atténuer les risques dues à cette pollution. La prévention est donc essentielle et repose sur les trois aspects suivants:

* L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes pour les pays où son utilisation est légale.
* L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations dans les dépôts de stockage.
* L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés d'élimination.

Plusieurs méthodes biologiques, physiques et chimiques ont été utilisées pour le traitement des rejets textiles, notamment la biodégradation microbienne, la filtration sur membrane, l'oxydation et l'ozonation (cheng et al, 2014). Les traitements conventionnels sont souvent désavantageux pour éliminer les colorants réactifs en raison de leur solubilité élevée et de leur faible biodégradabilité (Figueiredo et al. 2005).En outre, bon nombre de ces technologies sont d'un coût prohibitif, en particulier lorsqu'elles sont utilisées pour traiter de grands flux de déchets.

En conséquence, les techniques d'adsorption semblent avoir le plus grand potentiel pour une utilisation future dans le traitement des eaux usées industrielles en raison de leur efficacité prouvée dans l'élimination des polluants organiques et minéraux et pour des considérations économiques (chinoune et al ,2016 ; Gupta et Suhas, 2009). L'organigramme présenté dans la figure I.2.3 Résume les différentes techniques d'élimination de la pollution par des colorants réactifs.

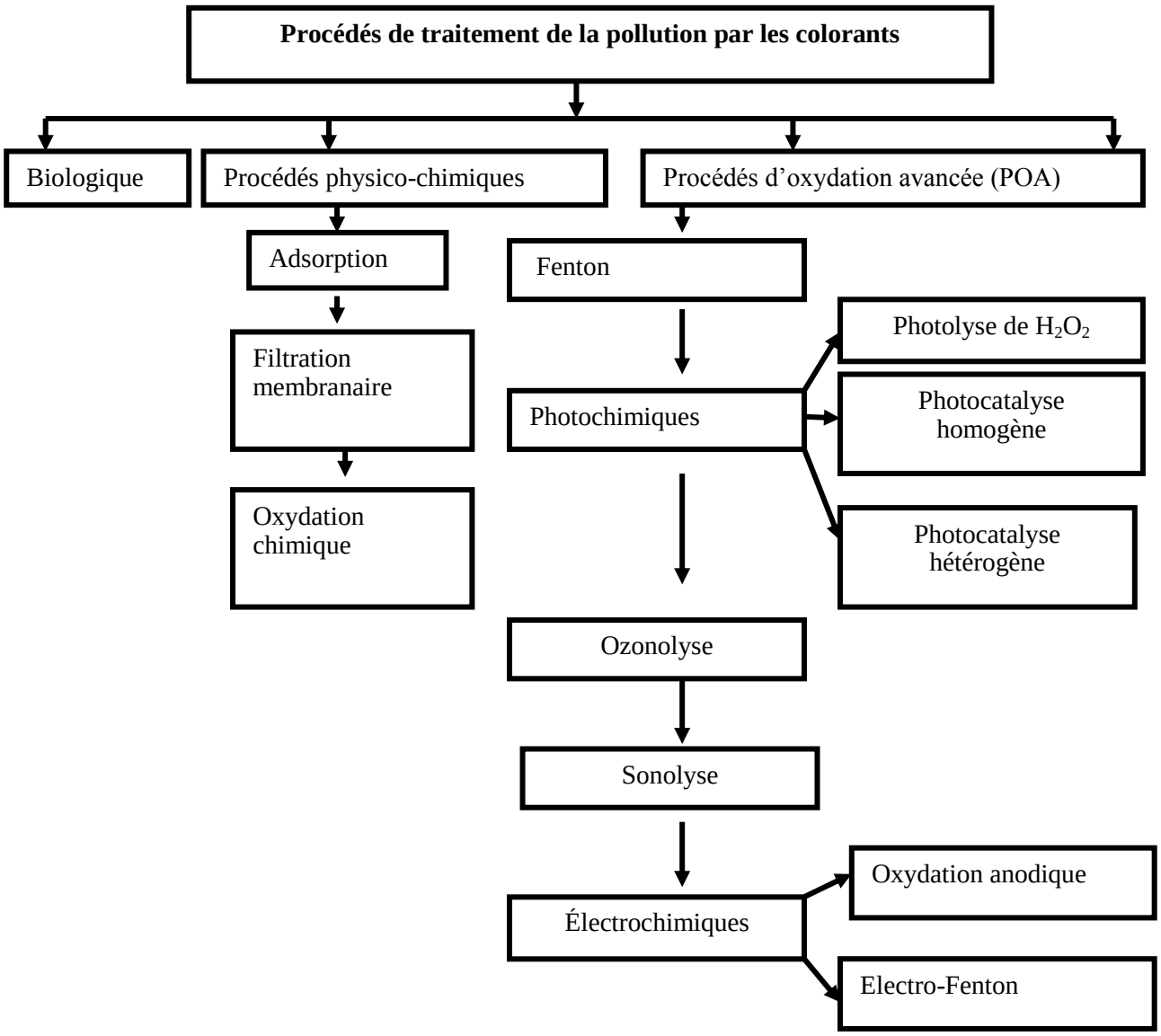



**Figure I.2.3 :** Procédés de traitement des colorants.

## 8. Adsorption sur les argiles

L'étude du comportement des argiles dans le cadre de l'interaction argile/polluant est un sujet qui a suscité un grand intérêt depuis de nombreuses années (Qunaibit et al, 2005 ; Padilla et al, 2013 ; Sheikhhosseini et al, 2013). L'adsorption d'un soluté sur un solide correspond à un phénomène d'accumulation du soluté à l'interface solide/liquide. Elle se caractérise ainsi par une compétition entre les molécules du soluté mais également entre ses molécules et celles du solvant. Des interactions physiques et/ou chimiques adsorbant/adsorbat entrent en jeu sans

modification de composition chimique de l'adsorbant. Par ailleurs, l'adsorption se caractérise par la diminution de la concentration du soluté en solution. Elle peut être influencée par différents paramètres présentés sur la **Figure I.2.4.**

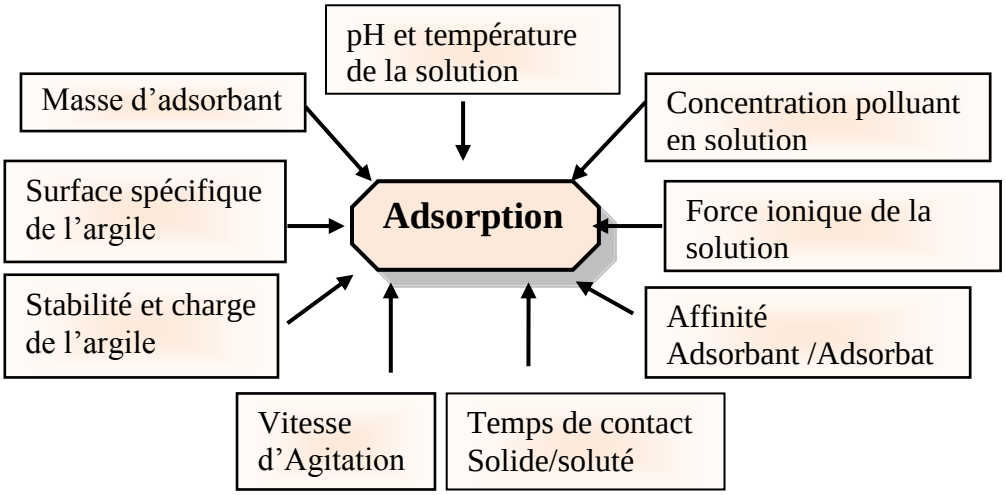



**Figure I.2.4 :** Facteurs influençant l'adsorption

De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes :

1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux.
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à la corrélation de la réaction
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

## 8.1. Modélisation des interactions physico-chimiques

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en solution. L'isotherme d'équilibre d'adsorption est la courbe caractéristique, à une température donnée, de la quantité de molécules adsorbées par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration en phase fluide.Ainsi, la quantité adsorbée sur la phase solide est calculée à partir de (I.2.1), relation mathématique couramment utilisée dans la littérature pour l'évaluation du comportement d'un polluant sur des matériaux naturels Benguella et al ,2002 ; Chaturvedi et al, 2006 ; Sevil et Bilge 2007).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \qquad (I.2.1)$$

Pour le taux d'élimination, il défini par

$$P\% = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \qquad (I.2.2)$$

**Où :**

$q_e$ : la quantité du polluant adsorbé à l'équilibre sur la phase solide exprimée en mg. $g^{-1}$ ;

$C_0$ : la concentration initiale du polluant organique en solution en mg. $L^{-1}$ ;

$C_e$ : la concentration du polluant organique à l'équilibre en mg. $L^{-1}$ ;

V : le volume de solution utilisé en ml ;

m : la masse de l'adsorbant sec, en mg ;

Toutefois, les isothermes d'adsorption n'ont de sens que si un état d'équilibre chimique entre phase aqueuse et phase solide est atteint. De ce fait, leur obtention nécessite donc la détermination préalable de la cinétique d'adsorption. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu. Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Giles et Col (Gil et al 1974) ont proposé les modèles d'adsorption dont les quatre formes particulières sont maintenant considérées comme les quatre formes principales nommées : S (Sigmoïde), L(Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante), chaque type est subdivisé en quatre groupes (1, 2, 3 et 4) **(Figure I.2.5).** Chaque type obtenu permet de tirer des conclusions sur les interactions entre l'adsorbant et adsorbat, dont les importantes sont les suivantes :

- La forme de l'isotherme.
- L'existence de palier sur les isothermes.
- Le type d'adsorption (mono ou multimoléculaire).
- L'orientation des molécules adsorbées.

**Les isothermes du type S** présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées

verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

**Les isothermes du type L** présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une saturation progressive de l'adsorbant. Ce phénomène est souvent observé quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale.

**Les courbes du type H** s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On les rencontre également dans certains cas d'échanges d'ions et dans l'adsorption des macromolécules. Dans ce cas, l'affinité initiale est particulièrement élevée.

**Les courbes du type C** se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules du soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant. De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature (Guerra et al 2014, Dawodu et al ,2012 ; Limousin et al 2007, Kennedy et Al., 2007 ; Kumar Et Porkodi, 2006). Les principaux modèles d'adsorption qui seront utilisés dans notre étude sont décrits ci-dessous.

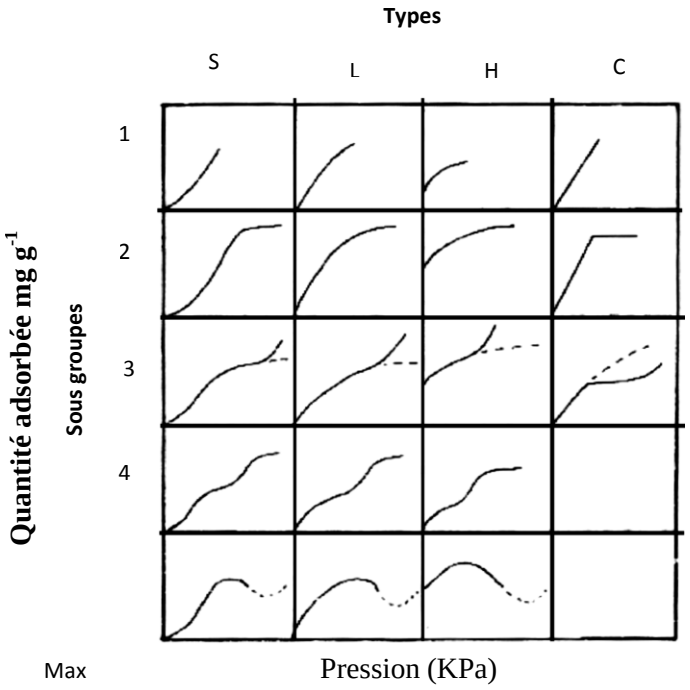



**Figure I.2.5 :** Principaux types d'adsorption.

### 8.1.1 Modèle de Langmuir

L'utilisation de ce modèle implique une adsorption réversible supposée monocouche et physique, une énergie d'adsorption identique pour tous les sites et indépendante de la présence d'autres molécules au voisinage des sites (Miller et al ,1993).Enfin, chaque site impliqué est identique et occupé par une seule sorte de soluté. Le modèle est défini par la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad (1.2.3)$$

L'équation de Langmuir peut être transformée en cinq formes linéaires (Subramanyam et Das, 2009, Al Mardini F, 2008), Bien que certaines soient identiques. Seules les formes I et II sont prises en considération et qui sont exprimées par les relations suivantes :

Langmuir I:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} + \left(\frac{1}{q_{max} \times K_L}\right) \times \frac{1}{C_e} \qquad (I.2.4)$$

Langmuir II :

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{q_{max} \times K_L}\right) + \frac{1}{q_{max}} C_e \qquad (I.2.5)$$

Avec

**$q_e$** : La quantité de l'adsorbat fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg. $g^{-1}$) ;
**Ce** : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg. $L^{-1}$) ;
**$q_{max}$** : La capacité maximale de saturation de l'adsorbant (mg. $g^{-1}$) ;
**$k_L$** : La constante thermodynamique de l'équilibre d'adsorption de Langmuir (L.$mg^{-1}$).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre, $R_L$, défini par Weber et al et repris par Ozcan. (weber et al 1974; Ozcan, 2006).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_1 C_0} \qquad (I.2.6)$$

Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption: il suppose que l'isotherme et irréversible lorsque ($R_L = 0$), favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire quand $R_L = 1$ ou défavorable pour $R_L > 1$.

### 8.1.2 Modèle Freundlich

Le modèle de Freundlich permet une représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerner plusieurs sites d'adsorption. La relation de Freundlich (Remie et al ,1959) est définie par :

$$q_e = k_f \times C^{1/n} \qquad (I.2.7)$$

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique donne une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine $k_f$.

$$Lnq_e = LnK_f + \left(\frac{1}{n}\right) \times LnC_e \qquad (I.2.8)$$

**Où :**

$\boldsymbol{q_e}$ **:** la quantité de l'adsorbat fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg. $g^{-1}$),

$\boldsymbol{C_e}$ : la concentration résiduelle à l'équilibre (mg. $L^{-1}$),

$k_f$ et 1/n : les constantes de Freundlich liées à l'adsorption et à l'affinité. n une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur est encadrée selon $0,3<n<0,5$ pour une bonne vérification du modèle.

### 8.1.3 Modèle de Langmuir –Freundlich

L'isotherme de Langmuir-Freundlich, également connu sous le nom d'équation de Sips, est une expression polyvalente, capable de simuler les comportements de Langmuir et de Freundlich (Nahm et al, 1977; Sips, 1948; Sips, 1950). Rau et al ont étudié l'adsorption de l'arséniate sur des oxydes métalliques en utilisant différents types d'isothermes d'adsorption et ont conclu que l'isotherme de Langmuir-Freundlich décrivait le mieux leurs données (Rau et al, 2003).

Le model Langmuir- Freudlich décrit par la relation suivante (Gauthamet et al, 2012) :

$$q_e = \frac{q_{e\,max} b_s C_e^{\beta}}{1 + b_s C_e^{\beta}} \qquad (I.2.9)$$

**Où :**

$q_{smax}$ : la quantité de l'adsorbat fixé à l'équilibre par l'adsorbant (mg. $g^{-1}$) ;

bs : la constante d'équilibre pour un solide hétérogène ;

β : un paramètre d'hétérogénéité.

La différence entre les équations (II.2.3) et (II.2.9) est le paramètre supplémentaire β dans l'isotherme Sips. Aux faibles concentrations d'adsorbant, Sips se réduit effectivement à une isotherme de Freundlich, tandis qu'aux fortes concentrations d'adsorbant, Sips prédit une capacité d'adsorption monocouche caractéristique de l'isotherme de Langmuir

# Références


- **Abdellouahab C, Ait Amar H, Obretenov T.Z, Gaid A(1988).**Physicochimical and structural characteristics of some bentonitic clays for North-western Algeria ,Analysis 16 :292-299.
- **Abidi N (2015).** Interaction argiles naturelles –effluents teintureries- influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, thèse doctorat,
- **Al Mardini F (2008)**. Etude de l"adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles" thèse de doctorat, école supérieure d"ingénieurs de Poitiers.
- **Ait Aghzzaf A (2014).** Argiles en tant que réservoirs d'inhibiteurs de corrosion métallique issus de ressources naturelles dans des peintures pour la protection des métaux. Thèse en doctorat, l'université de Lorraine, Nancy.
- **Bamidele I. Olu-Owolabi Alimoh H. Alabi Emmanuel I. Unuabonah Paul N. Diagboya Leonard Bohm¨ Rolf-Alexander During (2016)**. Calcined Biomass-Modified Bentonite Clay for Removal of Aqueous Metal Ions. Journal of Environmental Chemical Engineering 4-1: 1376-1382.
- **Becelic-Tomin M, Dalmacija B, Rajic L, Tomasevic D, Kerkez D, Watson M, Prica M, (2014).** Degradation of anthraquinone dye reactive blue 4 in pyrite ash catalyzed fenton reaction. Sci. World J. 234
- **Bergaya F and Lagaly G (2001). Surface modification of clay minerals**. Applied clay science,19 : 1–3.
- **Bergaya F, Vayer. M (1997).** CEC of clays: Measurement by adsorption of a copper ethylenediamine complex, Applied Clay Science 12: 275-280.
- **Benguella B., Benaissa H (2002),** Cadmium removal from aqeous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. Water Research, 36 : 2463-2474.
- **Besq A, Malfoy A, Pantet P. Monnet P, and Righi D (2003)**. Physicochemical characterization and flow properties of some bentonite muds. Applied Clay Science, 23: 275–286.

- **Bineesh K.V, D.-K. Kim D.K, Kim M.I.L, Park D.-W (2011).** Selective catalytic oxidation of $H_2S$ over $V_2O_5$ supported on $TiO_2$-pillared clay catalysts in the presence of water and ammonia, Appl. Clay Sci. 53: 204–211.
- **Brindley G. W and Sempels R. E (1977).** Preparation and properties of some hydroxy-aluminium beidellites Clay Minerals 12: 229-237.
- **Bouberka Z, Khenifi A, Benderdouche N, Derriche Z (2006).** Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite. Journal of Hazardous Materials B133: 154–161
- **Bouberka Z, Khenifi A, Ait Mahamed H, Haddou B, Belkaid N, Bettahar N, Derriche Z(2009)**. Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. Journal of Hazardous Materials 162: 378–385.
- **Bouras O, Chami T, Houari M, Khalaf H, Bollinger J.C, Baudu M ( 2002).** Removal of sulfacid brilliant pink from an aqueous stream by adsorption onto surfactant-modified Ti-pillared montmorillonite, Environ. Technol. 23: 405–411.
- **Bouras O, Bollinger J.C, Baudu M, Khalaf H (2007)**. Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, Appl. Clay Sci. 37: 240–250.
- **Bouras O, Bollinger J.C, Baudu M (2010).** Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites, Appl. Clay Sci. 50 (2010) 58–63.
- **Caillère .S, Hénin. S, Rautureau. M (1982).**Minéralogie des argiles. Edition Masson, Tome 1 et 2, p. 184.
- **Chinoune.K, Bentaleb. K, Bouberka.Z, Nadim.A, Ulrich Maschke U.** Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. Applied Clay Science 123, 64–75.
- **Chauvel, G. Monnier(1967)**, Sur la signification générale de l"analyse granulométrique en pédologie ; examen des problèmes posés par la caractérisation de la structure de certains sols tropicaux. C. R. Acad. Sci., 264, série D, 1969-1972.
- **Chaturvedi P.K., Seth C.S., Misra V (2006)**. Sorption kinetics and leachability of heavy metal from the contaminated soil amended with immobilizing agent (humus soil and hydroxyapatite) Chemosphere, 64: 1109-1114.
- **Chen H, Zhao J, Zhong A, Jin Y (2011).** Removal capacity and adsorption mechanism of heat-treated palygorskite clay for methylene blue, Chemical Engineering Journal 174 : 143– 150.

- **Coussot P (1992).** Rhéologie des boues et laves torrentielles. Etude de dispersions et suspensions concentrées. PhD thesis, Institut national polytechnique de Grenoble, Etudes du CEMAGREF, série Montagne n ◦ 5, 1992. 415 p.
- **Danis Th.G, Albanis T.A, Petrakis D.E, Pomonis P.J (1998).** Removal of chlorinated phenols from aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates, Water Res. 12: 295–302.
- **Dawodu F.A, Akpomie G.K, and Ogbu I.C (2012).** Isotherm Modeling on the Equilibrium Sorption of Cadmium (II) from Solution by Agbani Clay, International Journal Of Multidisciplinary Sciences And Engineering, Vol. 3, No.9.
- **Decarreau. A (1990)**, Minéraux argileux, structure, propriétés et applications,, Société Française de Minéralogie et Cristallographie
- **Dejou. J (1987)**. La surface spécifique des argiles, sa mesure, relation avec la CEC et son importance agronomique. In : La capacité d'échange cationique et la fertilisation des sols, Amyet Y. ed,
- **Deng Y, White G. N, Dixon J. B. (2002)**, Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 250, pp. 379-393,
- **Didier G and Comeaga L(1998)**. Hydratation, gonflement, conductivité hydraulique. Influence de produits chimiques. In Actes du congrès Géo–Bento, étanchéité par géosynthétiques bentonitiques : état de l'art, pages 74–95. Paris.
- **Drists V. A. et Tchoubar C. (1990**)**,** X-ray diffraction by disordered lamellar structures : theory and application to microdivided silicates and carbons", Springer-Verlag, pp. 371, Berlin.
- **Epolito W.J, Lee Y.H, Bottomley L.A, Pavlostathis S.G (2005).** Characterization of the textile anthraquinone dye reactive blue 4. Dyes Pigments 67 (1) :35–46.
- **Fanchiang, J. M, Tseng D. H. (2009).** Degradation of anthraquinone dye CI Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation. Chemosphere, 77(2), 214-221.
- **Figueiredo S.A, Loureiro J.M, Boaventura.R.A(2005).** Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies. Water Research 39 :4142–4152
- **Ghaly A.E, Ananthashankar R, Alhattab M, Ramakrishnan V (2014).** Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review. J. Chem. Eng. Process Technol. 5 (1) :1–19

- **Gautham P. Jeppua T. Prabhakar Clement (2012).** A modified Langmuir-Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. Journal of Contaminant Hydrology 129–130: 46–53.
- **Giles C.H., Silva A.P. D, Easton I.A (1974)**, J. Colloid Interf. Sci. 47 (3) 766A.
- **Grim. R. E (1953)** .Clay Mineralogy. McGram – Hill series in geology.
- **Glaeser R (1953).** Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables, thèse de doctorat d'état, Université Paris VI.
- **Gonzales C.A, Riboli E, Lopez-Abente G (1988)**. Bladder cancer among workers in the textile industry: Results of a Spanish case-control study. American Journal of Industrial Medicine,14 (6) : 673-680.
- **Gu L, Xu J.L, Lv L, B. Liu B, Zhang H.N, Yu X, Luo Z.N, (2011).** Dissolved organic nitrogen (DON) adsorption by using Al-pillared bentonite, Desalination 269: 206–21.
- **Guivacrch E.Z (2004).** Traitement des polluants organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée '' Electro-Fenton '' : application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse en doctorat, université Marne-La- vallée.
- **Guerra D.J.L, Mello I, Freitas L.R, Resende R, Silva R.A.R (2014).** Equilibrium, thermodynamic, and kinetic of Cr(VI) adsorption using a modified and unmodified bentonite clay, International Journal of Mining Science and Technology 24 :525–535.
- **Gupta. V.K, Suhas(2009).** Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. Journal of Environmental Management,90 :2313-2342.
- **Hao Y-F, Yan L-G, Yu H-Q, Kun Yang K, Yu S-J, Shan R-R, Du B (2014).** Comparative study on adsorption of basic and acid dyes by hydroxy-aluminum pillared bentonite. Journal of Molecular Liquids 199: 202–207.
- **Kennedy L. J., Vijaya J.J., Kayalvizhi K., Sekaran G. (2007).** Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process,Chemical Engineering Journal,132 : 279-287.
- **Khenifi A (2010).**Elaboration de Matériaux à base d'argiles, caractérisation, et application des polluants organiques. Thèse de doctorat en cotutelle, université des sciences et la technologie –Mohamed Boudiaf, (USTO) Oran, Algérie.
- **Kumar K.V, Porkodi K (2006).** Relation between some two- and three-parameter isotherms models for the sorption of methylene blue onto lemon peel, Journal of Hazardous Materials, 138: 633-635.

- **Lagaly G, Reese M, and Abend S (1999).** Smectites as colloidal stabilizers of emulsions. Part I: Preparation and properties of emulsions with smectites and nonionic surfactants. Applied Clay Science, 14 : 83–103.

  **Lee Y.H, Matthews R.D, Pavlostathis S.G (2006)**. Biological decolorization of reactive 613 anthraquinone and phthalocyanine dyes under various oxidation–reduction conditions. Water Environ. Res. 78 (2) : 156–169
- **Limousin G, Gaudet J. P, Charlet L, Szenknect S, Barthes V, Krimissa M (2007).** Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement - Applied Geochemistry, 22: 249-275.
- **Malfoy C, Ddani M, Pantet A, and Monnet P (2006).** Les bentonites : transfert et échanges. Un matériau aux propriétés évolutives et variables. In Actes du Colloque National sur les propriétés de transfert dans les matériaux, TRANSFERT 2006, page 15 p. Lille.
- **Malachova K, Rybkova Z, Sezimova H, Cerven J, Novotny C (2013).** Biodegradation and detoxification potential of rotating biological contactor (RBC) with Irpex lacteus for remediation of dye-containing wastewater. Water Res. 47 : 7143–7148.
- **Mathes W, Kahr G (2000),** Sorption of organic compounds by Al and Zr hydroxyl intercalated and pillared bentonite, Clays Clay Miner. 48 :593–602.
- **Méring J (1949).** L"interférence des rayons X dans les systèmes à interstratification désordonnée. Acta Cryst. 2, 371-377.
- **Meunier A (2003)**. Argiles. Géosciences. Editions Scientifiques Gb, 434 p.
- **Mishra B.G, Rao G.R (2004).** Physicochemical and catalytic properties of Zr-pillared montmorillonite with varying pillar density, Microporous Mesoporous Mater. 70: 43–50.
- **Medout-Marere V, Belarbi H, Thomas P, Morato F, Giuntini J.C, Douillard J.M(1998).**Thermodynamic analysis of the immersion of a swelling clay, J. Colloid .Interf. Sci, 202, 139-148.
- **Meng Nan Chong, Yew Jeng Cho, Phaik Eong Poh, BoJin(2014)** .Evaluation of Titanium dioxide photocatalytic technology for the treatment of reactive Black 5 dye in synthetic and real greywater effluents. Journal of Cleaner Production ,89 : 196-202.
- **Michot L.J, Pinnavaia T.J (1991).** Adsorption of chlorinated phenols from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays, Clays ClayMiner. 39: 634–641.

- **Miller, Schwartz (1993).** Comparative kinetics for the deposition of tetra (neo-pentyl)-versus tetra(tert-butoxy)-zirconium onto an oxided aluminium surface. The effect of the ligand type on the deposition mechanism .Acta chemica scandinavica , 47:292 – 295
- **Mokaya R, Jones W, Davies M.E, Whittle M.E (1993).** Preparation of alumina-pillared acid-activated clays and their use as chlorophyll adsorbents, J. Mater. Chem. 3: 381–387.
- **Murray H-H (2001).** Clays in industry. In Elsevier, editor, A Clay Odyssey – 12th International Clay Conference. Bahía Blanca, Argentina.
- **Needeles H.L (1986).** Textile fibers, dyes, finishe, and processes .Noyes publications, New jersey.
- **Nolan T.F, Srinivasan K.R, Fogler H.S (1989).** Dioxin sorption by hydroxyl aluminum treated clays. Clays Clay Miner. 37: 487–494.
- **Padilla-Ortega. E, Leyva-Ramos R, Flores-Cano. J.V (2013**): Binary adsorption of heavy metals from aqueous solution onto natural clays, Chemical Engineering journal, 225, pp 535-546.
- **Pauling L (1930).**The structure of mica and related materials, Proc. Natl. Acad. Sci U.S.A. 16, 123-129.
- **Pédro G. (1994**), Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie. 2-Constituants et propriétés du sol. Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris 665p.
- **Permien T and Lagaly G (1995).** The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. Clays and Clay Minerals, 43: 229–236.
- **Qunaibit .M. H. Al. et coll (2005)**, The adsorption of Cu (II) ions on Bentonite : a kinetic study. Journal of colloid and interface science 283, pp 316-321.
- **Rau, I., et al (2003)**. Modelling the arsenic (V) and (III) adsorption. Czechoslovak Journal of Physics 53, 549–556
- **Remie,D.A;and R.B.Mckecher (1959)**.Adsorption of phosphorus by four Saskatcherwan soils.can .J.Soil.Sci.V.39,pp.64-75.
- **Schoonheydt R.A, Pinnavaia T, Lagaly G and Gangas N (1999).** Pillared clays and pillared layered solids. Pure Appl. Chem., 71 : 2367-2371.
- **Sen D (2005).** Reference book on chemicals engineering. New Age international (P) Ltd,Publishers ,New Delphi .
- **Šekuljica N.C, Prlainovic N.C, Stefanovic A.B, Zuza M.G, Cickaric D.Z, Mijin D.Z, Knezevic-Jugovic Z.D (2015)**. Decolorization of anthraquinonic dyes from textile

effluent using horseradish peroxidase : Optimization and kinetic study. Sci World J. 371 625.

- **Shabtai, J. and Lahav, N (1980)**. Cross-linked montmorillonite molecular sieves: U.S. Patent 4,216,188, Aug. 5, 1980, 6 pp.
- **Sheikhhosseini A, Shirvani M, Shariatmadari H (2013).** Competitive sorption of nickel, cadmium, zinc and copper on palygorskite and sepiolite silicate clay minerals, Geoderma, 192 pp 249–253.
- **Shore J(1995).** Cellulosics Dyeing. Wood Head Publishing, pp 212, 213.
- **Sevil V, Bilge A (2007)**, Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. Journal of Hazardous Materials, 149, pp 226-233.
- **Sips, R (1948).** Combined form of Langmuir and Freundlich equations. The Journal of Chemical Physics 16, 490–495.
- **Sips, R (1948).** On the structure of a catalyst surface. II. The Journal of Chemical Physics 18, 1024.
- **Srinivasan K.R, Fogler H.S (1990).** Use of inorgano-organo-clays in the removal of priority pollutants from industrial wastewaters: adsorption of benzo(a) pyrene and chlorophenols from aqueous solutions, Clays Clay Miner. 38: 287–293.
- **Subramanyam B, Das A (2009)**. Linearized and non-linearized isotherm models comparative study on adsorption of aqueous phenol solution in soil" Int. J. Environ. Sci. Tech. 6 : 633-640.
- **Sugimoto T(1992).** *J.S.D.C.*, **108**, 497.
- **Tang Q, Wang F, Tang M, Liang J, Ren C (2012).** Study on Pore Distribution and Formation Rule of Sepiolite Mineral Nanomaterials. Journal of Nanomaterials : 1–6.
- **Thoren K, Meding B, Nordlinder R,Belin L (1980)**. Contact dermatitis and asthma from reactive dyes. Contact Dermatitis, 15 (3) :186.
- **Tomul F, Balci S (2009).** Characterization of Al, Cr-pillared clays and CO oxidation, Appl. Clay Sci. 43: 13–20.
- **Vanhulle S, Trovaslet M, Enaud E, Lucas M, Sonveaux M Decock C, Onderwater R, Schneider Y.J, Corbisier, A.M (2008b**). Cytotoxicity and genotoxicity evolution during decolorization of dyes by white rot fungi. World J. Microbiol. Biotechnol. 24 (3) : 337–344.
- **Velde B (1995).**Composition and mineralogy of clay minerals. Origin and mineralogy of clays: New York, Springer-Velag,8-42

- **Vinod VP, Anirudhan T.S (2003).** Adsorption behaviour of basic dyes on the humic acid immobilized pillared clay, Water Air Soil Pollut. 150: 193–217.
- **Zollinger H (1999).** Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments, 2nd Ed, VCH, 1991

Partie

II

# *Etude Expérimentale*

L'étude expérimentale de cette manuscrite renferme trois chapitres dont le premier présente les produits et les adsorbants utilisés dans cette étude. Par la suite le protocole de la synthèse de pseudo- chlorite (bentonite –$Mg(OH)_2$ et leurs méthodes de caractérisation ainsi les techniques d'étude de sorption des colorants étudiés. Le deuxième chapitre concerne la caractérisation de la bentonite intercalée par hydroxyde de magnésium par l'analyse chimique, l'analyse par diffraction des rayons X, l'analyse par spectroscopie infrarouge, la mesure de la surface spécifique, l'analyse par microscopie électronique à balayage et le potentiel zêta. Le dernier chapitre est consacré à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant l'adsorption de deux colorants et régénération du matériau.

## 1. Produits chimiques

Au cours de ce travail, nous avons utilisé un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit essentiellement de compose modèle, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH.

**Tableau II.1.1 :** Produits chimiques et les adsorbants utilisés au cours de cette étude.

| **Composés** | **Formule** | **Provenance** | **Utilisation** |
|---|---|---|---|
| Réactif bleu 19 | $C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$ | Acros compagnies | Composés cibles |
| Réactif Blue 2 | $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ | Chemical Point UG companies | |
| Nitrate d'argent | $AgNO_3$ | Sigma Aldrich | Détection du chlore dans la purification d'argile |
| Nitrate de sodium | NaCl | Sigma Aldrich | Etude de l'adsorption |
| Sulfate de sodium | $NaSO_4$ | Sigma Aldrich | |
| Hydrochlorique | HCl | Sigma Aldrich | Variation du pH |
| Hydroxyde de Sodium | NaOH | Sigma Aldrich | |

| **Adsorbants** | | |
|---|---|---|
| **Solide** | **Provenance** | **Utilisation** |
| Bentonite | ENOF | Adsorbant |
| Charbon Actif | Labbox company (CHAR-PWA-500) | Référence |

Tous ces composés sont utilisés sans purification préalable. L'eau ultra-pure, utilisée pour la préparation des solutions, est obtenue par **Purelab flex** avec une résistivité de 18 MΩ.cm. Le pH des solutions a été ajusté par addition de l 'acide hydrochlorique 0,1 N et hydroxyde de sodium 0,1N. Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type **Jenway** équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné par des solutions tampons (pH 4, pH 7, pH10).

Une solution standard de 200 mg. $L^{-1}$ a été préparée en dissolvant une quantité appropriée de colorant dans de l'eau distillée. Des solutions de travail aux concentrations souhaitées ont été préparées par dilution successive.

## 2. Méthodes de caractérisation

### 2.1. Technique de caractérisation

Les matériaux utilisées dans ce travail de thèse, ont été caractérisées par différents méthodes physico chimiques à savoir : la composition chimique, la diffraction des rayons X, l'infrarouge, la mesure de surfaces spécifique, l'Analyses Thermiques Différentielle et Gravimétrique (ATD – ATG), potentiel Zeta et la mesure de la capacité d'échange cationique.

### 2.2. Analyse de la composition chimique par spectrométrie de Fluorescence X

L'analyse de la composition chimique par fluorescence X nous a permis de déterminer les constituants d'adsorbants en oxydes dont les teneurs sont évaluées en pourcentages massiques. Cette technique permet de connaître la composition chimique d'échantillons très variés : minéraux argileux, métaux, céramiques, ciments, polymères, verres... L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces derniers, l'échantillon entre en résonance et réémet lui-même des rayons X qui lui sont propres : c'est la fluorescence. Le spectre en énergie des rayons X fluorescents est composé de pics caractéristiques des éléments présents; la hauteur des pics permet de déterminer la quantité (Ouahes R. 1990). L'analyse chimique quantitative de la bentonite et, bentonite- $Mg(OH)_2$ a été effectuée sur un analyseur de fluorescence X (Philips Magix-Pro).

### 2.3. Analyse par diffractions des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une analyse non destructive qui nécessite une faible masse d'échantillon (30 à 50 mg). C'est une méthode d'étude des aluminosilicates. Elle met en évidence les équidistances des différents minéraux argileux et identifie les différents minéraux qui constituent chaque échantillon (Moore et al 1997). La diffraction aux rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1<\lambda$ 10nm) sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans réticulaires (hkl) vont engendrer un faisceau qui pourra être détecté (Worrall 1986). A chaque angle de diffraction θ correspond une distance réticulaire exprimée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \qquad (II.1.1)$$

**Où :**

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

λ: longueur d'onde du rayonnement utilisé,

d: distance réticulaire,

θ : angle de diffraction.

Les distances mesurées sur les réflexions (001) peuvent, selon leurs valeurs, être attribuées à différentes espèces de minéraux argileux (Faisandier 1997).

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre de poudre Siemens D5000, utilisant la raie Cu Kα (1,5406 Å), couplé à un micro-ordinateur qui permet un pilotage automatique de la rotation du goniomètre ainsi que l'acquisition et le traitement des données. La puissance utilisée est de 40 KV et l'intensité est de 30mA. La vitesse de rotation est de $0.01°.s^{-1}$ avec un pas de 0.02°. Les spectres sont en général enregistrés pour des angles 2θ de 2 à 30°. La base de données JCPDS (Comité mixte pour les données sur la diffraction des poudres et le centre international pour les données sur la diffraction) a été utilisée pour analyser les pics de diffraction.

## 2.4. Spectroscopie infrarouge à Transformer de Fourier

La spectroscopie infra rouge est considérée comme un autre moyen d'étude des argiles et par conséquent comme un moyen d'identification des minéraux argileux (Horn 1998, Lecloux 1981). Le principe de l'analyse consiste en la connaissance de la position des bandes de certains groupements caractéristiques des minéraux argileux. Les spectres infrarouges obtenus ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (PHILIPS PU 9714). Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/100 en poids).Les résultats obtenues sont présentées en absorbance pour des nombres d'onde compris entre 400-4000 $cm^{-1}$ avec une résolution de $2cm^{-1}$.

## 2.5. Analyses thermogravimétrique et analyse thermique différentielle

Le principe de thermogravimétrie est basé sur la mesure de la perte de masse en fonction de la température et du temps. Plusieurs facteurs interviennent sur la mesure de la perte de masse, notons par exemple : les propriétés physico-chimiques des matériaux étudiés et les conditions opératoires. Au cours de la manipulation, la substance peut subir une modification de ses propriétés physico-chimiques à savoir le changement de phase, la modification de structure et la décomposition. Pour mieux comprendre, en régime dynamique, l'évolution de la structure en fonction de temps et de la température certaines grandeurs doivent être définies :

- Le pourcentage de la perte de masse exprimé par la relation suivante :

$$\% = \frac{m_t}{m_0} \times 100 \qquad (II.1.2)$$

$m_t$ : la masse d'échantillon à l'instant t.

$m_0$ : la masse initiale de l'échantillon.

- La fonction dérivée est déterminée par la relation suivante :

$$\text{dérivé} = \frac{m_t - m_{t-1}}{T_t - T_{t-1}} \qquad (II.1.3)$$

Les analyses ont été effectuées par un analyseur Perkin Elmer Pyris 1 avec une résolution de masse de 1µg. L'analyse des échantillons a été réalisée dans une atmosphère d'air en appliquant un débit de 20 mL. $Min^{-1}$. La masse moyenne des échantillons était de 8 mg, lesquels ont été préparés dans des plateaux Platinium-HT. Les échantillons ont été exposés à une rampe de chauffage de 10 K. $min^{-1}$ dans la plage comprise entre 303 K et 873 K.

## 2.6. Mesure la surface spécifique (Méthode BET).

La surface développée par unité de masse du solide, qui tient compte de toutes les irrégularités de surface à l'échelle moléculaire, est l'une des caractérisations les plus importantes de ses propriétés physico-chimiques.

La mesure de la surface spécifique utilise le procédé d'adsorption en multicouches de gaz d'azote à 77 K selon la théorie de Brunauer, Emett et Teller (BET) (Allen T, 1992). Elle repose sur la détermination de la quantité de gaz nécessaire pour fixer une couche monomoléculaire à la surface du solide. La connaissance du volume de ce gaz fixé, nous permet de déterminer la surface recouverte et donc l'aire spécifique du matériau étudié. L'échantillon à analyser doit être évacué de toutes molécules d'eau ou de $CO_2$, qui peuvent être déposées sur la surface de l'échantillon. Pour ce faire, Les isothermes d'adsorption / désorption d'azote ont été enregistrées sur un instrument Fison SP 1920, après dégazage des échantillons à 80 ° C pendant 12 h.

L'équation pour d'adsorption physique d'un gaz sur un solide dite équation BET est la suivante :

$$P/V(P_0 - P) = 1V_mC + [(C-1)/V_mC]\,P/P_0 \qquad (II.1.4)$$

P : pression d'équilibre (K Pas)

$P_0$ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à température de l'essai (K Pa).

V : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

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

C : constante caractéristique du système gaz solide étudié (sans dimension).

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche ($V_m$), une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$S_{BET} = V_m 6 N_a / 22.414 \qquad (II.1.5)$$

Où :

$S_{BET}$ : Surface totale de l'échantillon $m^2$ $gr^{-1}$.

**$N_a$ :** nombre d'Avogadro ($6{,}023*10^{23}$ $mol^{-1}$).

22,414: volume occupé pour une mole de gaz (L. $mol^{-1}$).

**ϭ:** la surface occupée par une molécule d'adsorbat à 77 °K ($m^2$).

M : la masse d'échantillon (gr).

## 2.7. Mesures de potentiel zêta

Le potentiel Zêta représente la charge que la particule acquiert grâce aux ions qui l'entourent quand elle est en solution. La mesure du potentiel Zêta (**ζ**) des particules argileuses permet une estimation de la charge de surface portée par ceux –ci et par conséquent, peut conduire à une interprétation des résultats obtenus lors de l'adsorption de l'atrazine. Nous avons utilisé la technique d'électrophorèse pour déterminer le potentiel zêta de plusieurs échantillons à différent pH. Cette technique mesure, par moyens optiques la vitesse à laquelle les particules se déplacent sous l'action d'un champ électrique. Pour ce la les milieux doivent être suffisamment diluée (1%en masse) pour permettre le passage de la lumière. Les mesures de potentiel zêta ont été réalisées sur un appareil Zeta Sizer Nano-ZS **(Malvern Instruments)**, à température ambiante avec un rapport solide / liquide de 0.001 g/ 3ml d'eau distillé. La suspension a été équilibrée par agitation pendant 2h et le pH initial trouvé pour B-Na et B-$Mg(OH)_2$ est de 6.3 ,9.5 respectivement. La variation du pH a été faite par l'ajout d'acide HCL (0.1N) et NaOH (0.1N).

Le logiciel de l'appareil donne les résultats sous forme de graphe de distribution du potentiel zêta présenté dans la figure II.1.1, les mesures ont été répéter quatre fois, et a partir de la valeur moyenne calculée on tracera la courbe de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH.

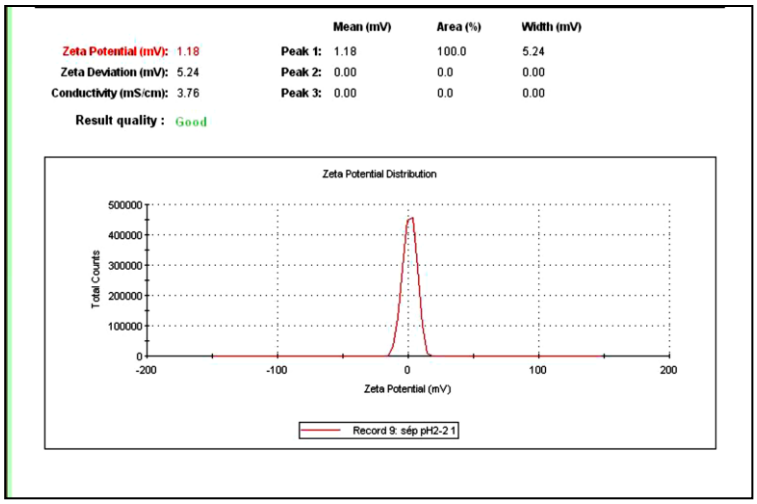



**Figure II.1.1 :** courbe obtenue de la distribution de potentiel zêta

### 2.8. Microscopie électronique à Balayage MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) ou Scanning Electron Microscopy (SEM) est une technique de microscopie basée sur les interactions électrons - matière. Le principe consiste à balayer point par point la surface de l'échantillon par un faisceau très fin d'électrons accélérés. Sous l'impact de ce faisceau, des électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés et des photons X sont émis par la cible. Les électrons sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent le signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage du faisceau sur l'échantillon. Les électrons secondaires fournissent des informations d'ordre topographique alors que les électrons rétrodiffusés mettent en évidence le contraste chimique de l'échantillon (l'intensité augmente avec le numéro atomique).

Expérimentalement, les échantillons ont été placés sur la grille SEB, ont ensuite été recouverts d'une fine couche d'or à l'aide d'une couche de pulvérisation cathodique **(SPI, USA)** à 30 mA pendant 2 min. La caractérisation a été effectuée par MEB **(Joel JSM-5910)** en utilisant une tension d'accélération de 20 kV à vide complet.

## 3. Méthode d'analyse

### 3.1. Spectroscopie UV-Visible

Nous avons suivi l'évolution de la concentration de deux colorants étudiés par un spectrophotomètre UV-Visible sur un appareil $mc^2$ UV-visible. Les mesures sont effectuées avec des cellules en quartz de1cm. La longueur d'onde d'absorption caractéristique de deux colorants est obtenue à partir d'un balayage des spectres dans l'intervalle de 200 à 400 nm.

Le principe de mesure repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident. Dans le domaine de linéarité de la droite d'étalonnage (absorbance en fonction de la concentration), l'expression de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \frac{I}{I_0} = \varepsilon . l . C \qquad (II.1.6)$$

**Où :**

**A :** Absorbance

**ε:** Coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$) ;

**l:** Longueur de la cuve, dans notre cas l =1cm ;

**C:** Concentration de l'espèce à doser.

## 4. Modification de la bentonite

L'argile utilisée dans cette étude est une bentonite commercialisée par l'ENOF. Elle contient 80% montmorillonite, 10% quartz, 3% cristobalite, 1% carbonate, 5% calcite and 0.5% matières organiques. Cette argile n'est pas utilisée brute, elle est purifiée avant de subir les modifications.

De point de vue pratique, ce procédé de purification comporte deux étapes essentielles :

### 4.1 Sédimentation

La sédimentation consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée .Cette méthode est basée sur la loi de stockes qui relie la taille des particules à la leur vitesse de sédimentation. Expérimentalement, on effectue un désagréger l'argile sous l'action de l'eau, on agite pendant 2 h pour disperser les feuillets, puis on laisse sédimenter pendant 8 heures pour récupérer les fractions argileuses à 2µ m.

### 4.2 Traitement chimique

Ce traitement préliminaire de la bentonite naturelle consiste à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,…) et matières organiques mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Touts ces étapes sont répertoriées dans l'organigramme présenté dans la figure II.1.2 La suspension contenant la fraction argileuse à 2µ m. est attaquée par une solution d'acide

chlorhydrique 0.5 M. pendant 2 heures sous forte agitation (traitement pour la destruction des carbonates), après l'argile est lavée jusqu'à élimination des chlorures. Le traitement à l'eau oxygénée permet d'éliminer les impuretés organiques.

La saturation de la bentonite par des ions $Na^+$ est réalisée à froid sous agitation mécanique pendant 4 heures avec une solution de NaCl 1M. Ce traitement est répété 5 fois, puis des lavages à l'eau distillée sont effectués pour éliminer les chlorures excédentaires jusqu'au test négatif au nitrate d'argent. L'argile obtenue est notée Na-Bentonite.

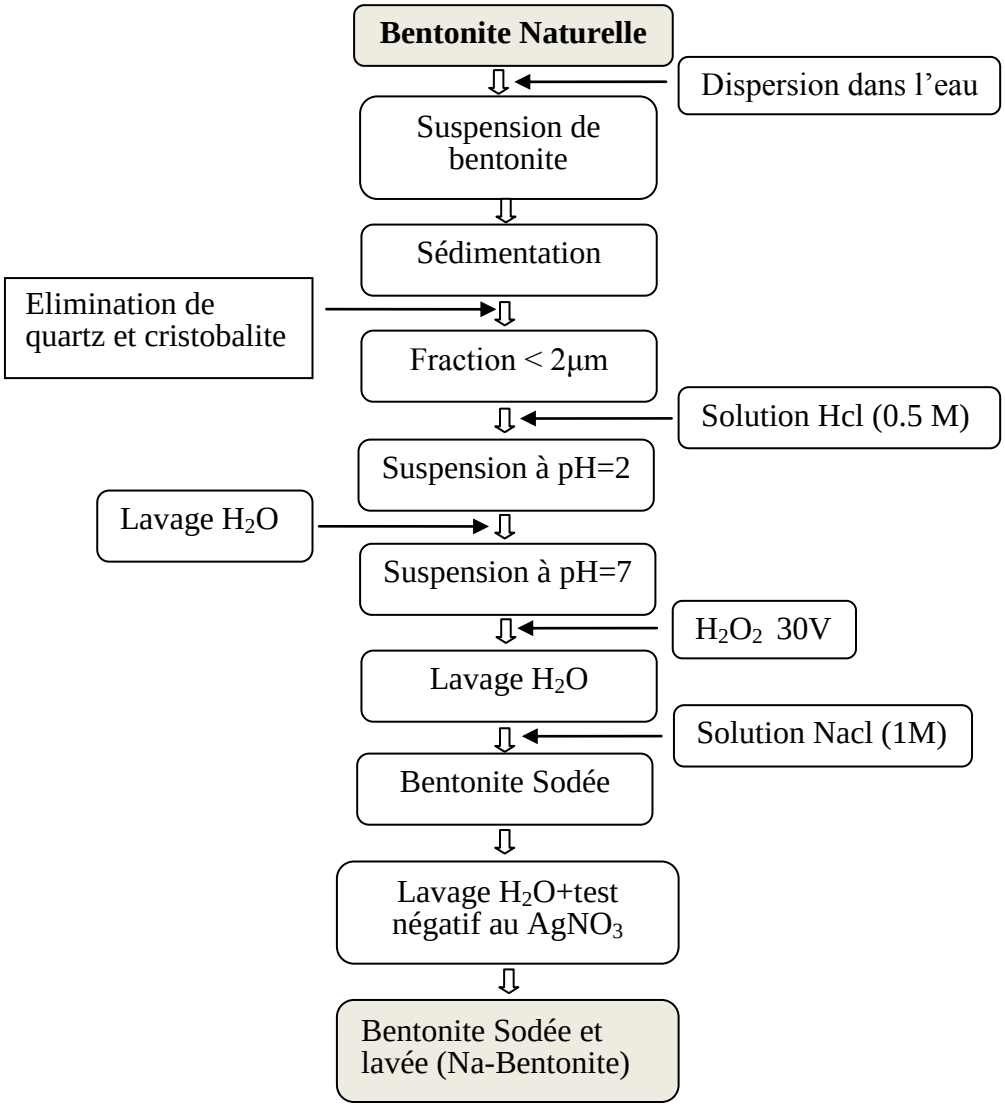



**Figure II.1.2:** Organigramme de la purification de l'argile brute.

### 4.3 Intercalation du $Mg(OH)_2$ dans la bentonite sodée

La procédure d'intercalation du Mg $(OH)_2$ dans la bentonite a été entreprise sur la base d'une étude de Xeidakis (Xeidakis, 1996). Le mode de synthèse est présenté ci- dessous:

Premièrement, une masse de la B-$Na^+$ est dispersée dans un l'eau d'ionisé sous agitation contenues afin d'obtenir une suspension à 1% en poids. Deuxièmement, une solution de $MgCL_2$ est ajoutée goutte à goutte dans une solution argileuse, a atteint un rapport de 6 mmol de $Mg^{2+}$ par gramme d'argile. Troisièmement, le mélange obtenu est titré par une solution de Na OH de 2N sous une forte agitation à température ambiante afin d'obtenir un rapport molaire $OH^-/Mg^{2+}$= 1,5 à pH= 12. La suspension est centrifugée, lavée, et finalement séchée à température 378 K.

Le chois du rapport $OH^-/Mg^{2+}$= 1,5 est pour deux raisons :
premièrement parce qu'il donnait des particules de Mg $(OH)_2$ de taille petite à moyenne et donc leur intercalation dans l'espace intercalaire de l'argile était plus facile, et deuxièmement parce qu'à ce rapport il existait un déficit en $OH^-$ qui favorisait la formation de complexes polymériques de formes $(Mg_x (OH) y)^+$, par exemple $Mg (OH)^+$ et $(Mg_2 (OH)_3)^+$, chargés positivement et pouvant être attirés, par des forces électriques, à partir des particules négatives de l'argile (Xeidakis, 1996).

## 5. Les techniques d'étude de sorption des colorants étudiés

### 5.1. Etude de la sorption en mode statique : expériences en Batch

Les essais en batch sont largement utilisées dans le domaine des sols pollués. Ils étaient initialement conçus pour déterminer certains paramètres physico-chimiques du sol comme le pH et la capacité d'échange cationique, et dont le principe consiste à mettre en contact une phase solide avec une phase liquide dans un réacteur, sous agitation et pendant un temps de contact suffisant pour atteindre l'équilibre. Ils sont généralement destinés à étudier la cinétique du mouvement (temps de lixiviation) et à déterminer les isothermes d'adsorption et de désorption. Ils sont aussi utilisés pour évaluer l'influence spécifique de certains facteurs : rapport solide/liquide, pH, effet des électrolytes, température, concentration initiale, etc. Parmi les avantages des expériences en batch, on peut citer :

- Essai simple ;
- Facilité de mise en œuvre ;
- Mode opératoire rapide ;
- Cout relativement faible

Les essais en batch, illustrés à la figure II.1.3 sont mises en œuvre, afin de déterminer la relation entre l'adsorbant et l'adsorbat tout en faisant varier la quantité d'adsorbat (Aziz et al, 2001 ; Tran et al, 2002 ; Makiewicz-Patkowska et al ,2005).

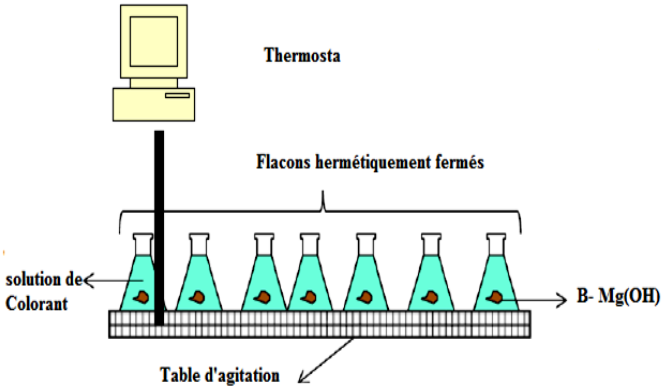



**Figure II.1.3 :** Dispositif expérimentale des essais en batch.

## 5.2. Etude cinétique

La cinétique d'élimination des colorants réactifs (RB et PB) est capitale dans le sens où elle détermine le temps de contact nécessaire entre le matériau et la solution à dépolluer, paramètre à connaître pour réaliser des isothermes de sorption à l'équilibre chimique. Pour cela, Des expériences de la cinétique d'adsorption de PB et de RB ont été effectuées par lots en présence de 0,05 g d'adsorbant dans une solution de 25 mL en faisant varier la concentration de colorant (20, 50, 100 et 120 mg . $L^{-1}$). Une vitesse d'agitation constante (200 tr. $Min^{-1}$) a été appliquée à l'aide de secoueurs de bouteilles thermostatiques, pendant des périodes spécifiques de temps de contact (plage: 5 à 300 min).

## 5.3. Influence du pH sur la sorption

Des essais en batch ont été préalablement effectués avec modification du pH de la suspension. Pour cela, une dose de 2g. $L^{-1}$ de la B-Mg $(OH)_2$ ont été ajouté à la solution de colorant à une concentration de 100mg. $L^{-1}$ et les suspensions ont été ajustées aux pH 2 à 11 à l'aide de HCl et ou NaOH à 0.1N. Les suspensions ont été agitées pendant 3h. Après équilibre, les échantillons sont centrifugés, puis analysés par spectrophotométrie UV-visible.

## 5.4. Influence de la quantité initiale de l'argile

Effet de la masse initiale d'argile a été étudié au pH 6,5, à température ambiante à une vitesse de 200 rpm et à une concentration de 100mg. $L^{-1}$ pendant 180 min. Les masses d'argiles utilisées sont 1,2, 3, 4 et 5 g. $L^{-1}$.

### 5.5. Influence de l'électrolyte :

L'influence des électrolytes (NaCl et $Na_2SO_4$) sur l'efficacité de l'adsorption a également été étudiée en faisant varier les concentrations des deux électrolytes dans les conditions opératoires suivantes : La concentration de colorant de 50 mg. $L^{-1}$; pH = 6,5, la masse d'argile de 2 g. $L^{-1}$, et la température T= 298 ± 1 K et le temps de contact: 3h.

### 5.6. Influence de la Température

Dans ce paragraphe, nous avons cherché néanmoins à évaluer l'effet de la température sur les paramètres d'adsorption. Le mode opératoire suivi est identique à celui décrit pour les isothermes à température ambiante. Les températures de 10°C et 30°C sont maintenues à l'aide d'une armoire thermostatée. La relation thermodynamique $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ associée à la relation obtenue par intégration de l'équation de Vant'Hoff (Krishna et Bhattacharyya, 2002).

$$\Delta G^{\circ} = -RT\ln K_d \qquad (II.1.7)$$

Ainsi on peut tirer les paramètres thermodynamiques à partir de l'équation

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \qquad (II.1.8)$$

Le tracé des droites ln $K_d$= f(1/T) permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH° à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pentes.

**Où :**

T : la température en Kelvin ;

R : la constante de gaz universelle définie comme 8,314 J mol. $K^{-1}$ ;

$K_d$ : le coefficient de distribution d'adsorption pour la réaction d'adsorption est déterminé à partir de la pente de la courbe de ln (qe / Ce) par rapport à Ce à différentes températures et par extrapolation à Ce = 0 selon la méthode proposée par Khan et Singh (1987).

## 6. Expériences d'adsorptions /désorptions

La réutilisation de l'adsorbant implique une régénération du matériau de manière à désorber la quantité d'effluents captée par celui-ci.

Pour ce faire, il est nécessaire de commencer par l'étape d'adsorption effectuée à une concentration 100 mg. $L^{-1}$ à 20°C, pH 6,5 et un rapport de 2 g. $L^{-1}$ pour les charbons actif et

les argiles organophiles, pendant 3heures, on entame celle de la régénération de chaque matériau, l'échantillon est rassemblé par filtration et lavé à l'eau distillée afin d'enlever les molécules adsorbés sur le matériau, dans le but, de le réutiliser à la prochain application d'adsorption (mêmes conditions) avec le même adsorbat. Donc, on a mis 50 mg du support obtenu après traitement d'adsorption du polluant avec 100 ml dans chaque solution désorbante (eau distillée) et agité pendant 24h. Après chaque lavage, le filtrat est récupéré, séchée à 80°C et broyé.

# Références


- **Allen T(1992).** Particle Size Measurement, Chapman & Hall, New York.
- **Aziz H.A., Othman N, Yusuff M.S, Basri D.R.H, Ashaari F.A.A, Adlan M.N, Othman F, Johari M, Perwira M (2001**). Removal of copper from water using limestone filtration technique: determination of mechanism of removal environment international, 26 :395-399
- **Faisandier K (1997)**. Analyse multi-échelle de dispersion de montmorillonites par diffusion des rayons X. Relations entre structure, texture et propriétés macroscopiques de gonflement. Thèse de Doctorat, Université d"Orléans, France.
- **Horn A (1998).** Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New York.
- **Khan A.A, Singh R.P (1987)**. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) Arseno silicate in H+, Na+ and $Ca^{2+}$ forms. J. Colloid Sci. 24, 33–42.
- **Krishna D.G, Bhattacharyya G (2002),** Adsorption of methylene blue on kaolinite, Appl. Clay. Sci. 20 : 295.
- **Lecloux A (1981).** Catalysis science and technology.Edition Springer-Verlag, Berlin.
- **Makiewicz-Patkowska J, Hursthouse A, Przybyla-Kij H (2005).** The interaction of heavy metals with urban soils: sorption behaviour of Cd, Cu, Cr, Pb and Zn with a typical mixed drownfield deposit. Environmental International, 31: 513-521.
- **Moore D. M and Reynolds R. C (1997).** X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals. 2nd edition, Oxford University Press.
- **Ouahes R. (1990).** Eléments de radiocristallographie. Edition Publisud, France.
- **Tran Y.Y, Barry D.A, Bajracharya K (2002).** Cadmium desorption in sand . Environment International, 28: 493-502.
- **Xeidakis G.S (1996).** Stabilization of swelling clays by $Mg(OH)_2$. Factors affecting hydroxy- Mg-interlayering in swelling clays. Eng. Geol. 44: 93–106.
- **Worrall W.E (1986).** Clay and ceramic raw materials. Edition Elsevier, London

# Caractérisations de la bentonite – $Mg(OH)_2$

## 1. La composition chimique

La composition chimique de la bentonite sodée et bentonite intercalée par $Mg(OH)_2$ quantifiée sous forme d' oxydes ainsi que leurs capacités d'échange cationique sont reportées dans le tableau II.2.1 ; En point du vue minéralogique, la silice ($SiO_2$) et l' alumine ($Al_2O_3$) sont les principaux constituants de ces argiles avec d'autres oxydes présents à l'état de traces. Le rapport $SiO_2$ / $Al_2O_3$ a été trouvé à 2,90, ce qui indique que la bentonite était de nature montmorillonite, cela a également été confirmé par l'analyse DRX. Certains points peuvent être mis en évidence concernant la composition de B-Mg (OH) $_2$. Ainsi, la quantité de $Mg^{2+}$ fixée était d'environ 23%, exprimée en MgO. On peut observer que la composition des cations intercouches $Na^+$, $K^+$ et $Ca^{2+}$ a également diminué dans B- Mg (OH) $_2$ par rapport à B- $Na^+$, ce qui confirme que l'échange cationique de $Na^+$ par Mg (OH) $_2$ a eu lieu. Pour démontrer la modification causée par la fixation de $Mg^{2+}$ dans la composition chimique, une normalisation a été effectuée.

**Tableau II.2.1:** Composition chimique de B – $Na^+$ et B- Mg (OH) $_2$ (pourcentage en masse). Les deux colonnes du côté droit du tableau correspondent aux valeurs normalisées à B- $Na^+$.

| Composants | B-$Na^+$ | B-$Mg(OH)_2$ | B-$Na^+$ | B-$Mg(OH)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ (%) | 54.09 | 44.51 | 54.53 | 54.53 |
| $Al_2O_3$ (%) | 18.60 | 15.02 | 18.75 | 18.40 |
| $Fe_2O_3$ (%) | 2.88 | 2.06 | 2.90 | 2.52 |
| MgO (%) | 9.60 | 32.80 | 9.68 | 40.18 |
| $Na_2O$ (%) | 13.10 | 4.90 | 13.21 | 6.00 |
| $K_2O$ (%) | 0.55 | 0.39 | 0.55 | 0.48 |
| $Na_2O$ (%) | 13,10 | 4,90 | 13,21 | 6,00 |
| Total | 99.18 | 99.78 | | |
| $SiO_2/Al_2O_3$ | 2.90 | 2.96 | | |
| $Si^{4+}/Mg^{3+}$ | 3.78 | 0.91 | | |
| CEC (mmol. $g^{-1}$) | 1.013 | 0.358 | | |

La composition a été rapportée à la quantité de $SiO_2$ dans la bentonite, en supposant que la feuille tétraédrique de la bentonite n'a pas été altérée par les traitements effectués et que $SiO_2$ peut être utilisé comme «standard interne» (González-Rodríguez et al, 2015).

Les compositions ainsi normalisées figurent dans les deux colonnes du côté droit du tableau II.2.1. En comparant les compositions normalisées, on peut observer que la quantité de $Mg^{2+}$ sous forme de MgO présente dans la bentonite était de 40,18%. Les quantités d'$Al_2O_3$ et de $Fe_2O_3$ sont restées pratiquement constantes tandis que celles de $Na_2O$ ont diminué d'environ 6%.

Il pourrait également y avoir une relation avec la quantité d'échange de cations, et suggèrent également une réduction de l'alcalinité de l'échantillon (Diaz et al., 2008; Groen et al., 2004; Suzuki et Okuhara, 2001). Le revêtement a présenté une excellente incorporation d'espèces de magnésium à la place des cations $Al^{3+}$ et $Na^+$, ce qui a permis l'élaboration de pseudo-chlorite. Le tableau II.3.1 montre une CEC réduite de la B-Mg $(OH)_2$ (0,358 mmol. $g^{-1}$), comparée à B-$Na^+$ (1,013 mmol. $g^{-1}$). Un tel revêtement peut modifier radicalement les propriétés minérales en diminuant la CEC, en raison de la formation de différents degrés de substitution isomorphe, ce qui entraîne une charge négative à la surface de B-Mg $(OH)_2$ qui était composé de couches de bentonite 2: 1 chargées négativement et de couches intermédiaires chargées positivement $(Mg_x(OH)_y)^+$, par exemple $Mg(OH)^+$ et $(Mg_2(OH)_3)^+$, qui alternent le long de la direction cristallographique (Bailey, 1988).

## 2. Caractérisation par Diffraction des rayons X (DRX).

La caractérisation des structures de B-$Na^+$ et de B- $Mg(OH)_2$ a été réalisée par DRX, comme le montre la figure II.3.1. Dans les deux cas, les diagrammes de diffraction se sont révélés typiques des structures en couches. Le diagramme de diffraction de B-$Na^+$ présentait une structure en lignes cristallines avec une réflexion intense à 7,086 ° (2θ) caractéristique de la montmorillonite et deux autres à 19,88 ° (2θ) et 28,76 ° (2θ) (JCPDS 13-0135). L'espace inter-couche initial d001 a été calculé à 12,47 Å, correspondant à un minéral avec une monocouche d'eau. Dans le cas de B-$Mg(OH)_2$, la position de la réflexion basale a été décalée de 5,998 ° (2θ), ce qui correspond à $d_{001}$ = 14,47 Å et son intensité a été réduite de 100 à 89%. La soustraction de l'épaisseur de la couche 2: 1 de 9,6 Å a donné une distance entre couches de 4,87 Å, une valeur proche de l'épaisseur de la couche de type brucite (4,80 Å). Les nouveaux pics de diffraction observés à 18,05 °, 24,49 ° et 30,23 ° (2θ) appartiennent à Mg $(OH)_2$ (JCPDS 07-0239) et correspondent à l'agglomération de B-Mg $(OH)_2$ (Shkatulov et al, 2012). Par conséquent, cela peut être interprété par le fait qu'une grande partie de

Mg (OH) $_2$ est présente en tant qu'intercouche entre des couches d'argile parallèles et que la structure en brucite s'est formée. La bentonite intercalée par $Mg(OH)_2$ présentait approximativement le même espacement basal que le chlorite, ce qui produisait une valeur $d_{001}$ d'environ 14 Å.

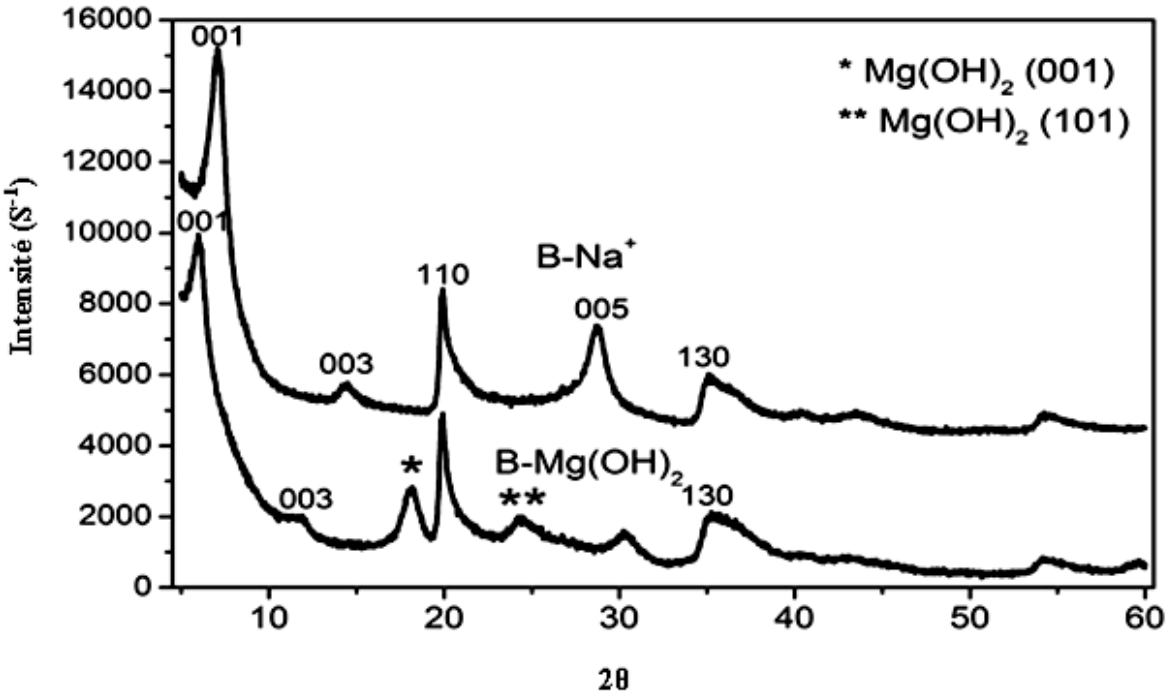



**Figure II.2.1**. Diffractogrammes des rayons X d'échantillon B-Na+ et B-$Mg(OH)_2$

## 3. Spectroscopie infrarouge

Les spectres FTIR de B- Na+ et de B- $Mg(OH)_2$ utilisées sont présentés dans la figure II.2.2. Les vibrations d'étirement OH provenant des bandes Al – OH et Si – OH ont été observées à 3709 $cm^{-1}$ (Hubicki et al, 2009). L'enveloppe à 3628 $cm^{-1}$ appartenait à l'étirement OH de l'eau liée par H, avec un épaulement proche de 3435 $cm^{-1}$, en raison du contraste de la vibration de flexion de l'eau observée à 1651 $cm^{-1}$ (İşçi et al, 2006). Les pics à 1116 et 1031 $cm^{-1}$ ont été attribués à des bandes caractéristiques de silicates qui étaient principalement liées aux vibrations d'étirement de M – O (où M = Si, Al), et s'accordaient bien dans la plage de 1103 à 1036 $cm^{-1}$ (Vlasova et al, 2003) et 400-1200 $cm^{-1}$ (Hubicki et al., 2009), tandis que les bandes à 523 et 463 $cm^{-1}$ étaient respectivement dues aux vibrations de flexion Al – O – Si et Si – O– Si . La bande à 914 $cm^{-1}$ était responsable de la déformation du groupe Al – Al – OH, confirmant les résultats d'Amin et al et Hubicki et al pour la même mission (Hubicki et al,2010 ; Hubicki et al,2009). Un signal de vibrations de la bande Al – Mg – OH a été observé à 838 $cm^{-1}$convenant bien aux données (835, 842 $cm^{-1}$) rapportées par Akçay et

Yurdakoç pour le même type d'argile (Akçay et Yurdakoç ,1999). La bande 790 $cm^{-1}$ a été attribué à Mg – Fe – OH, tandis que lesvibrations Si-O et diverse modifications de silice corespondant à795 et 800 $cm^{-1}$ ont été signalés par Akçay et Yurdakoç et Vlasova et al (Akçay et Yurdakoç, 1999 ; Vlasova et al, 2003). La bande à 629 $cm^{-1}$ a été attribuée aux vibrations hors-plan couplées Al – O et Si – O. Les bandes à 2985 et 2879 $cm^{-1}$ ont été appelés étirement alkyl CH qui indique la présence d'impuretés organiques (İşçi et al, 2006). Des changements distincts ont été observés sur le spectre FTIR de la B- Mg $(OH)_2$ par rapport à la B- $Na^+$, qui présentait une intensité accrue après revêtement, et un fort effet de la couche de Mg $(OH)_2$ sur les modes de vibration du réseau (**Figure II.3.2)**. La couche Mg $(OH)_2$ était située dans le réseau d'argile et affectait également les vibrations Si – O dans la région de 950–1200 $cm^{-1}$. La position de la vibration de flexion Si – O à 523 $cm^{-1}$, due à Si – O – Al, est restée pratiquement inchangée, mais un certain élargissement et une augmentation de l'intensité ont été observés pour B-Mg $(OH)_2$. De nouvelles bandes à 1486 et 1439 $cm^{-1}$ ont été attribuées aux vibrations de flexion O – H combinées avec Mg.

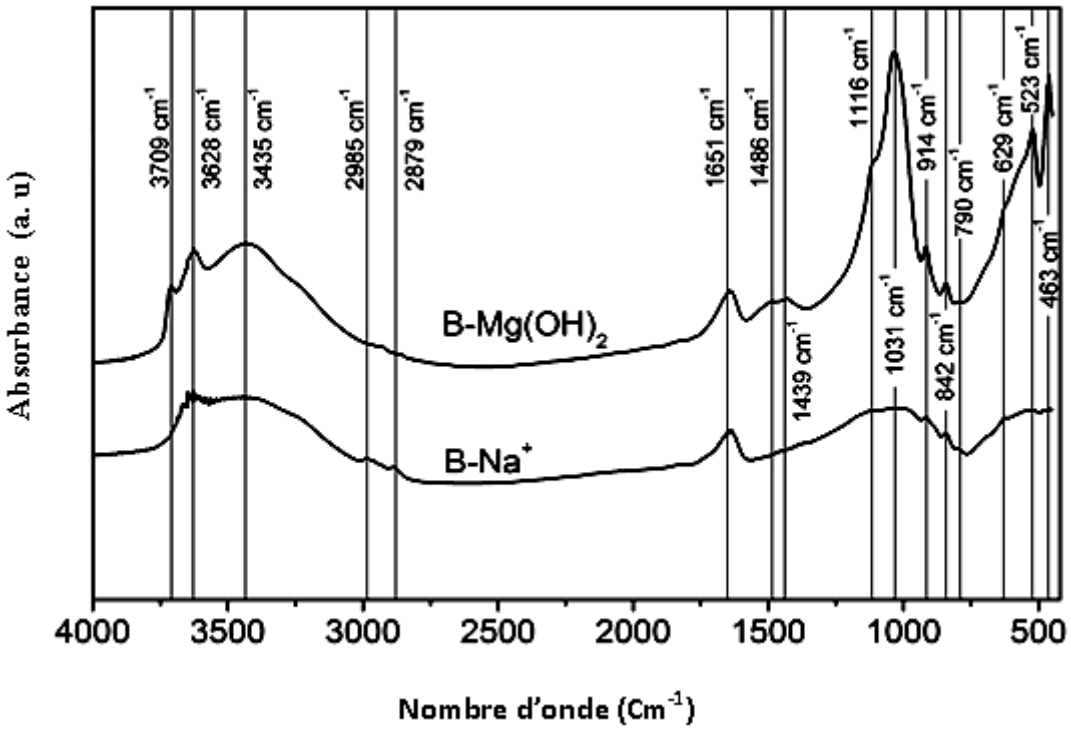



**Figure II.2.2 :** Spectres FTIR d'échantillons B – $Na^+$ et B – Mg $(OH)_2$

## 4. La microscopie électronique à balayage

La morphologie de surface de la bentonite sodée et la bentonite intercalée par $Mg(OH)_2$ a été analysée par microscopie électronique à balayage afin d'évaluer l'effet d'enrobage.

Les figures II.2.3 a et b montrent que la bentonite et la bentonite modifiée se présentaient soit sous forme de cristaux ultrafins, minces, ressemblant à des feuilles, formant des agrégats denses, soit dans une texture en nid d'abeille plus ouverte. Un grand nombre de petits flocons présentant des structures fortement froissées ont été disposés en face à face (Figure II.2.3d), par rapport aux flocons plats de faible porosité pour la bentonite naturelle (Figure II.2.3c). L'échange de cations par une couche de brucite a créé des vides dans la bentonite, améliorant ainsi sa porosité de surface. Ces résultats indiquent la présence de deux types de pores et une porosité plus développée dans le complexe modifié à la bentonite. La différence de morphologie peut être causée par des particularités de la décomposition du Mg $(OH)_2$ dans les pores.

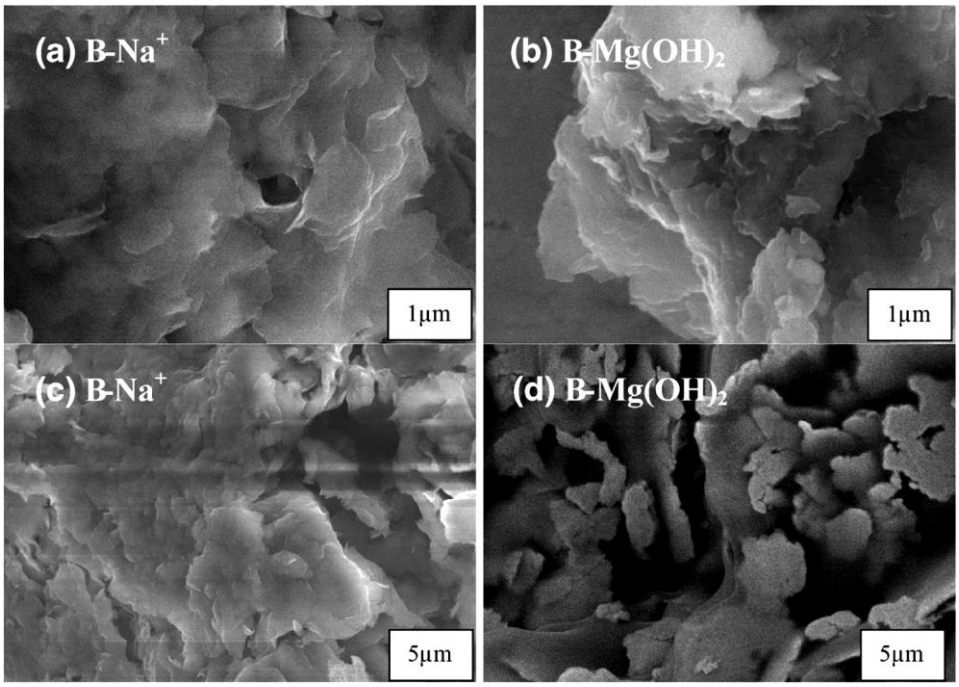



**Figure II.2.3 :** Images MEB de B - Na + (a, c) et B- Mg $(OH)_2$ (b, d).

## 5. Propriétés texturales

La Figure II.2.4 montre les isothermes d'adsorption et de désorption de $N_2$ sur la B-$Na^+$ et de

B - Mg (OH) $_2$, qui présentent des boucles d'hystérésis à pression relative élevée, indiquant la présence de certains mésopores ressemblant à une isotherme de type IV selon la classification BDDT, avec une boucle d'hystérésis H3 bien définie (classification IUPAC, Sing et al, 1985). Les isothermes de physisorption de type IV sont associés à une condensation capillaire se produisant dans les mésopores, à une absorption limitée sur une plage étendue de P / $P_0$ et a des caractéristiques d'absorption monocouche-multicouches à la partie initiale de l'isotherme. Une hystérésis H3 correspond à un système formé de pores en forme de fentes ayant une branche d'adsorption verticale à une pression relative proche de l'unité et une branche de désorption approximativement à une pression moyenne. Le comportement d'ouverture de la boucle d'hystérésis semble être typique des pores très étroits ou de la géométrie de la forme d'une bouteille (Shen et al, 2008), et indiquer dans le cas de B- Mg (OH) $_2$ la formation des pores de formes irrégulières (Balci et Gökçay, 2009). L'ouverture en boucle d'hystérésis qui s'est produite B– Mg (OH) $_2$ a mis en évidence la présence de mésopores et micropores dans la structure modifiée (Katcho et al, 2007).

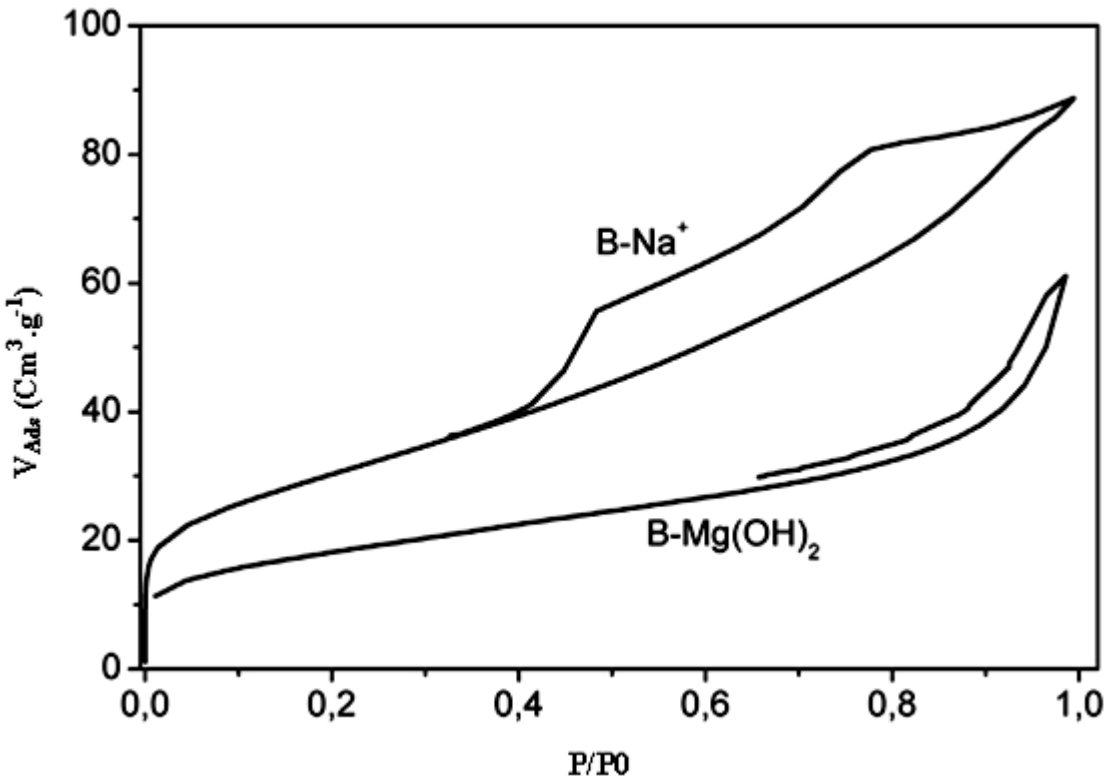



**Figure II.2.4:** Isothermes d'adsorption – désorption de $N_2$ de B- Na $^+$ et B- Mg (OH) $_2$.

Le tableau II.2.2 regroupe les résultats obtenus à partir de l'analyse BET. La surface spécifique et le volume des pores diminuent tous deux de 110,4 $m^2. g^{-1}$ à 61,9 $m^2. g^{-1}$ et de

0,137 $cm^3$ $g^{-1}$ à 0,094 $cm^3$. $g^{-1}$, tandis que le diamètre moyen des pores augmente de 5,15 nm à 6,00 nm pour B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$, respectivement. Ces résultats indiquent que des micropores et des parties de mésopores sur la bentonite étaient occupés par de l'hydroxyde de magnésium. La valeur C présentée dans le tableau II.2.2 est liée à l'enthalpie d'adsorption de la première couche. Une valeur élevée de C indique une forte interaction adsorbant-adsorbat. Comme on peut le déduire du tableau II.3.2 la valeur C de 415 de B- Mg $(OH)_2$ est plus de deux fois plus importante que celle de B- $Na^+$ (180), probablement en raison des propriétés de surface spécifiques de B- Mg $(OH)_2$.

**Tableau II.2.2.**: Paramètres de la structure poreuse de B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$. S représente la surface spécifique, Vp représente le volume des pores, Vμp désigne le volume microporeux, Vmeso est le volume mésoporeux, Dp correspond au diamètre moyen des pores et C est lié à l'enthalpie d'adsorption de la première couche.

| Echantillon | S ($m^2.g^{-1}$) | $V_p$ ($cm^3.g^{-1}$) | Vμp ($cm^3.g^{-1}$) | $V_{meso}$ ($cm^3.g^{-1}$) | Dp (nm) (4 V/A par BET) | C (BET) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B-Na+ | 110.4 | 0.137 | 0.044 | 0.093 | 5.15 | 180 |
| B-Mg$(OH)_2$ | 61.9 | 0.094 | 0.025 | 0.069 | 6.00 | 415 |

## 6. Stabilité thermique

Les courbes de perte de masse et de flux thermique obtenues pour la B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$ sont présentées sur figure II.2.5 . Deux principaux pics endothermiques (ATD) ont été observés pour B- $Na^+$ (**Figure II.2.5**), la première perte de masse dominante à la basse température correspondant au départ du liquide adsorbé et de l'eau intercouche. La seconde perte est située entre 850 K et 1000 K attribuable à la déshydroxylation des minéraux argileux (Yariv et al, 2011). La figure II.2.5b présente les résultats correspondants à B- Mg $(OH)_2$. Un événement endothermique se situe entre 297 K et 390 K et présente une perte de masse d'environ 3,5%, attribuée à la perte d'eau. Dans la gamme de température autour de 400 K, un événement endothermique peu profond a eu lieu, lié à un réarrangement du réseau silicaté provoqué par la libération d'eau.

De plus, plusieurs autres événements thermiques se sont produits sur l'argile B- Mg $(OH)_2$, comme aux environs de 445 K, indiquant probablement la présence de différents types

d'eau structurelle tels que l'eau combinée à l'hydroxyde de magnésium, axiale et équatoriale. D'autres événements endothermiques ont été observés présentant des minima à 680 K et 765 K, correspondant à une perte de masse d'environ 7,5% en masse attribuée à l'oxydation partielle d'espèces de magnésium. Le matériau présentait une perte de masse moins prononcée et large d'environ 1,9% en masse entre 880 K et 1120 K, ce qui reflète très probablement la déshydroxylation de la couche 2: 1 (Yariv et al, 2011).

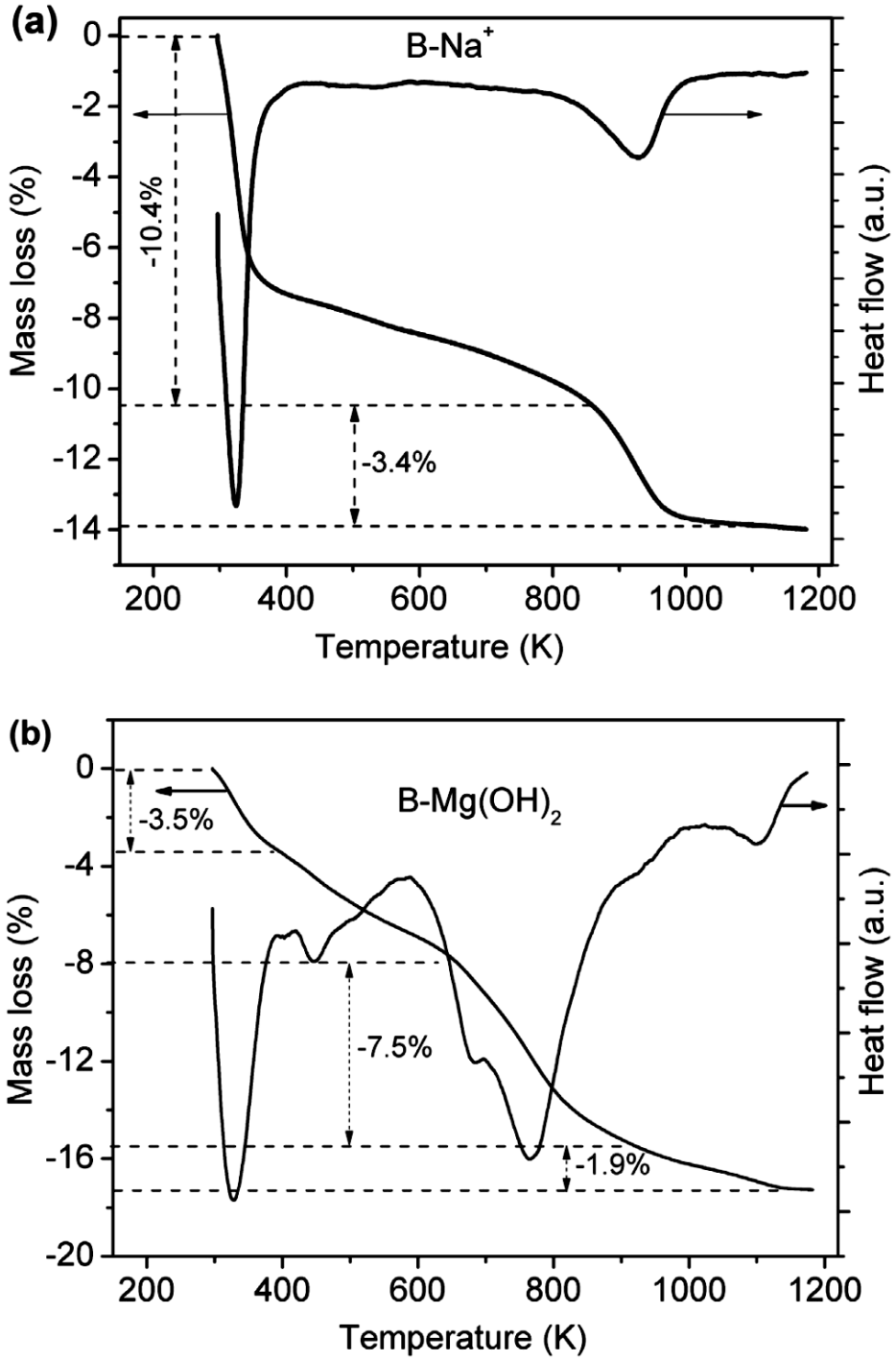



**Figure II.2.5:** Résultats de ATG/ATD pour (a) B-$Na^+$ et (b) B- $Mg(OH)_2$

## 7. Potentiel Zêta

La figure II.2.6 illustre l'effet du pH sur le potentiel zêta de B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$. Le potentiel zêta de B- $Na^+$ était plus chargé négativement que B- Mg $(OH)_2$ en raison de la substitution isomorphe la plus élevée du réseau structural de la bentonite, expliquant la valeur plus élevée de la CEC: CEC (B- $Na^+$) = 1,013 mmol. $g^{-1}$ comparé à CEC (B- Mg $(OH)_2$) = 0,358 mmol. $g^{-1}$. Aucun point de charge nulle de B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$ n'a pu être trouvé en raison de leurs charges négatives permanentes dues à une substitution isomorphe et / ou à des défauts de structure. Le potentiel zêta de B- Mg $(OH)_2$ était légèrement négatif, probablement à cause de la présence de groupes acides plus polaires Si- $O^-$ ou de bases Mg (OH) sur les bords des particules adsorbants.

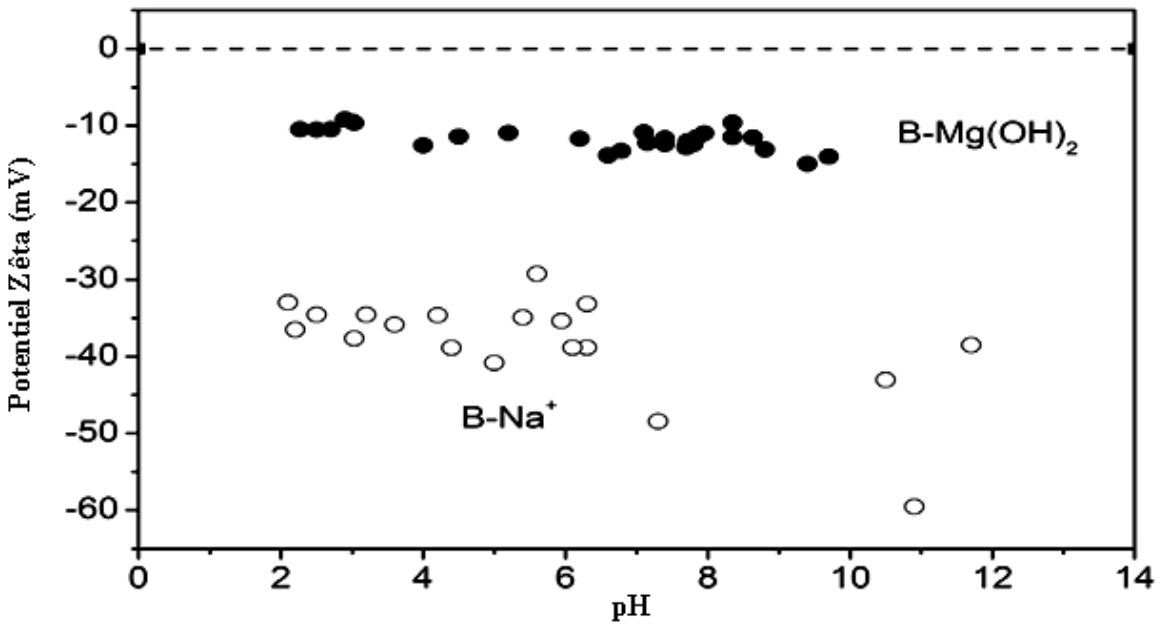



**Figure II.2.6** : Potentiel zêta en fonction du pH de solutions B- $Na^+$ et B- Mg $(OH)_2$.

# Références


- **Akçay G, Yurdakoç K.M (1999).** Nonyl and dodecylamines intercalated bentonite and illite from Turkey. Turk. J. Chem. 23, 105–113.
- **Amin, E, Khairul, A.K, Hadi N (2010)**. Physicochemical characteristics of phosphoric acid stabilized bentonite. Electron. J. Geotech. Eng. 15, 327–336.
- **Bailey S.W (1988).** Chlorites structures and crystal chemistry. Rev.Mineral. Geochem. 19, 347–398.
- **Balci S, Gökçay E (2009).** Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs. Turk. J. Chem. 33, 843–856.
- **Diaz E, Munoz E, Vega A, Ordonez S (2008).** Enhancement of the $CO_2$ retention capacity of X zeolites by Na and Cs-treatments. Chemosphere 70, 1375–1382.
- **İşçi S, Ünlü C.H, Atici O, Güngör N (2006).** Rheology and structure of aqueous bentonite polyvinyl alcohol dispersions. Bull. Mat. Sci. — Ind. Acad. Sci. 29, 454–456.
- **González-Rodríguez B, Trujillano R, Rives V, Vicente M.A, Gil A, Korili S.A (2015).** Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. Appl. Clay Sci. 118, 124–130.
- **Groen J.C, Peffer L.A.A, Moulijn J.A, Pérez-Ramírez J (2004).** On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. Microporous Mesoporous Mater. 69, 29–34.
- **Hubicki Z, Zieba E, Wojcik G, Ryczkowski J (2009).** FTIR/PAS and SEM EDX studies on aluminosilicates modified by Cs(I) Th(IV) and U(VI). Acta Phys. Pol. A 116, 312–314.
- **Katcho N.A, Urones-Garrote E, Ávila-Brande D, Gómez-Herrero A, Urbonaite S, Csillag S, Lomba E, Agulló-Rueda F, Landa-Cánovas A.R, Otero-Díaz L.C (2007).** Carbon hollow nanospheres from chlorination of ferrocene. Chem. Mater. 19, 2304–2307.
- **Shkatulov A, Ryu J, Kato Y, Aristov Y (2012).** Composite material "Mg $(OH)_2$/vermiculite": a promising new candidate for storage of middle temperature heat. Energy 44, 1028–1034.
- **Sing K.S.W, Everett D.H, Haul R.A.W, Moscou L, Pierotti R.A, Rouquérol J,Siemieniewska T (1985)**. Reporting physisorption data for gas–solid systems with

special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. 57, 603–619.

- **Shen J.M, Xu L, Liu Y.G, Lu C.L, Hou W. H, Zhu J.J (2008)**. Wet chemistry self seeded surface-deposition process toward amorphous carbon nanotubes and their electrochemical application. Chem. Mater. 20, 3034–3041.
- **Suzuki T, Okuhara T (2001).** Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. Microporous Mesoporous Mater. 43, 83–89.
- **Vlasova M, Dominguez-Platiño G, Kakazey N, Dominguez-Platiño M, Juarez-Romero D, Enríquez Méndez Y (2003)**. Structural phase transformations in bentonite after acid treatment. Sci. Sinter. 35, 155–166.
- **Yariv S, Borisover M, Lapides I (2011).** Few introducing comments on the thermal analysis of organoclays. J. Therm. Anal. Calorim. 105, 897–906.

# Adsorption des colorants réactifs sur la B- $Mg(OH)_2$

## 1. Introduction

Dans cette partie qui suit nous nous sommes proposés d'utiliser la bentonite intercalée par $Mg(OH)_2$ pour analyser son comportement vis à vis des colorants réactifs en solution en fonction des différents paramètres : le temps d'agitation, masse d'adsorbant, pH du colorant, force ionique, et température, dans le but d'évaluer sa capacité d'adsorption respective et de définir les conditions optimales pour une adsorption maximale.

## 2. Détermination des conditions optimales de l'adsorption des colorants sur la bentonite- $Mg(OH)_2$.

### 2.1. L'étude de la cinétique d'adsorption

L'étude de l'influence du temps d'agitation a été menée de manière à déterminer les quantités de colorant fixées, depuis sa mise en contact jusqu' à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Ainsi, une solution de colorant est mise en contact avec une densité de 2 g. $L^{-1}$ de B-$Mg(OH)_2$, le pH de la suspension est ensuite ajusté à la valeur 6,5 et une température de 298K ± 1K. L'étude est réalisée en variant le temps de contact dans l'intervalle 5–300 min.

Comme illustrent les figures II.3.1a et 1b qui représentent l'évolution de la quantité adsorbée et le pourcentage d'élimination de colorants PB et RB sur B- $Mg(OH)_2$ étudiés pour une concentration initiale de 20, 50, 100 et 120 mg. $L^{-1}$ respectivement en fonction du temps.

On remarque que les cinétiques d'adsorption des colorants sur la B- $Mg(OH)_2$ présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption du colorant sur la B- $Mg(OH)_2$ dés les premières minutes de contact colorant- argile et qui se terminent par un palier.

Les sites vacants actifs de la surface de B- Mg $(OH)_2$ étaient nombreux et disponibles aux premiers stades de la réaction et, au fur et à mesure du temps de contact, le nombre de sites vacants diminuait, ralentissant ainsi le processus d'adsorption. De même, l'augmentation de la concentration initiale en colorant a conduit à des taux de charge plus élevés de la molécule

adsorbée, ce qui a été attribué à la force motrice accrue du gradient de concentration aux pores actifs vacants de B- Mg (OH) $_2$. Le temps d'équilibre de l'adsorption de PB pour l'adsorbant était de 180 minutes pour toutes les concentrations de colorant étudiées (figure II.3.1a**)**. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre pour RB à 20 mg. $L^{-1}$ de concentration initiale était de 30 min et il était de 120 min pour 50, 100 et 120 mg. $L^{-1}$ (figure II.3.1b).

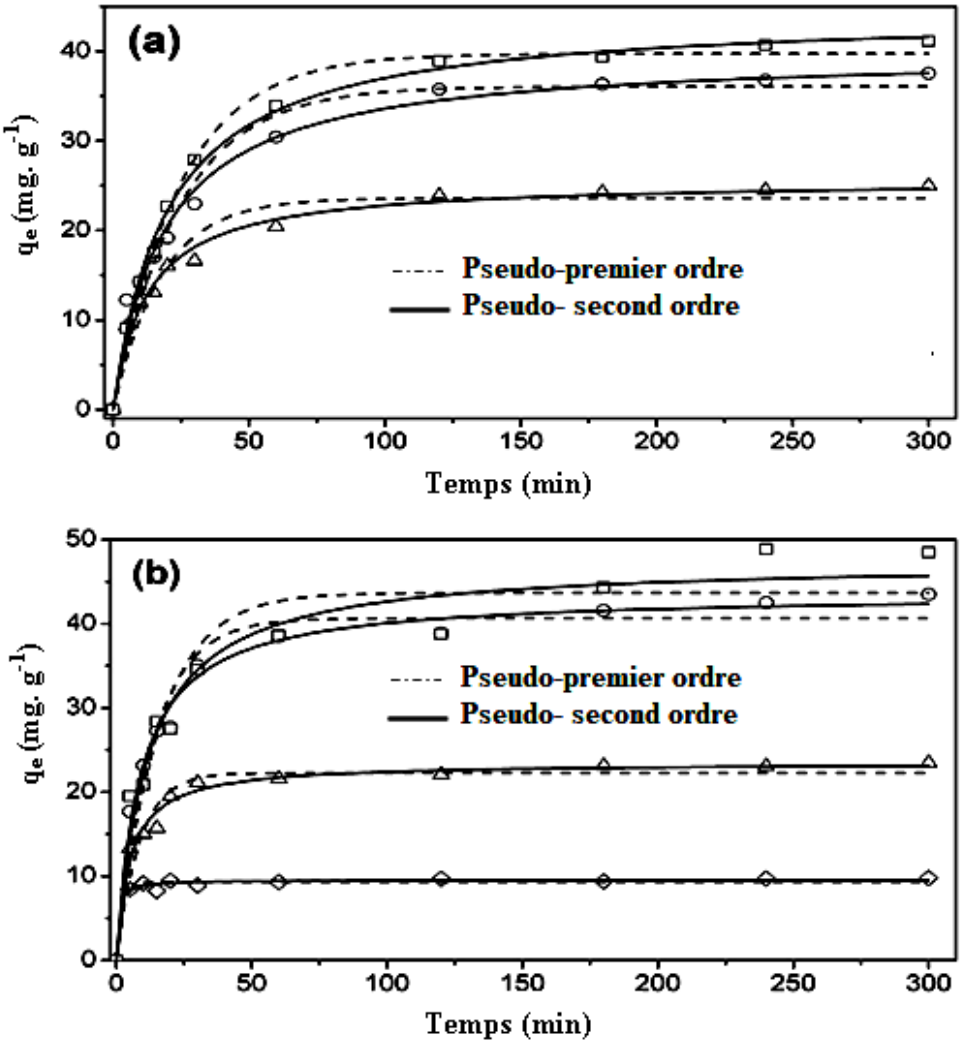



**Figure II.3.1:** Cinétique d'adsorption: effet du temps de contact et de la concentration de (a) PB et (b) RB sur leur élimination par le composé B- Mg $(OH)_2$. Conditions: concentration en colorant (◇) 20, (Δ) 50, (o) 100 et (□) 120 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5; T = 298 ± 1 K. Les lignes continues et en pointillés correspondent aux ajustements des données expérimentales.

Afin d'étudier le mécanisme d'adsorption, la forme non linéaire des équations de vitesse cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergren, 1898) et de pseudo-seconde ordre (Ho et McKay, 2000) est donnée sous forme d'Equation. (2) et (3), respectivement:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \qquad (\text{II.3.1})$$

$$q_t = \frac{K_2 q_e^2}{1 + K_2 q_e t} t \qquad (II.3.2)$$

**Où :**

$q_e$ : la quantité de colorant fixée à l'équilibre par l'adsorbant (mg. $g^{-1}$) ;

$q_t$ : la quantité de colorant fixée par l'adsorbant à l'instant t (mg. $g^{-1}$) ;

$k_1$ : la constante de vitesse de pseudo- premier ordre ($min^{-1}$) ;

$k_2$ : la constante de vitesse de pseudo- second ordre ($min^{-1}$).

Les constantes de vitesse $k_1$, $k_2$ et $q_{e\ (cal)}$ obtenues à partir de tracés d'équations (II.3.1) et (II.3.2) et qe $_{(exp)}$ (**Figure II.3.1)**, ainsi que les coefficients de corrélation $R^2$, sont rassemblés dans le tableau II.3.1**.** Les valeurs $R^2$ pour l'équation du pseudo-second ordre pour PB et RB étaient plus élevées que ceux de l'équation du pseudo-premier ordre. Les valeurs de $q_{e\ (exp)}$ (24,57– 40,40 mg. $g^{-1}$ pour le PB; 9,65– 47,21 mg. $g^{-1}$ pour le RB) étaient en accord étroit avec $q_{e\ (cal)}$ (25,85– 44,36 mg. $g^{-1}$ pour le PB; 9,54– 47,47 mg. $g^{-1}$ pour RB) pour le modèle de pseudo-second ordre. Ce comportement a été expliqué en considérant que les molécules d'adsorbat peuvent occuper deux sites d'adsorption sur la surface solide au lieu d'un seul, montrant un double comportement intéressant (Lueck et al, 1992; Zaker et al, 2013).

**Tableau II.3.1 :** Constantes cinétiques pour les modèles de pseudo-premier et pseudo-second ordre pour l'adsorption de PB et de RB sur un composite B-Mg $(OH)_2$.

| Colorants | | pseudo-premier ordre | | | pseudo-second ordre | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Concentration | qe(exp) | $K_1$ | qe(cal) | $R^2$ | $K_2$ | qe(cal) | $R^2$ |
| mg.$L^{-1}$ | mg.$g^{-1}$ | $min^{-1}$ | mg. $g^{-1}$ | | $min^{-1}$ | mg. $g^{-1}$ | |
| **PB** | | | | | | | |
| 50 | 24,57 | 5,7 $10^{-2}$ | 23,59 | 0,943 | 3,1 $10^{-3}$ | 25,85 | 0,984 |
| 100 | 39,63 | 40 $10^{-2}$ | 36,05 | 0,962 | 1,3 $10^{-3}$ | 39,93 | 0,984 |
| 120 | 40,40 | 40 $10^{-2}$ | 39,73 | 0,992 | 1,1 $10^{-3}$ | 44,36 | 0,996 |
| **RB** | | | | | | | |
| 20 | 9,65 | 0,466 | 9,32 | 0,973 | 0,1396 | 9,54 | 0,982 |
| 50 | 23,21 | 0,116 | 22,27 | 0,946 | 8,7 $10^{-3}$ | 23,57 | 0,980 |
| 100 | 42,52 | 0,075 | 40,65 | 0,960 | 2,6 $10^{-3}$ | 43,58 | 0,989 |
| 120 | 47,21 | 0,063 | 43,66 | 0,909 | 1,8 $10^{-3}$ | 47,47 | 0,958 |

Dans le tableau II.3.1**,** il est intéressant de noter que les constantes de vitesse $k_2$ diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales de colorant et suivent la tendance: RB et PB. Par conséquent, le composite B- Mg $(OH)_2$ présente une capacité d'adsorption plus élevée et

une cinétique plus rapide vers le RB, par rapport au PB. Cela implique une réaction plus forte entre RB et certains sites actifs de même activité qu'avec d'autres sites situés à la surface de B- Mg (OH) $_2$.

Lors des expériences d'adsorption en fonction du pH, en fonction de la force ionique et l'effet de la température, les temps de contact colorant-composite ont été fixés à trois heures.

## 2.2. Influence de la masse d'argile dans les solutions de colorants

La figure II.3.2 montre les spectres d'absorption UV-visible de RB en fonction de la concentration de B- Mg (OH) $_2$ en tant qu'exemple représentatif des réactions d'adsorption d'un colorant sur les matériaux de bentonite. Pour chaque expérience d'adsorption, la solution correspondante ne contient qu'un seul colorant et non un mélange de colorants. Pour l'absorption de la lumière UV / visible, RB présente lui-même deux bandes d'absorption caractéristiques: l'une se trouve dans la région UV à 310 nm qui caractérise la structure anthraquinone (les composants chromophores de la molécule de colorant) et l'autre dans la région visible à 592 nm qui correspond à la couleur bleue. Les résultats présentés sur la figure II.3.2 présentent une diminution de l'absorbance à ces deux longueurs d'onde caractéristiques pendant l'expérience d'adsorption. L'adsorption du colorant est fortement influencée par la quantité d'adsorbant.

L'adsorption de RB sur B-Mg (OH) $_2$ a été étudiée en modifiant la quantité d'adsorbant de 1 à 5 g. $L^{-1}$ à une vitesse d'agitation constante pendant 3 h en utilisant une concentration de colorant de 100 mg. $L^{-1}$. On a observé à partir de la figure II.3.2 qu'avec une concentration croissante de B-Mg (OH) $_2$, l'adsorption de RB était augmentée jusqu'à une quantité optimale d'adsorbant: 70% maximum de RB étaient adsorbés à une concentration de 3 g. $L^{-1}$ d'adsorbant. Une concentration accrue en adsorbant implique une plus grande surface de l'adsorbant B- $Mg(OH)_2$ et, par conséquent, une plus grande disponibilité des sites de liaison sur la surface. Une augmentation supplémentaire de la quantité d'adsorbant n'améliore pas d'avantage l'adsorption qui reste constante (régime plateau). Cela pourrait être attribué au chevauchement ou à l'agrégation des sites d'adsorption, entraînant une diminution de la surface totale d'adsorbant disponible pour RB et une augmentation de la longueur du trajet (Pradeep Kumar et al, 2014).

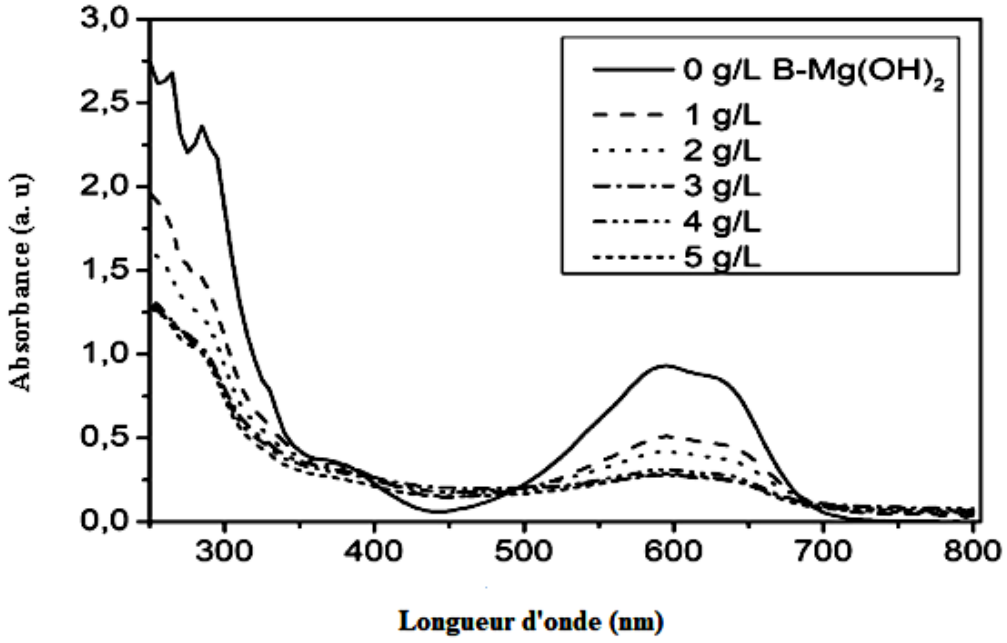



**Figure II.3.2:** Influence de la dose d'argile sur adsorption de RB sur B-Mg(OH) $_2$.conditions : concentration du colorant 100 mg. $L^{-1}$ ; pH= 6,5 ; Température =298K ±1k;
Temps de contact= 3 h.

## 2.3. Influence du pH sur l'adsorption de colorants réactifs

L'interaction entre le colorant et l'adsorbant dépend de leurs structures. Les colorants sont des composés organiques complexes avec différents groupes fonctionnels et liaisons insaturées. Ils présentent donc différents niveaux d'ionisation à différentes valeurs de pH. Des études à blanc pour les colorants PB et RB ont été effectuées dans une plage de pH de 2 à 12. Les solutions de colorant ont été conservées pendant 1 heure après l'ajustement du pH, puis l'absorbance des solutions a été mesurée. Les résultats ont montré que modifier le pH ou augmenter la température de 5 à 40 °C n'entraînait aucune modification significative du spectre d'absorbance des deux colorants.

Les valeurs de pKa des colorants ont été calculées en traçant l'intensité du tampon de colorants par rapport au pH à l'équilibre (figure non présentée ici), donnant une constante de dissociation de 5,5 pour PB (pKa = 5,5) et 6,3 pour RB (pKa = 6,3). Compte tenu de la valeur du pKa, les composés neutres (PB et RB) ont été transformés en formes anioniques avec charge négative $[PB]^-$ et $[RB]^-$ à pH > $pK_a$ ou charge positive $[PB]^+$ et $[RB]^+$ à pH < $pK_a$. .

Plusieurs groupes fonctionnels polaires situés sur des colorants peuvent interagir avec B- Mg (OH) $_2$ (–S – O; –C – O; –Cl; –NH; $NH_2$).

La capacité d'adsorption en fonction du pH initial a été étudiée à une concentration fixe, à savoir 100 mg. $L^{-1}$, sur une plage de pH de 2 à 11. Comme le montre la figure II.3.3**,** la capacité d'adsorption du matériau composite était supérieure dans des conditions acides. Puis a maintenu une quantité d'adsorption relativement élevée dans la gamme de pH = 4-8 avant de tomber à des valeurs plus basses à pH = 8-10. Des quantités maximales adsorbées de 43,92 mg.$g^{-1}$ et 49,23 mg. $g^{-1}$ ont été obtenues à pH = 2 et des quantités minimales adsorbées de 36,41 mg. g-$^{1}$ et 40,18 mg. g-$^{1}$ ont été obtenues à pH= 11 pour le PB et le RB, respectivement. On a constaté que la surface de B- Mg (OH) $_2$ était chargée négativement à toutes les valeurs de pH étudiées (2,0–11,0). Le fait que la capacité d'adsorption de PB et RB sur B– Mg (OH) 2 à pH = 2 était supérieure à celle des autres valeurs de pH, a été attribuée à l'attraction électrostatique entre le colorant cationique et l'adsorbant chargé négativement. A pH >$pK_a$, le changement de la forme colorante ionique de cationique en anionique pourrait retarder l'adsorption de colorant sur B- Mg (OH) $_2$, conduisant ainsi à la diminution observée de la capacité d'adsorption. Cependant, les données expérimentales ont mis en évidence une forte interaction entre la surface de l'argile et le colorant (voir figure II.3.13**)**, suggérant ainsi que l'effet des interactions de van der Waals et de $\pi - \pi$ ne peut être négligé. .

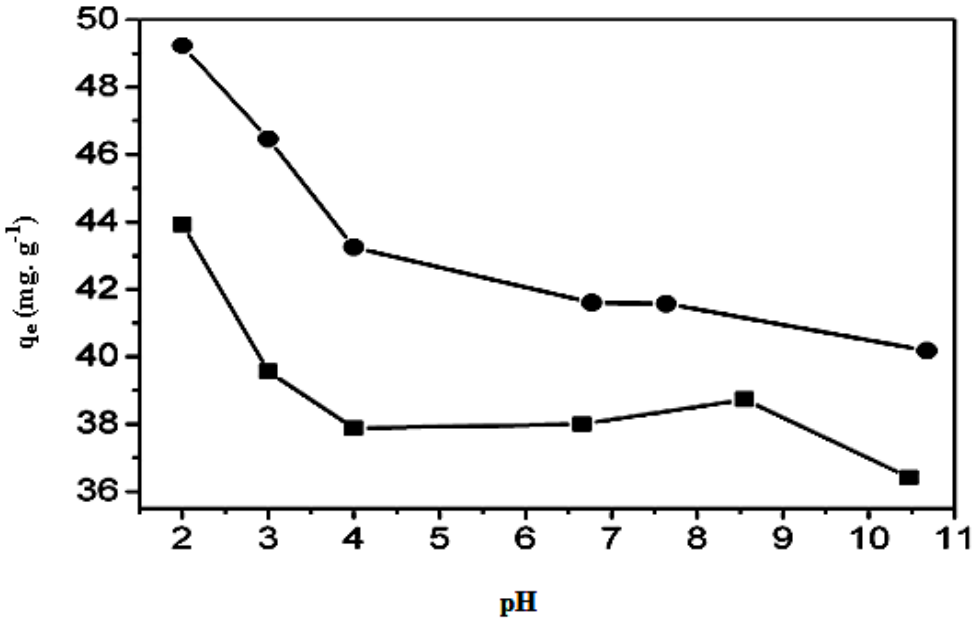



**Figure II.3.3 :** Effet du pH sur l'élimination des PB (■) et des RB (●) par B- Mg (OH) $_2$. Conditions: concentration de colorant 100 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h.

## 2.4. Effet des électrolytes sur l'efficacité d'adsorption

Lors de la teinture de tissus avec des colorants réactifs ou acides, de grandes quantités de sels sont généralement utilisées. $Cl^-$ et $SO4^{2-}$ sont des anions coexistants communs avec des colorants dans les eaux usées (Han et al, 2007). Théoriquement, lorsque les forces électrostatiques entre la surface d'adsorbant et les ions adsorbés sont attractives, comme c'est le cas dans ce système, une augmentation de la force ionique diminuera la capacité d'adsorption. Inversement, lorsque l'attraction électrostatique est répulsive, une augmentation de la force ionique augmentera l'adsorption (Newcombe et Drikas, 1997; Alberghina et al., 2000; German-Heins et Flury, 2000).

Dans le but d'étudier l'effet de la force ionique sur la quantité adsorbée des PB et RB par B-$Mg(OH)_2$ , nous avons représenté sur la figure II.3.4, la variation de la quantité adsorbée en fonction des concentrations croissantes en $Na_2SO_4$ et en NaCl .

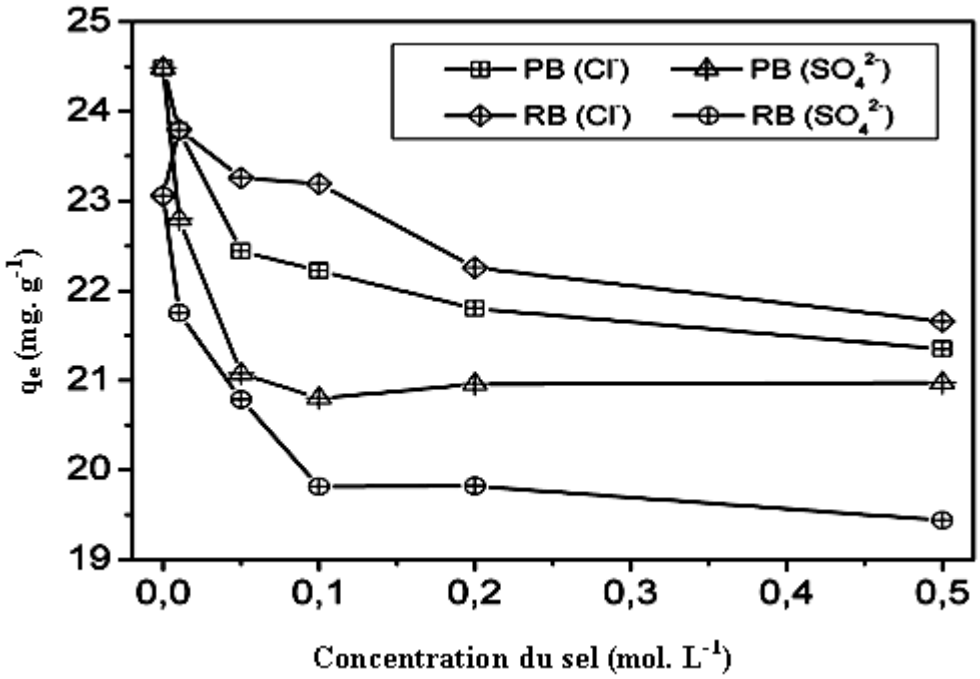



**Figure II.3.4 :** Effet de la concentration d'électrolyte sur l'adsorption de PB et de RB par le composite B- Mg (OH) $_2$. Conditions: concentration de colorant 50 mg.$L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5;T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h.

Les courbes montrent que, l'ajout de sel, diminuent nettement la quantité adsorbée des deux colorants. Cet effet a été prononcé même pour de faibles concentrations de $Na_2SO_4$ dans la solution de colorant, car $SO_4^{2-}$ est plus négatif que $Cl^-$. Ce comportement peut être

expliqué par une interaction entre la surface et les solutés ajoutés, ce qui peut bloquer certains des sites d'adsorption actifs pour les molécules de colorant. Les ions $Cl^-$ ou $SO_4^{2-}$ peuvent interférer avec l'attraction électrostatique entre les groupes $SO_3$ sur les colorants et la charge positive sur B- Mg (OH) $_2$.

## 2.5. Influence de la température

Effet de la température sur l'adsorption de PB et de RB par le composite B- Mg (OH) $_2$ a été étudié à 278, 298 et 313 K, en utilisant la concentration de colorant comprise entre 20 et 120 mg .$L^{-1}$. La capacité d'adsorption de B- Mg(OH) $_2$ a augmenté avec l'augmentation de la température (**Figure II.3.5**), en raison du plus grand nombre de molécules permettant d'acquérir suffisamment d'énergie pour pouvoir interagir avec des sites actifs à la surface (Dogan et Alkan, 2003).

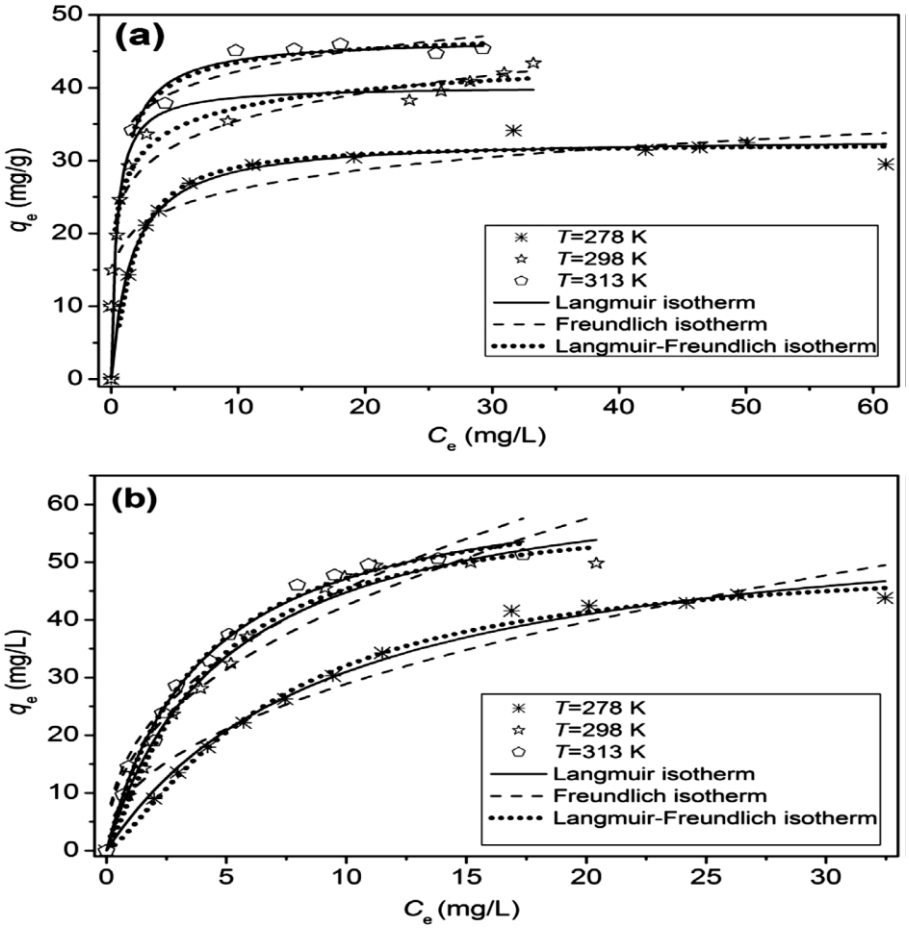



**Figure II.3.5:** Isothermes d'adsorption pour (a) PB et (b) RB par B- Mg (OH) $_2$ à différentes températures (concentration de colorant variable 5–150 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$;
pH= 6,5; contact temps: 3 h). Les lignes continues, en pointillés et en pointillés correspondent aux ajustements des données expérimentales.

Les valeurs de ΔH° sont obtenues à partir des pentes des graphes ln $k_d$= f (1/T) et des valeurs de ΔS° à partir des ordonnées à l'origine (**Figure II.3.6**) de l'équation II.2.5. Les valeurs de ΔG° sont déduites ensuite de la relation $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$.

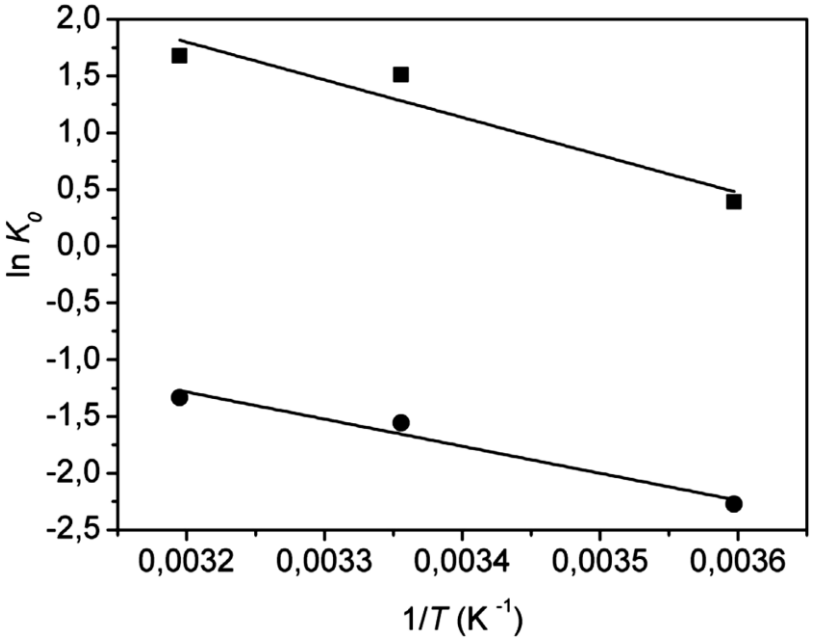



**Figure II.3.6 :** Courbes de ln $K_0$ fonction 1 / T pour PB (■) et RB (●). Les lignes continues représentent les ajustements des données expérimentales. Conditions: concentration de colorant 100 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5; temps de contact: 3 h.

Le Tableau II.3.2 renferme les grandeurs thermodynamiques de l'adsorption sur B- $Mg(OH)_2$. L'évaluation des paramètres thermodynamiques montre des valeurs positives pour l'enthalpie d'adsorption ΔH°, ce qui confirme la nature endothermique du processus d'adsorption et qu'une augmentation de la température activait les sites d'adsorption. D'autre part, Les valeurs positives trouvées pour l'entropie d'adsorption ΔS° montrent que l'adsorption des deux colorants sur B- $Mg(OH)_2$ est accompagnée par un désordre du milieu et que la réaction est irréversible. Des résultats similaires ont également été observés pour l'adsorption de RB sur du charbon actif (Al-Degs et al, 2008). La valeur de ΔG° pour l'adsorption sur B- Mg $(OH)_2$ est positive (RB) ou plus proche de zéro (PB), ce qui indique la non-spontanéité du processus d'adsorption et peut être réversible. Les faibles valeurs de ΔG° sont propices à l'étude des possibilités de régénération de B- Mg $(OH)_2$ pour des recherches ultérieures. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est un principal critère qui permet de différencier la physisorption de la chimisorption. En règle générale, l'énergie d'adsorption pour la physisorption est d'inferieur de 84 KJ. $mol^{-1}$ ; cependant celle de la chimisorption est comprise dans une

gamme de 84 à 420 kJ.mol$^{-1}$ (Atkins and De Paula, 2014; Liu and Liu, 2008). Sur cette base, l'adsorption de deux colorants sur la bentonite- $Mg(OH)_2$ semble être un processus d'adsorption physique.

**Tableau II.3.2 :** Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption de PB et RB sur la B- $Mg(OH)_2$

| T (K) | PB | | | RB | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | ΔG° (Kj. mol$^{-1}$) | ΔH° (Kj. mol$^{-1}$) | ΔS° J.mol$^{-1}$. K$^{-1}$ | ΔG° (Kj. mol$^{-1}$) | ΔH° (Kj. mol$^{-1}$) | ΔS° J. mol$^{-1}$.K$^{-1}$ |
| 278 | −0.90 | | | 5.25 | | |
| 298 | −3.74 | 27.00 | 101.28 | 3.85 | 19.46 | 51.55 |
| 313 | −4.37 | | | 3.47 | | |

## 2.6. Isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est le fruit de mesures expérimentales. C'est une courbe reliant l'activité de l'adsorbat contenu dans une atmosphère donnée et connue à la quantité d'adsorbat adsorbée sur un solide en équilibre avec cette atmosphère. L'adsorption de colorants sur la B-$Na^+$ est négligeable (environ 5% PB et 12% pour RB, représentée sur la figure II.3.7) alors que son comportement sur B-$Mg(OH)_2$ sera évalué quantitativement.

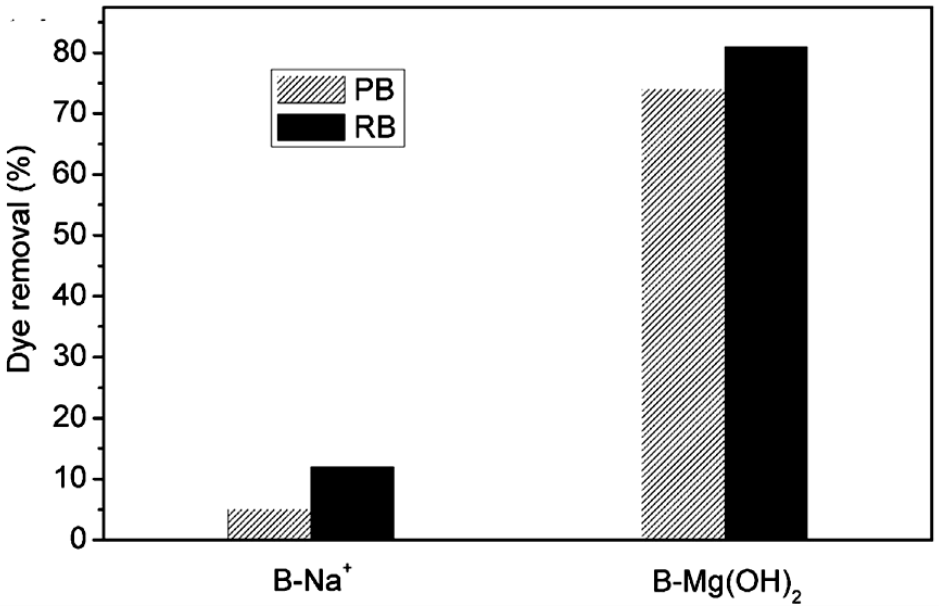



**Figure II.3.7 :** Adsorption de colorants sur B- Na+ et B- $Mg(OH)_2$. Conditions: concentration du colorant 100 mg. L$^{-1}$; ms = 2 g. L$^{-1}$; pH= 6.5; T = 298 ± 1 K; temps de contact : 3 h.

Le charbon actif a été utilisé comme référence pour évaluer la capacité d'adsorption de la bentonite modifiée en PB et RB. Les données expérimentales d'adsorption ont été obtenues à pH=6,5 avec la concentration de PB et de RB allant de 10 à 150 mg. $L^{-1}$ et d'adsorbant de 2 g. $L^{-1}$. Une comparaison des capacités d'adsorption de B- $Mg(OH)_2$ et de charbon actif est donnée sur la figure II.3.8. Les données montrent que B- $Mg(OH)_2$ présente une meilleure capacité d'adsorption que le charbon actif, pour les deux colorants, PB et RB. Les études utilisant les isothermes de Langmuir ont donné des résultats insatisfaisants pour le charbon actif. Les profils d'isothermes d'adsorption de colorants PB et RB ont été décrits par model Freundlich au moyen de l'équation I.2.7. Sur la base de ces isothermes, les coefficients de Freundlich pour l'adsorption du colorant ont été calculés, comme indiqué dans le tableau II.3.3.

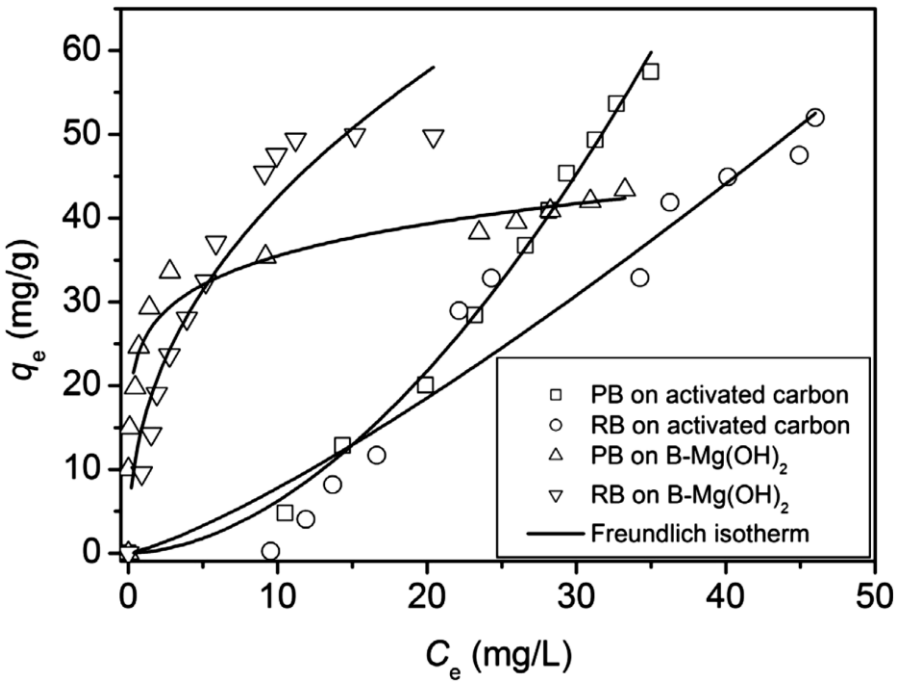



**Figure II.3.8:** Comparaison des capacités d'adsorption de B – Mg (OH) 2 avec du charbon actif pour PB et RB (conditions: concentration de colorant de 10 à 150 mg. $L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5; T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h).

**Tableau II.3.3:** Comparaison des coefficients de Freundlich pour l'adsorption de colorant sur du charbon actif et du B- Mg (OH) $_2$.

| Adsorbant | Colorant | $K_f$ (mg/g)$^{1-1/n}$ | n | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Charbon active | PB | 0.09 | 1.80 | 0.993 |
| Charbon active | RB | 0.43 | 1.25 | 0.910 |
| B- $Mg(OH)_2$ | PB | 25.28 | 0.14 | 0.941 |
| B- $Mg(OH)_2$ | RB | 15.57 | 0.43 | 0.907 |

Le modèle de Freundlich n'a fourni aucune information sur la capacité d'adsorption à la saturation, de même que le modèle de Langmuir, en supposant que la surface de l'adsorbant est non uniforme, à savoir une adsorption hétérogène. Le modèle d'adsorption de Freundlich est celui qui correspond le mieux aux études menées avec du charbon actif, donnant des valeurs de $R^2$ égales à 0,993 et 0,940 pour les colorants PB et RB, respectivement. Les coefficients n et $k_f$ (**Tableau II.3.3**) ont montré que le B- Mg (OH) $_2$ était un adsorbant plus efficace que le charbon actif pour éliminer les colorants en solution aqueuse. Les courbes expérimentales d'adsorption de PB et RB (**Figure II.3.5**) ont été appliquées aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Langmuir – Freundlich (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916; Jeppu et Clement, 2012).

. Les paramètres d'isotherme obtenus de Langmuir, Freundlich et Langmuir– Freundlich ont été rassemblés dans le tableau II.3.6.

**Tableau II.3.4 :** Paramètres des isothermes d'adsorption de PB et RB sur la B-$Mg(OH)_2$

| Isothermes | Paramètres | PB | | | RB | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 278K | 298K | 313K | 278K | 298K | 313K |
| Langmuir | $q_{Lmax}$ (mg. g$^{-1}$) | 33.12 | 40.22 | 46.78 | 60.28 | 66.90 | 65.81 |
| | $b_L$ (L. mg$^{-1}$) | 0.625 | 2.455 | 1.476 | 0.105 | 0.201 | 0.251 |
| | $R^2$ | 0.900 | 0.904 | 0.899 | 0.989 | 0.984 | 0.990 |
| Freundlich | $k_f$ (mg. g$^{-1}$)$^{1-1/n}$ | 18.71 | 25.28 | 33.61 | 10.09 | 15.57 | 17.02 |
| | 1/n | 0.14 | 0.14 | 0.09 | 0.45 | 0.43 | 0.42 |
| | $R^2$ | 0.755 | 0.941 | 0.816 | 0.928 | 0.907 | 0.939 |
| Langmuir- Freundlich | $q_{Smax}$ (mg. g$^{-1}$) | 32.32 | 49.06 | 48.24 | 51.24 | 59.25 | 63.45 |
| | $b_L$ (L.mg$^{-1}$) | 0.53 | 1.159 | 1.550 | 0.079 | 0.190 | 0.252 |
| | β | 1.22 | 0.43 | 0.77 | 1.32 | 1.23 | 1.06 |
| | $R^2$ | 0.950 | 0.966 | 0.885 | 0.992 | 0.981 | 0.985 |

Les valeurs $R^2$ pour les isothermes de Langmuir ont été significativement plus élevées que celles des isothermes de Freundlich. Le fait que les isothermes de Langmuir correspondent très bien aux données expérimentales peut être dû à une distribution homogène de sites actifs sur la surface de B- Mg $(OH)_2$, car l'équation de Langmuir suppose que la surface est homogène (Dogan et al, 2000). Des valeurs de $R^2$ plus élevées pour les isothermes de Langmuir– Freundlich suggèrent que ce modèle est applicable pour représenter l'adsorption à l'équilibre de colorants par B- Mg $(OH)_2$. Un bon accord a été trouvé entre les valeurs correspondantes de $q_{Smax}$ et $q_{Lmax}$. L'analyse des deux paramètres $q_{max}$ et b, qui représentent des mesures de la capacité d'adsorption, montre qu'une augmentation significative de la capacité de la monocouche de Langmuir avec une augmentation de la température a été observée. Ce phénomène suggère que l'adsorption de colorants réactifs sur B- Mg $(OH)_2$ est un processus endothermique. De plus, la tendance croissante de l'adsorption en fonction de la température est principalement due à la force des forces d'adsorption entre les sites actifs de B- Mg $(OH)_2$ et des espèces adsorbées, et également aux forces d'affaiblissement des molécules adjacentes de la phase adsorbée. PB possède trois groupes sulfoniques mais RB n'en a que deux. Plus d'ions sulfonates signifie plus de sites négatifs pour l'adsorption, donc l'adsorption des colorants moins chargés (PB) par le composite B- Mg $(OH)_2$ est inférieure à celle de RB. La différence est probablement aussi due à la structure chimique des colorants.
Il est connu que les molécules de PB (840.09 g. $mol^{-1}$) sont beaucoup plus volumineuses que de RB (640.52 g. $mol^{-1}$), ce qui empêchera les molécules d'entrer dans les pores plus petits des adsorbants, ce qui réduira l'adsorption.

Les capacités d'adsorption des adsorbants pour l'élimination de PB et de RB ont été comparées à celles d'autres adsorbants rapportées dans la littérature, et les valeurs correspondantes ont été rassemblées dans le tableau II.3.5, sous forme de capacités d'adsorption monocouche. Les données ont été extraites des isothermes de Langmuir calculées à partir de toute la plage de concentrations étudiée.

Le modèle de Langmuir fournit des informations sur les capacités d'absorption et est capable de refléter le comportement de processus d'équilibre habituel. Les données expérimentales de la présente enquête se sont révélées comparables aux valeurs rapportées. Il convient de noter que les capacités d'adsorption des adsorbants présentés ici varient considérablement. Ils dépendent des caractéristiques de chaque adsorbant, de l'ampleur de la modification chimique et de la concentration des colorants utilisés.

**Tableau II.3.5 :** Résultats d'adsorption de colorants PB et RB de la littérature appliquant divers adsorbants à T = 298 K. Les valeurs de $q_{max}$ ont été prises à partir des isothermes de Langmuir.

| Adsorbants | $q_{max}$ ($mg.g^{-1}$) | Références |
|---|---|---|
| **Réactive blue 19 (RB)** | | |
| Nano-MgO | 166.7 | Moussavi and Mahmoudi (2009) |
| KSF-montmorillonite | 38.99 | Silva et al. (2012) |
| Nano-MgO | 250 | Nga et al. (2013) |
| Alumina/carbon-nanotube hybrid | 3.67 | Malakootian et al. (2015) |
| Coconut shell based activated carbon | 2.78 | Umar et al. (2015) |
| PPy@Fe3O4 MNPs | 112.36 | Shanehsaz et al. (2015) |
| Activated carbon | 414.83 | Fadhil Alkaim et al. (2013) |
| Mg(OH)2-bentonite | 66.90 | Dans ce travail (isotherme de Langmuir) |
| **Réactive Blue 2 (PB)** | | |
| Chitosane | 2.498 | Groen et al. (2004) |
| Activated carbon | 164.7 | Al-Degs et al. (2008) |
| Aluminium hydroxide sludge | 14.92 | Uçar et al. (2011) |
| Na-bentonite | 31.58 | Ayari et al. (2014) |
| Mg(OH)2-bentonite | 40.22 | Dans ce travail ( isotherme de Langmuir ) |

## 3. Recyclage de l'adsorbant B-Mg (OH) $_2$

La régénération de l'adsorbant est d'une importance cruciale pour les applications pratiques. Contrairement à de nombreux résultats rapportés dans la littérature, des expériences de désorption de colorants de l'adsorbant B- Mg (OH) $_2$ ont été réalisées en utilisant uniquement de l'eau distillée comme solvant pour empêcher la destruction de l'adsorbant et simuler des situations réelles de processus de dépollution respectueux de l'environnement. Des cycles répétés d'adsorption / désorption ont été effectués pour examiner la possibilité de recycler du B-Mg (OH) $_2$ et pour analyser l'efficacité de récupération des colorants. Chaque cycle consistait à charger l'adsorbant avec une solution aqueuse de colorant « ($C_0$ = 100 mg. $L^{-1}$) suivi de l'élution des colorants liés avec $H_2O$ à pH = 6,5. Les résultats sont illustrés à la figure II.3.9a pour RB et à la figure II.3.9b pour PB.

Au cours des cycles d'adsorption / désorption, le pourcentage d'élimination a légèrement diminué et montre l'efficacité de la régénération de B- Mg (OH) $_2$ après quatre cycles d'adsorption-désorption pour RB et après trois cycles d'adsorption-désorption pour PB.
L'efficacité de la régénération R peut être calculée en utilisant l'équation II.3.6:

$$R\% = \frac{q_{e,i}}{q_e} \times 100 \qquad \text{II. 3.6}$$

Où

$q_{e,i}$ : la capacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré ($mg.g^{-1}$)

$q_e$ : la capacité d'adsorption de l'adsorbant régénéré initiale de l'adsorbant

Le rendement de régénération (R) de B- Mg (OH) $_2$ a atteint 92,5% pour le RB et 84,0% pour le PB après le premier cycle, et l'efficacité de la régénération a été réduite après quatre cycles à 71,19% pour le RB et jusqu'à 48,4% pour le PB, indiquant que le B -Mg (OH) $_2$ pourrait être efficacement récupéré et réutilisé, ce qui n'est pas le cas pour le charbon actif.

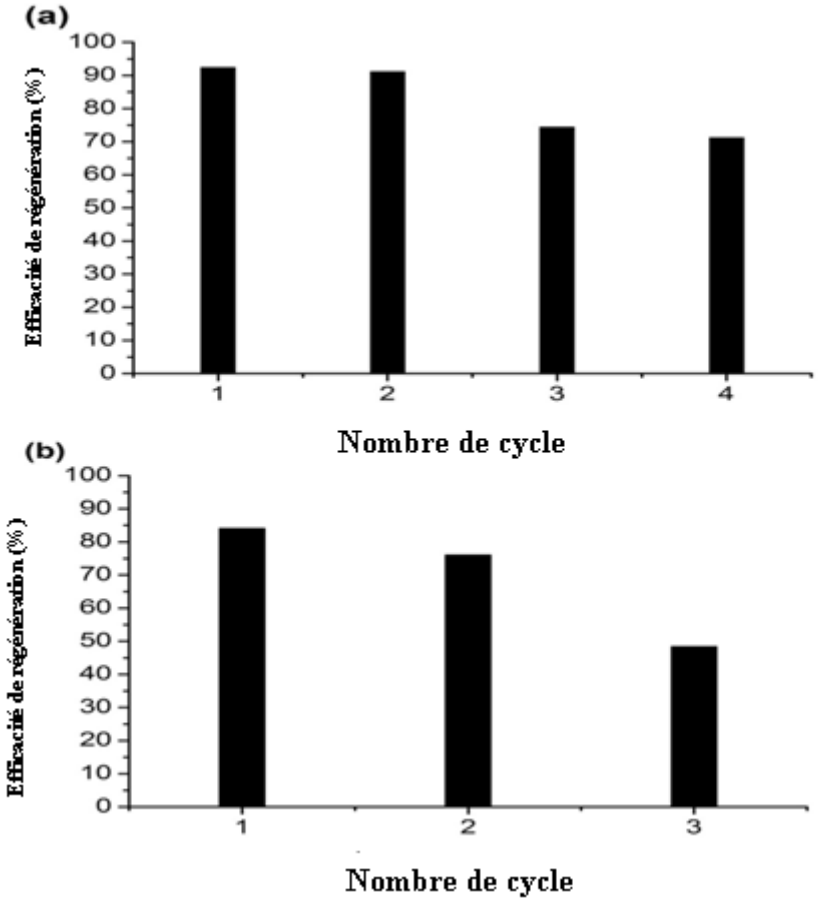



**Figure II.2. 9.** Résultats de cycles répétés d'adsorption / désorption de ( a) RB et (b) PB sur B-Mg(OH) 2 (conditions: concentration de colorant 100 $mg.L^{-1}$; ms = 2 g. $L^{-1}$; pH = 6,5; T = 298 ± 1 K; temps de contact: 3 h).

# Références


- **Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M., Fisichella, S., 2000.** Dimerization of cibacron blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature. Dyes Pigments 46, 129–137.
- **Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi,M.I., El-Sheikh, A.H.,Walker, G.M., 2008.** Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dyes Pigments 77, 16–23.
- **Atkins, P., De Paula, J., 2014.** Atkins' Physical Chemistry. 10th ed. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, pp. 939–940.
- **Ayari, F., Berez, M., Ayadi, T., 2014.** Biosorption of an anionic textile dye from aqueous solution by natural non-absorbent as solution to reduce toxic dye pollutant from waste water. Modelling and kinetic study. Int. J. Engin. Innov. Technol. 4, 215–224.
- **Dogan, M., Alkan, M., 2003.** Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite Chemosphere 50, 517–528.
- **Dogan, M., Alkan, M., Onganer, Y., 2000.** Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. Water Air Soil Pollut. 120, 229–248..
- **Fadhil Alkaim, A., Saad Abd Ali, Z., Talib Mouared, Y., 2013.** Study the adsorption of remazol brilliant blue dye from aqueous solutions using bioresource activated carbon, Iraqi Nat. J. Chem. 52, 369–381.
- **Freundlich, H.M.F., 1906**. Über die Adsorption in Lösungen. Z. Phys. Chem. 57 (A), 385–470.
- **German-Heins, J., Flury, M., 2000**. Sorption of brilliant blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. Geoderma 97, 87–101.
- **Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Moulijn, J.A., Pérez-Ramírez, J., 2004.** On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. Microporous Mesoporous Mater. 69, 29–34.
- **Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J., 2007.** Biosorption of methylene blue fromaqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. J. Hazard.Mater. 141, 156–162.

- **Ho, Y.S., McKay, G., 2000.** The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Res. 34, 735–742..
- **Jeppu, G.P., Clement, T.P., 2012.**Amodified Langmuir–Freundlich Isothermmodel for simulating pH-dependent adsorption effects. J. Contam. Hydrol. 129–130, 46–53.
- **Lagergren, S., 1898.** Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 1–39.
- **Langmuir, I., 1916.** The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 38, 2221–2295.
- **Liu, Y., Liu, Y.J., 2008.** Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Sep. Purif. Technol. 61, 229–242.
- **Lueck, H.B., Rice, B.L., McHale, J.L., 1992.** Aggregation of triphenylmethane dyes in aqueous solution: dimerization and trimerization of crystal violet and ethyl violet. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 48, 819–828.
- **Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Hosseini, A., Khanjani, N., 2015**. Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing azo reactive red 198 and blue 19 dyes from aqueous solutions. Process. Saf. Environ. Prot. 96, 125–137.
- **Moussavi, G., Mahmoudi,M., 2009.** Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. J. Hazard. Mater. 168, 806–812.
- **Newcombe, G., Drikas, M., 1997.** Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. Carbon 35, 1239–1250.
- **Nga, N.K., Hong, P.T.T., Lam, T.D., Huy, T.Q., 2013.** A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. J. Colloid Interface Sci. 398, 210–216.
- **Pradeep Kumar, B.M., Shivaprasad, K.H., Raveendra, R.S., Hari Krishna, R., Karikkat, S., Nagabhushana, B.M., 2014.** Preparation of MnO2 nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye. Int. J. Appl. Innov. Eng. Manage. (IJAIEM) 3, 102–106.
- **Shanehsaz, M., Seidi, S., Ghorbani, Y., Shoja, S.M.R., Rouhani, S., 2015**. Polypyrrole-coated magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent for RB19 synthetic textile dye: removal and kinetic study. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 149, 481–486.
- **Shen, J.-M., Xu, L., Liu, Y.-G., Lu, C.-L., Hou, W.-H., Zhu, J.-J., 2008**. Wet chemistry selfseeded surface-deposition process toward amorphous carbon nanotubes and their electrochemical application. Chem. Mater. 20, 3034–3041.

- **Silva, M.M.F., Oliveira, M.M., Avelino, M.C., Fonseca, M.G., Almeida, R.K.S., Silva Filho, E.C., 2012**. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. Chem. Eng. J. 203, 259–268.
- **Uçar, B., Güvenç, A., Mehmetoğlu, Ü., 2011.** Use of aluminium hydroxide sludge as adsorbents for the removal of reactive dyes: equilibrium. Thermodynamic, and Kinetic Studies, Hydrology: Current Res. 2, 2–8.
- **Umar, I.A., Giwa, A., Salisu, B., Sallahudeen, M., Mustapha, A., 2015.** Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. reactive blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. Int. Biodeterior. Biodegrad. 102, 265–273.
- **Zaker, Y., Hossain, M.A., Islam, T.S.A., 2013**. Adsorption kinetics of methylene blue onto clay fractionated from Bijoypur soil, Bangladesh. Res. J. Chem. Sci. 3, 65–72.

## Conclusion

Au terme de cette étude relative au traitement des colorants réactifs dans les eaux usées par une bentonite modifiée, il nous parait important de rappeler et de mettre en relief l'essentiel des résultats obtenus.

Elle concerne la caractérisation chimique et physico-chimique de la bentonite intercalée par hydroxyde de magnésium. L'étude du matériau argileux a été effectué par l'analyse de diffraction-X (DRX), l'infrarouge (IR), l'analyse de surface la thermo-différentielle et la mesure de la capacité d'échange cationique. Les résultats de l'analyse montrent qu'une CEC réduite de B-Mg $(OH)_2$ (0,358 mmol.$g^{-1}$), comparée à B-$Na^+$ (1,013 mmol.$g^{-1}$) et une surface BET de la B-Na+ et la B-Mg $(OH)_2$ de 110.4 et 61,9 ($m^2.g^{-1}$) respectivement. La bentonite intercalée par $Mg(OH)_2$ présentait approximativement le même espacement basal que le chlorite, ce qui produisait une valeur $d_{001}$ d'environ 14 Å.

Les essais d'adsorption ont été mis en œuvre par la méthode en batch dans ce travail. L'étude relative à la rétention des colorants anioniques a été étudiée en fonction de certains paramètres (pH, temps de contact, dose d'adsorbant, force ionique et température). Les résultats obtenus nous ont permis de dégager des conclusions sur le pouvoir d'adsorption et de comprendre le mécanisme et les interactions mises en jeu.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que :

1. La cinétique d'adsorption du colorants obéissait à une cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre, impliquant ainsi un mécanisme d'adsorption de type physisorption.
2. Les capacités d'adsorption obtenues des colorants PB et RB sur la B-$Mg(OH)_2$ sont respectivement 40,22 mg. $g^{-1}$ et 66,90 mg. $g^{-1}$ à 298k. Ce processus d'adsorption s'est avéré mieux adapté par le modèle de Langmuir.
3. L'étude thermique a permis de constater que le processus d'adsorption de colorants est spontané, endothermique, et favorable à des températures très élevée.
4. L'adsorption de colorants réactifs sur le composite était un processus dépendant du pH avec une efficacité d'élimination maximale au pH initial < 8.
5. L'adsorption est améliorée en diminuant la concentration en sel (NaCl, $Na_2SO_4$), ce qui peut éviter la formation des complexes et compétition entre les sites d'échange.

6. Les colorants adsorbés ont été désorbés efficacement jusqu'à 71,19 % pour RB et jusqu'à 48,4% pour le PB, indiquant que le B -Mg $(OH)_2$ pourrait être efficacement récupéré et réutilisé même après quatre cycles, ce qui n'est pas le cas pour le charbon actif.

Au final, les résultats de cette étude peuvent être qualifiés d'encourageants et originaux, et tous en mettant un accent sur l'exploitation de ce genre de matériau du point de vue économique dans le traitement des eaux polluées par les colorants.

Applied Clay Science 123 (2016) 64–75

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Clay Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/clay

Research paper

# Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite

Kheira Chinoune [a], Kahina Bentaleb [a,b], Zohra Bouberka [a,b], Abdelouahab Nadim [b], Ulrich Maschke [b,*]

[a] Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux – Catalyse et Environnement – LPCM-CE, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf (USTO-MB), BP 1505, El M'naouer, 31000 Oran, Algeria

[b] Unité Matériaux et Transformations — UMET (UMR CNRS N° 8207), Bâtiment C6, Université Lille 1 — Sciences et Technologies, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

ARTICLE INFO

*Article history:*
Received 4 August 2015
Received in revised form 4 January 2016
Accepted 8 January 2016
Available online xxxx

*Keywords:*
Dirty bentonite
Reactive dyes
Rate kinetics
Adsorption studies
Thermodynamic parameters

ABSTRACT

The preparation of magnesium hydroxide coated bentonite, B–$Mg(OH)_2$ composite, and its capacity to remove anionic reactive dyes; Procion blue HP (PB) and Remazol brilliant blue R (RB) from aqueous solution were reported in this study. The adsorbent was characterized by X-ray fluorescence analysis, X-ray powder diffraction, thermal gravimetric analysis, Brunauer Emmett Teller surface area analysis; scanning electron microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The effectiveness of B–$Mg(OH)_2$ composite to remove dyes was examined at different initial concentrations, pH, temperature and ionic strengths. At pH = 2, the maximum dye adsorption was found as 98.2% for RB and 87.8% for PB. Kinetic studies revealed that adsorption follows a pseudo-second-order model, and rate constants were evaluated. The Langmuir monolayer adsorption capacities of PB and RB in aqueous solution were estimated at 298 K as 40.22 and 66.90 mg/g, respectively. A temperature uptake from 278 K to 313 K induced an increase of adsorption for both dyes and the process was found to be physiosorptive, endothermic and spontaneous. Higher concentration or more valence of anions of electrolytes in dye solution caused decreasing dye adsorption efficiency of B–$Mg(OH)_2$ composite.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Reactive dyes are the most commonly dyes used due to their ease of application, bright colours, and excellent colour fastness (Zeynep and Filiz, 2006). They presently account for about 30% of synthetic dyes produced globally (Hunger, 2007), and exhibit a wide range of different chemical structures; containing generally functional groups such as azo, anthraquinone, phthalocyanine, formazin, and oxazine as chromophore. A large number of reactive dyes exhibit high solubility in water and low degradability. It was estimated that up to 50% of the reactive dyes used in industry may be lost in effluent, and their concentration in the waste-water outlets was reported around 10–200 mg/L (Aksakal and Ucun, 2010; Chen et al., 2007). Moreover, it was reported that some reactive dyes present toxic effects and can thus be carcinogenic and mutagenic for both aquatic life and human beings (Dutta et al., 2009). Many approaches were developed for decontamination of water, e.g. precipitation, electrodialysis, adsorption, filtration, coagulation, oxidation and membrane separation. Among these methods, adsorption was found to be a promising technique for dye removal from wastewater (Asouhidou et al., 2009; Kyzas and Lazaridis, 2009). Moreover, adsorption was reported not to present environment issues due to the absence of sludge (Unuabonah et al., 2008), and yielded purified water with high quality (Nandi et al., 2009).

Many investigations were carried out on the adsorption of metals or dyes to metal oxide-coated materials because of their application as effective adsorbents (Konstantinou et al., 2000; Xu et al., 2006; Zhu and Zhu, 2007). Iron and manganese oxide were widely applied but magnesium compounds were used less frequently. Eren et al. elaborated magnesium oxide-coated bentonite for removal process of copper ions from aqueous solution (Eren et al., 2010). Ding et al. studied magnesium salt-modified sand for removal of cadmium ions from solution (Ding et al., 2011). Sun. et al. prepared magnesium hydroxide/activated carbon composite and investigated adsorption properties in the weak acid red (Sun et al., 2011). Less information is available on the adsorption of dyes on 'dirty clays', like partially or completely coated clay with $Mg(OH)_2$ [bentonite-$Mg(OH)_2$].

Bentonite is a natural clay with high montmorillonite content which represents a 2:1 dioctahedral smectite, structurally composed of an octahedral alumina layer between two tetrahedral silica sheets. The permanent negative charge of bentonite was attributed to the isomorphous replacement of $Al^{3+}$ for $Si^{4+}$ in the tetrahedral layer, and $Mg^{2+}$ for $Al^{3+}$ in the octahedral layer. This negative charge is balanced by the presence of replaceable cations ($Ca^{2+}$, $Na^{+}$, etc.), and these cations are exchangeable with certain inorganic and/or organic polycations, resulting in pillared materials, which enhance adsorbing cationic, anionic and organic pollutants (Eren et al., 2009; Zhao et al., 2010).

Caillère and Hénin (1949), tried to transform montmorillonite into chlorite, a non-swelling mineral, by precipitating magnesium hydroxide ($Mg(OH)_2$) in the interlayer space of the clay mineral and producing

* Corresponding author.
*E-mail address:* ulrich.maschke@univ-lille1.fr (U. Maschke).

http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006
0169-1317/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

thus a brucite layer of chlorite. Magnesium hydroxides were chosen instead of Fe- or Al-hydroxides, since magnesium hydroxides have a higher affinity for many dyes (Lin and Wang, 2009; Bouberka et al., 2014).

As a result, the focus of this research was directed towards modification of physical structure and chemical properties of bentonite to maximize its adsorption capacity. To achieve this aim, the study was carried out by coating Algerian bentonite with $Mg(OH)_2$, followed by characterization and optimization of adsorption performance. Kinetics of the modified Algerian bentonite were investigated to remove recalcitrant organic dyes Procion blue HP (PB) and Remazol brilliant blue R (RB).

## 2. Materials and methods

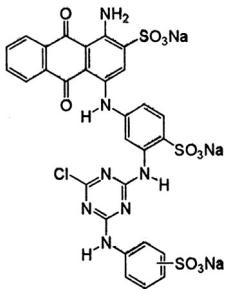
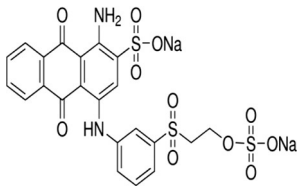
### 2.1. Materials

The reactive PB and RB dyes (99% purity) used in this study were supplied from Acros and Chemical Point UG companies, respectively, and applied in all adsorption experiments without further purification. All other chemicals used were of analytical grade from Merck. Activated carbon, which was employed for a comparative study, was purchased from Labbox company (CHAR-PWA-500). The chemical structures of PB and RB are presented in Table 1. A standard solution of 200 mg/L was prepared by dissolving an appropriate quantity of dye in distilled water. Working solutions of desired concentrations were prepared by successive dilution.

### 2.2. Adsorbent preparation

The bentonite used in this study was supplied by ENOF (an Algerian manufacture specialized in the production of non-ferric products and useful substances). The unpurified bentonite contained 80% montmorillonite, 10% quartz, 3% cristobalite, 1% carbonate, 5% calcite and 0.5% organic matter. The material was purified to remove carbonates, iron hydroxide and organic matter, and was fully converted into Na-form (Bouberka et al., 2008), labelled B–$Na^+$. The cation exchange capacity (CEC) was measured as 1.013 mmol/g of clay and the surface area was determined as 110.4 $m^2$/g (Bouberka et al., 2005, 2008). The procedure of intercalation of $Mg(OH)_2$ into bentonite was undertaken based on a study by Xeidakis (Xeidakis, 1996). Dilute and well-dispersed B–$Na^+$ dispersion (1 mass-% clay) was mixed together with a concentrated $MgCl_2$ solution by a ratio of 6 mmol $Mg^{2+}$ per gramme of clay. The resulting mixture was followed by dropwise titration of a 2 N NaOH solution under vigorous stirring at room temperature, to yield a molar ratio $OH^-/Mg^{2+}$ of about 1.5 and pH = 12. The molar ratio $OH^-/Mg^{2+}$ = 1.5 was chosen for two reasons; firstly because it gave small to moderate-sized particles of $Mg(OH)_2$ and thus their intercalation into the interlayer space of the clay was easier, and secondly because at this ratio there was a deficiency of $OH^-$, which promoted the formation of polymeric complexes of the forms $(Mg_x(OH)_y)^+$, e.g. $Mg(OH)^+$ and $(Mg_2(OH)_3)^+$, which were positively charged and can be attracted, by electric forces, from the negative clay particles (Xeidakis, 1996). The final B–$Mg(OH)_2$ composite was obtained by centrifugation and drying at 378 K.

**Table 1**
Properties of PB and RB dyes.

| Compound | Reactive blue 2 (PB) | Reactive blue 19 (RB) |
|---|---|---|
| Chemical structure |  |  |
| Molecular formula | $C_{29}H_{20}ClN_7O_{11}S_3$ | $C_{22}H_{16}N_2Na_2O_{11}S_3$ |
| Functional group | Anthraquinone | Anthraquinone |
| CAS number | 12236-82-7 | 2580-78-1 |
| Scientific name | Procion blue HB | Remazol brilliant blue RB |
| Molecular weight | 840.09 g/mol | 626.54 g/mol |
| $\lambda_{max}$ | 610 nm | 595 nm |

### 2.3. Analytical and characterization methods

The concentration of the dye in the solution was determined with a SAFAS bundle of type $mc^2$ UV–visible spectrophotometer. The chemical composition of the samples was obtained by fluorescence spectrometry (Philips Magix-Pro). The results were reported in mass % of oxides for major elements. In order to investigate the crystalline structure of the bentonite-$Mg(OH)_2$ composite, a X-ray diffractometer (Siemens D-5000 diffractometer with Cu-Kα radiation) was used. The X-ray tube was operated at 40 kV and 30 mA beam current in the range of 2θ = 2–30° at a scan speed of 2° 2θ/min. The JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Data-International Centre for Diffraction Data) database was used to analyse the diffraction peaks. The specific surface area and average pore size were measured by the BET method. The nitrogen adsorption/desorption isotherms were recorded on a Fison SP 1920 instrument, after outgassing of the samples at 80 °C for 12 h. Adsorbent samples for Scanning Electron Microscope (SEM) studies were placed on the SEM grid. The samples were then coated by a thin gold layer using a sputtering coater (SPI, USA) at 30 mA during 2 min. Characterization was performed by a SEM (Joel JSM-5910) using an accelerating voltage of 20 kV at full vacuum. Fourier Transform Infrared spectra (FTIR) were determined between 4000 and 400 $cm^{-1}$ with a resolution of 2 $cm^{-1}$ by using a PHILIPS PU 9714 spectrophotometer. Samples were analysed by preparing KBr discs of 10 mm diameter. The cation exchange capacity of bentonite was determined using methylene-blue. Thermogravimetrical analysis (TGA) together with Differential thermal analysis (DTA) were performed by a Perkin Elmer Pyris 1 analyser with a mass resolution of 1 μg. Sample analysis was conducted under air atmosphere applying a flow of 20 mL/min. The average mass of the samples was 8 mg which were prepared in Platinium-HT-pans. Samples were exposed to a heating ramp of 10 K/min in the range comprised between 303 K and 873 K. Dynamic light scattering measurements of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ solutions were carried out by a Zetasizer (model Nano-ZS, Malvern Instruments, England). A quantity of 0.001 g of solid sample was dispersed in 3 mL of distilled water (pH = 6.5). The dispersion was equilibrated by stirring for 2 h and the initial pH values were found at 6.3 for B–$Na^+$ and 9.25 for B–$Mg(OH)_2$. Conditioning to other pH values was made by using 0.1 N HCl or 0.1 N NaOH. Average values of the zetapotential were obtained over 200 measurements for each solution, and the experiment was repeated four times in intervals of 120 s. No variation of the zetapotential was observed during all measurements confirming the stability of the dispersions.

### 2.4. Adsorption experiments

Kinetic adsorption experiments of PB and RB were carried out in a batch process in the presence of 0.05 g adsorbent in 25 mL solution by varying dye concentration (20, 50, 100 and 120 mg/L). A constant agitation speed (200 rpm) was applied using thermostatic bottle shakers, for specific periods of contact time (range: 5–300 min). Samples were then collected at different time intervals and the left out concentration in the clear supernatant solution was analysed using UV–visible

spectrophotometry by monitoring the absorbance changes at the wavelength of maximum absorbance.

The effect of pH on the amount of dye removal was analysed over the pH range from 2 to 11, whereby adjustment was made using 0.1 N NaOH and 0.1 N HCl solutions. The influence of electrolytes (NaCl and $Na_2SO_4$) on the adsorption efficiency was also studied by varying the concentrations of both electrolytes. The experiment was also conducted at different temperatures, i.e. 278, 298, and 313 K, while agitation was provided for 180 min, which was more than sufficient to reach equilibrium. The adsorption capacity $q_e$ of dyes was calculated using the equation

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m_s} \quad (1)$$

where $V$ is the volume of dye solution (L), $C_0$ stands for the initial concentration of the dye solution (mg/L), $C_e$ is the equilibrium concentration of the dye solution and $m_s$ represents the mass of adsorbent (g). Two replicates per sample were elaborated, and average results are presented.

### 2.5. Adsorption/desorption experiments

Adsorption/desorption experiments were conducted to investigate the possibility of repeated use of the adsorbent. Each cycle consisted of loading the adsorbent with an aqueous dye solution ($C_0$ = 100 mg/L) in an Erlenmeyer flask and shaken at 200 rpm for 3 h, followed by elution of the bound dyes with $H_2O$ at pH = 6.5. The adsorbent was then collected by filtration and used for the next adsorption cycle. The absorbance of desorbed dyes was recorded by UV–visible spectrophotometer.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Characterization of magnesium hydroxide coated bentonite

#### 3.1.1. Chemical analysis

Table 2 summarizes data from chemical analysis, such as the mass in % of metal oxides, and CEC (mol/g) of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$. $SiO_2$ and $Al_2O_3$ are the major constituents of these clays with other oxides present in trace amounts. The ratio $SiO_2/Al_2O_3$ was found as 2.90 which indicated that the bentonite was of montmorillonite nature. This was also confirmed by XRD analysis. Some points may be highlighted about the composition of B–$Mg(OH)_2$. Thus, the amount of fixed $Mg^{2+}$ was around 23%, expressed as MgO. One can observe that the composition of interlayer cations $Na^+$, $K^+$ and $Ca^{2+}$ also decreased in B–$Mg(OH)_2$ compared to B–$Na^+$, which confirm that the cationic exchange of $Na^+$ by $Mg(OH)_2$ took place. To evidence the modification caused in the chemical composition by the fixation of $Mg^{2+}$, normalization was carried out. The composition was referred to the amount of $SiO_2$ in the bentonite, assuming that the tetrahedral sheet of the bentonite was not altered by the treatments carried out and that $SiO_2$ can be used like an "internal standard" (González-Rodríguez et al., 2015). The compositions thus normalized are given in the two columns on the right hand side of Table 2. When comparing the normalized compositions, it can be observed that the amount of $Mg^{2+}$ as MgO present in the bentonite was 40.18%. The amounts of $Al_2O_3$ and $Fe_2O_3$ remained practically constant while that of $Na_2O$ decreased about 6%.

There might also be a relationship with the amount of cation exchange, and one may also suggest a reduction in alkalinity of the sample (Diaz et al., 2008; Groen et al., 2004; Suzuki and Okuhara, 2001). The coating exhibited excellent incorporation of magnesium species at the place of $Al^{3+}$ and $Na^+$ cations, which allowed elaborating of pseudo chlorite. Table 2 shows reduced CEC of B–$Mg(OH)_2$ (0.358 mmol/g), compared to B–$Na^+$ (1.013 mmol/g). Such coating can drastically alter mineral properties by decreasing CEC, due to the formation of different degrees of isomorphous substitution, resulting into a negative charge on the surface. B–$Mg(OH)_2$ was composed of negatively charged 2:1 layers of bentonite and of positively charged interlayers $(Mg_x(OH)_y)^+$, e.g. $Mg(OH)^+$ and $(Mg_2(OH)_3)^+$, that alternate along the crystallographic z-direction (Bailey, 1988).

**Table 2**
Chemical composition of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ (mass percentage). The two columns on the right-hand side of the table correspond to the values normalized to B–$Na^+$.

| Sample | B–$Na^+$ | B–$Mg(OH)_2$ | B–$Na^+$ | B–$Mg(OH)_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $SiO_2$ (%) | 54.09 | 44.51 | 54.53 | 54.53 |
| $Al_2O_3$ (%) | 18.60 | 15.02 | 18.75 | 18.40 |
| $Fe_2O_3$ (%) | 2.88 | 2.06 | 2.90 | 2.52 |
| MgO (%) | 9.60 | 32.80 | 9.68 | 40.18 |
| $Na_2O$ (%) | 13.10 | 4.90 | 13.21 | 6.00 |
| $K_2O$ (%) | 0.55 | 0.39 | 0.55 | 0.48 |
| CaO (%) | 0.36 | 0.10 | 0.36 | 0.12 |
| Total | 99.18 | 99.78 | | |
| $SiO_2/Al_2O_3$ | 2.90 | 2.96 | | |
| $Si^{4+}/Mg^{2+}$ | 3.78 | 0.91 | | |
| CEC (mmol/g) | 1.013 | 0.358 | | |

#### 3.1.2. XRD analysis

Characterization of the structures of B–$Na^+$ and B–$(MgOH)_2$ was carried out by XRD as shown in Fig. 1. In both cases, diffraction patterns were found to be typical for layered structures. The diffraction pattern of B–$Na^+$ exhibited a crystal line structure with an intense reflection at 7.086° (2θ) characteristic of montmorillonite, and two others at 19.88° (2θ) and 28.76° (2θ) (JCPDS 13-0135). The initial interlayer space $d_{001}$ was calculated as 12.47 Å, corresponding to a mineral with a water monolayer. In the case of B–$Mg(OH)_2$, the position of the basal reflection shifted to 5.998° (2θ), corresponding to $d_{001}$ = 14.47 Å, and its intensity decreased from 100 to 89%. Subtraction of the thickness of the 2:1 layer of 9.6 Å yielded an interlayer distance of 4.87 Å, a value which was close to the thickness of the brucite-like layer (4.80 Å). New diffraction peaks observed at 18.05°, 24.49° and 30.23° (2θ) belong to $Mg(OH)_2$ (JCPDS 07-0239) and correspond to the agglomeration of B–$Mg(OH)_2$ (Shkatulov et al., 2012). Consequently, this can be interpreted by the fact that a large part of $Mg(OH)_2$ was present as interlayer between parallel clay layers, and that the brucite structure was formed. $Mg(OH)_2$ coated bentonite exhibited approximately the same basal spacing as chlorite, which produced a $d_{001}$ value of about 14 Å.

#### 3.1.3. FTIR spectra

FTIR spectra of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ are presented in Fig. 2. The OH stretching vibrations which originate from Al–OH and Si–OH bands were observed at 3709 $cm^{-1}$ (Hubicki et al., 2009). The envelope

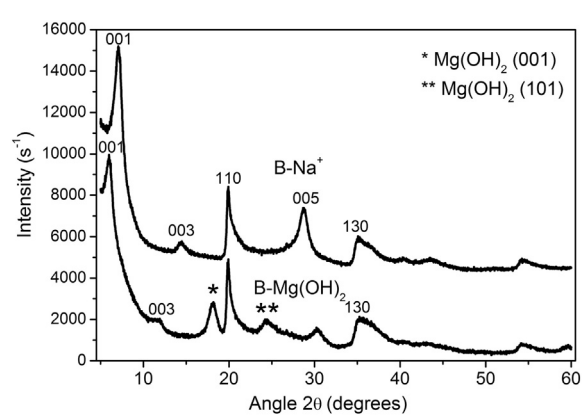



**Fig. 1.** XRD patterns of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ samples.

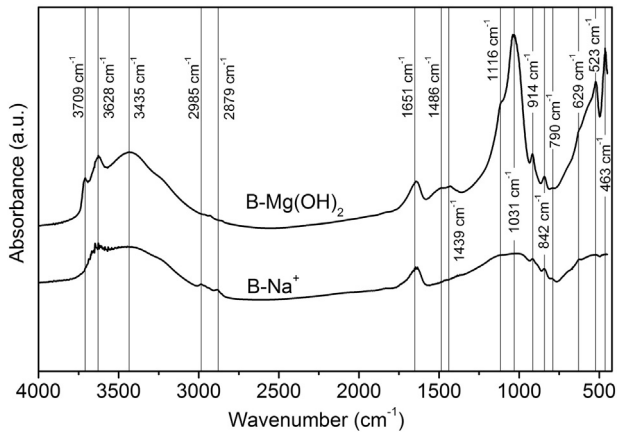



**Fig. 2.** FTIR spectra of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ samples.

at 3628 $cm^{-1}$ belonged to OH stretching of H-bonded water, with a shoulder near 3435 $cm^{-1}$, due to the overtone of the bending vibration of water observed at 1651 $cm^{-1}$ (İşçi et al., 2006). The peaks at 1116 and 1031 $cm^{-1}$ were assigned to characteristic bands of silicates which were mostly related to stretching vibrations of M–O (where M = Si, Al), and agreed well within the range 1103–1036 $cm^{-1}$ (Vlasova et al., 2003) and 400–1200 $cm^{-1}$ (Hubicki et al., 2009), while the bands at 523 and 463 $cm^{-1}$ were due to Al–O–Si and Si–O–Si bending vibrations, respectively. The peak at 914 $cm^{-1}$ was responsible for Al–Al–OH group deformation, confirming the results from Amin et al. (2010) and Hubicki et al. (2009) for the same assignment. A signal of Al–Mg–OH band vibrations was observed at 838 $cm^{-1}$ agreeing well with data (835, 842 $cm^{-1}$), reported by Akçay and Yurdakoç (1999) for the same clay type. The peak at 790 $cm^{-1}$ was assigned to Mg–Fe–OH, while Si–O vibrations and various modifications of silica corresponding to 795 and 800 $cm^{-1}$ were also reported by Akçay and Yurdakoç (1999), and by Vlasova et al. (2003). The band at 629 $cm^{-1}$ was attributed to coupled Al–O and Si–O out-of-plane vibrations. The peaks at 2985 and 2879 $cm^{-1}$ were referred to alkyl CH stretching which indicates the presence of organic impurities (see İşçi et al., 2006). Distinct changes were observed on the FTIR spectrum of B–$Mg(OH)_2$ compared to B–$Na^+$ which exhibited enhanced intensity after coating, and a strong effect of the $Mg(OH)_2$ layer on the lattice vibrational modes (Fig. 2). $Mg(OH)_2$ was located into the clay lattice, and also affected Si–O vibrations in the 950–1200 $cm^{-1}$ region. The position of the Si–O bending vibration at 523 $cm^{-1}$, due to Si–O–Al, remained basically unchanged but some broadening and an increase of intensity were observed for B–$Mg(OH)_2$. New bands at 1486 and 1439 $cm^{-1}$ were attributed to O–H bending vibrations combined with Mg.

### 3.1.4. Scanning electron microscopy

The surface morphology of pristine and coated bentonite was analysed by scanning electron microscopy to evaluate the coating effect. Fig. 3a and b show that bentonite and modified bentonite occurred either as ultrafine, thin, leaf-like crystals forming dense aggregates or in a more open honeycomb texture. Large number of small flakes with severely crumpled structures were arranged in face-to-face patterns (Fig. 3d), compared with flat flakes of low porosity for natural bentonite (Fig. 3c). Exchanging of cations by brucite layer created voids in the bentonite thus enhancing its surface porosity. These results indicate the presence of two types of pores and a more developed porosity in the complex modified bentonite. The difference in morphology may be caused by peculiarities of $Mg(OH)_2$ decomposition in the pores.

### 3.1.5. Textural properties

Fig. 4 shows the $N_2$ adsorption–desorption isotherms of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$, which exhibit hysteresis loops at high relative pressure, indicating the presence of some mesopores resembling IV type isotherm according to BDDT classification, with a well-defined H3 hysteresis loop (IUPAC classification, Sing et al., 1985). Type IV physisorption isotherms are associated with capillary condensation taking place in mesopores, a limiting uptake over an extended range of $P/P_0$, and monolayer-multilayer adsorption features at the initial part of the isotherm. A H3 hysteresis corresponds to a system formed by slit-shaped pores having a vertical adsorption branch at a relative pressure close to unity, and a desorption branch approximately at medium pressure. The opening behaviour of the hysteresis loop seems to be typical for

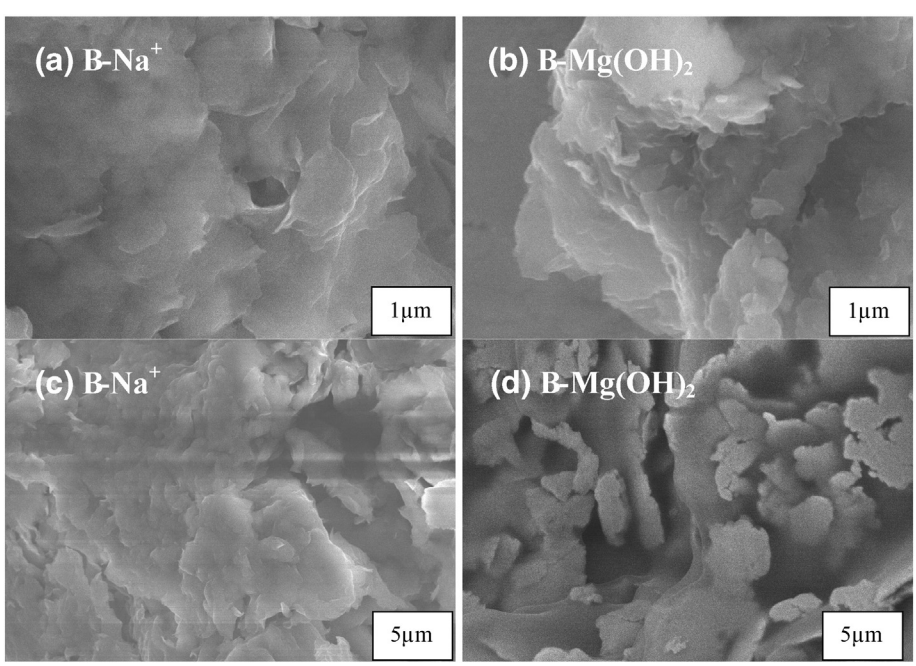



**Fig. 3.** SEM images of B–$Na^+$ (a, c) and B–$Mg(OH)_2$ (b, d).

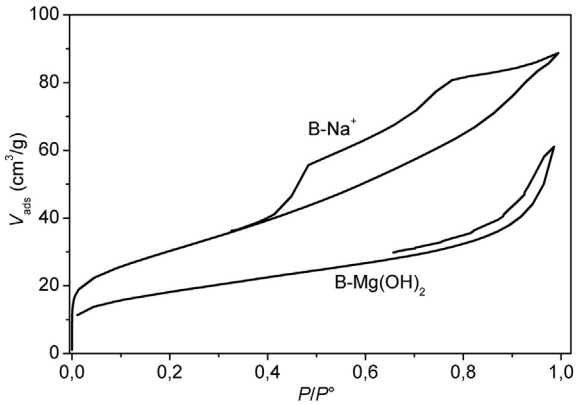



**Fig. 4.** $N_2$ adsorption–desorption isotherms of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$.

very narrow slit pores or bottle shape geometry (Shen et al., 2008), and indicate in the case of B–$Mg(OH)_2$ the formation of irregular shape pores (Balci and Gökçay, 2009). The opening in hysteresis loop that occurred for B–$Mg(OH)_2$ demonstrated the presence of mesopores and micropores in the modified structure (Katcho et al., 2007).

Table 3 gathers the results obtained from BET analysis. Specific surface area and pore volume both decreased from 110.4 $m^2/g$ to 61.9 $m^2/g$ and from 0.137 $cm^3/g$ to 0.094 $cm^3/g$, while the average pore diameter raised up from 5.15 nm to 6.00 nm for B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$, respectively. These results indicate that micropores and parts of mesopores on bentonite were occupied with magnesium hydroxide. The *C*-value presented in Table 3 is related to the adsorption enthalpy of the first layer. A high value of *C* indicates strong adsorbent-adsorbate interaction. As can be deduced from Table 3, the *C*-value of 415 from B–$Mg(OH)_2$ is more than two times more important than the value for B–$Na^+$ (180), probably due to the specific surface properties of B–$Mg(OH)_2$.

### 3.1.6. Thermal stability

Mass loss and heat flow curves obtained for B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ are shown in Fig. 5. Two main endothermic DTA peaks were observed for B–$Na^+$ (Fig. 5a). The first dominant mass loss and the low temperature peak occurred in the temperature range between 300 K and 380 K, corresponding to the departure of adsorbed liquid and interlayer water. The high temperature peak occurring in the range from 850 K to 1000 K coincides with dehydroxylation of clay minerals (Yariv et al., 2011).

Fig. 5b presents the corresponding results for B–$Mg(OH)_2$. An endothermic event is located between 297 K and 390 K exhibiting a continuous decrease of mass of about 3.5 mass-%, which were attributed to the loss of water. In the temperature range around 400 K, a shallow endothermic event took place, which was related to some rearrangement of the silicate network caused by water release. Moreover, several other thermal events occurred at B–$Mg(OH)_2$ clay, such as the one around 445 K, probably indicating the presence of different kinds of structural water such as water combined to magnesium hydroxide, axial and equatorial. Other endothermic events were observed exhibiting minima at 680 K and 765 K, corresponding to a mass loss of about 7.5 mass-%,

**Table 3**
Porous structure parameters of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$. *SSA* represents the specific surface area, $V_p$ stands for the pore volume, $V_{\mu p}$ designates the microporous volume, $V_{meso}$ is the mesoporous volume, $D_p$ corresponds to the average pore diameter, and *C* is related to the adsorption enthalpy of the first layer.

| Sample | *SSA* ($m^2/g$) | $V_p$ ($cm^3/g$) | $V_{\mu p}$ ($cm^3/g$) | $V_{meso}$ ($cm^3/g$) | $D_p$ (nm) (4 V/A by BET) | *C* (BET) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| B–$Na^+$ | 110.4 | 0.137 | 0.044 | 0.093 | 5.15 | 180 |
| B–$Mg(OH)_2$ | 61.9 | 0.094 | 0.025 | 0.069 | 6.00 | 415 |

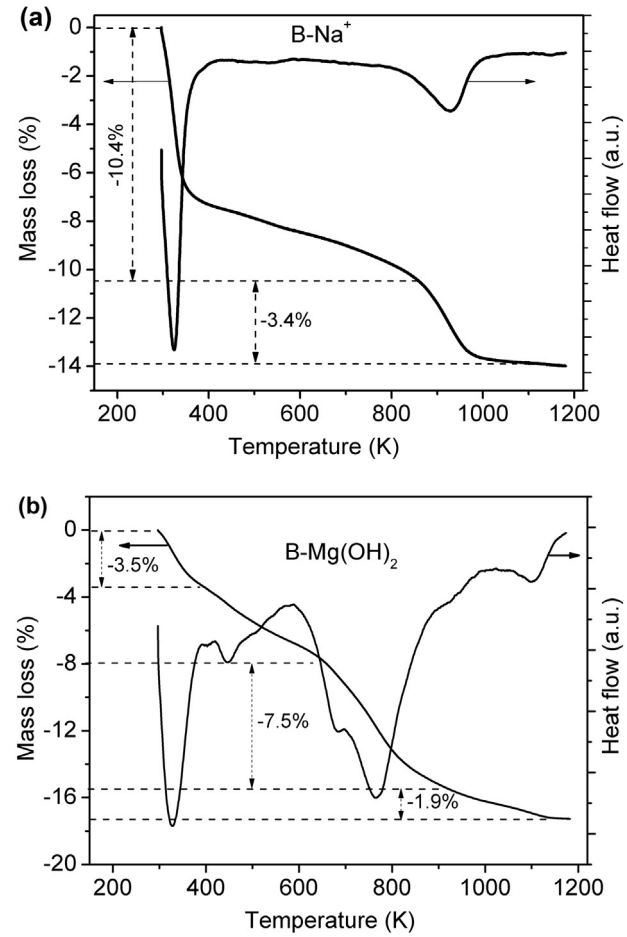



**Fig. 5.** TGA/DTA results for (a) B–$Na^+$ and (b) B–$Mg(OH)_2$.

which was attributed to the partial oxidation of magnesium species. The material exhibited a less pronounced and broad mass loss about 1.9 mass-% between 880 K and 1120 K, which most probably reflects the dehydroxylation of the 2:1 layer (Yariv et al., 2011).

## 3.2. Effect of adsorbant dose — B–$Mg(OH)_2$

Fig. 6a shows UV–visible absorption spectra of RB as function of B–$Mg(OH)_2$ concentration as representative example of adsorption reactions of a dye on bentonite materials. For each adsorption experiment, the corresponding solution only contains one dye and not a dye mixture. For UV/visible light absorption, RB itself exhibits two major characteristic absorption bands: one can be found in the UV region at 310 nm which characterizes the anthraquinone structure (the chromophore components of the dye molecule), and the other band is situated in the visible region at 592 nm which corresponds to the blue colour. The results shown in Fig. 6a exhibit a decrease of absorbance at these two characteristic wavelengths during the adsorption experiment.

Adsorption of dye is strongly influenced by the quantity of the adsorbent. Adsorption of RB onto B–$Mg(OH)_2$ was investigated by changing the amount of adsorbent from 1 to 5 g/L at a constant stirring rate for 3 h using a dye concentration of 100 mg/L. It was observed from Fig. 6a that with increasing B–$Mg(OH)_2$ concentration, adsorption of RB was enhanced up to an optimum quantity of adsorbent: A maximum of 70% of RB was adsorbed at a concentration of 3 g/L of adsorbent. Increased adsorbent concentration implies a greater surface area of adsorbent B–$MgOH_2$ and, consequently, a greater availability of the binding sites on the surface area. Additional increase of the amount of adsorbent did not furthermore enhance adsorption that remained constant

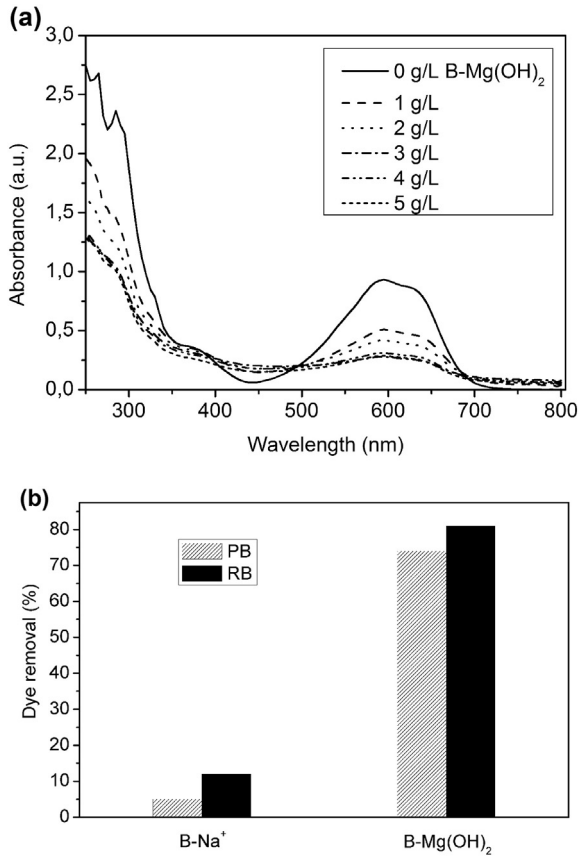



**Fig. 6.** Removal of PB and RB dyes by B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$. Conditions: Dye concentration 100 mg/L; $m_s = 2$ g/L; pH = 6.5; $T = 298 \pm 1$ K; contact time: 3 h.

(plateau regime). This might be attributed to over-lapping or aggregation of adsorption sites resulting in a decrease of total adsorbent surface area available to RB, and increase in path length (Pradeep Kumar et al., 2014).

### 3.3. Comparison of adsorption capacities of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$

Fig. 6b presents content of removal of PB and RB by B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$ expressed as $(C_0 - C_e) / C_0 * 100$. To compare the adsorption capacities of B–$Na^+$ and B–$Mg(OH)_2$, experiments were run at concentration 100 mg/L for both PB and RB. Fig. 6b shows that B–$Na^+$ only adsorbs PB and RB dyes in small quantities since their removal was found as 5% and 12%, respectively. Since B–$Na^+$ leads to low adsorption capacities, this adsorbent will not be discussed furthermore in this report. On the other hand, high removal levels were obtained for B–$Mg(OH)_2$, which were attributed to the availability of large number of vacant sites.

### 3.4. Effect of contact time

The effect of contact time on dye adsorption is presented in Fig. 7, showing fast dye adsorption at initial stage which became gradually slower as equilibrium was approached. Numerous and vacant active surface sites of B–$Mg(OH)_2$ were available at early stages of the reaction, and as contact time went on, vacant sites became reduced in number, thereby slowing down the adsorption process. Similarly, increase of the initial dye concentration leaded to higher loading rates of the adsorbate molecule, which was attributed to the enhanced driving force of the concentration gradient to the vacant active pores of B–$Mg(OH)_2$. The equilibrium time of PB for the adsorbent was 180 min for all dye concentrations studied (Fig. 7a). The time taken to attain equilibrium

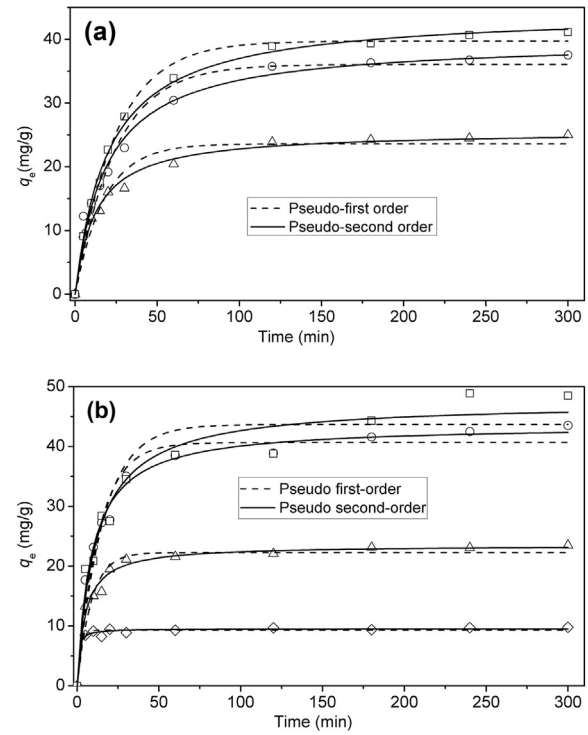



**Fig. 7.** Adsorption kinetics: effect of contact time and concentration of (a) PB and (b) RB on their removal by B–$Mg(OH)_2$ composite. Conditions: dye concentration (◇) 20, (Δ) 50, (o) 100, and (□) 120 mg/L; $m_s = 2$ g/L; pH = 6.5; $T = 298 \pm 1$ K. Continuous and dashed lines correspond to fits of the experimental data.

for RB at 20 mg/L of initial concentration was 30 min and it was 120 min in the case of 50, 100 and 120 mg/L (Fig. 7b).

In order to investigate the adsorption mechanism, the non-linear form of the pseudo-first-order (Lagergren, 1898) and the pseudo-second order (Ho and McKay, 2000) kinetic rate equations are given as Eqs. (2) and (3), respectively:

$$q_t = q_e\left(1 - e^{-k_1 t}\right) \tag{2}$$

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2}{1 + k_2 q_e t} t \tag{3}$$

where $q_t$ and $q_e$ represent the amount of dyes adsorbed at equilibrium (mg/g) and at time t (min), and $k_1$ ($min^{-1}$) and $k_2$ (g/mg min) are the

**Table 4**
Kinetic constants for pseudo-first and pseudo-second order models for PB and RB adsorption on B–$Mg(OH)_2$ composite.

| Dye | | Pseudo first order model | | | Pseudo second order model | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Conc. (mg/L) | $q_{e(exp)}$ (mg/g) | $k_1$ (1/min) | $q_{e(cal)}$ (mg/g) | $R^2$ | $k_2$ (g/mg min) | $q_{e(cal)}$ (mg/g) | $R^2$ |
| PB | | | | | | | |
| 50 | 24.57 | 5.7 $10^{-2}$ | 23.59 | 0.943 | 3.1 $10^{-3}$ | 25.85 | 0.984 |
| 100 | 39.63 | 40 $10^{-2}$ | 36.05 | 0.962 | 1.3 $10^{-3}$ | 39.93 | 0.984 |
| 120 | 40.40 | 40 $10^{-2}$ | 39.73 | 0.992 | 1.1 $10^{-3}$ | 44.36 | 0.996 |
| RB | | | | | | | |
| 20 | 9.65 | 0.466 | 9.32 | 0.973 | 0.1396 | 9.54 | 0.982 |
| 50 | 23.21 | 0.116 | 22.27 | 0.946 | 8.7 $10^{-3}$ | 23.57 | 0.980 |
| 100 | 42.52 | 0.075 | 40.65 | 0.960 | 2.6 $10^{-3}$ | 43.58 | 0.989 |
| 120 | 47.21 | 0.063 | 43.66 | 0.909 | 1.8 $10^{-3}$ | 47.47 | 0.958 |

pseudo-first order and pseudo-second order rate constants, respectively.

The rate constants $k_1$, $k_2$ and $q_{e(cal)}$ obtained from plots of Eqs. (2) and (3) and $q_{e(\exp)}$ (Fig. 7), together with correlation coefficients $R^2$, are gathered in Table 4.

The $R^2$ values for the pseudo-second order rate equation for PB and RB were found to be higher than those for the pseudo-first order rate equation. The $q_{e(\exp)}$ values (24.57–40.40 mg/g for PB; 9.65–47.21 mg/g for RB) were in close agreement with $q_{e(cal)}$ (25.85–44.36 mg/g for PB; 9.54–47.47 mg/g for RB) for the pseudo-second order model. This behaviour was explained by considering that adsorbate molecules may occupy two adsorption sites on the solid surface instead of only one, showing an interesting double behaviour (Lueck et al., 1992; Zaker et al., 2013).

From Table 4, it is worthwhile to note that the rate constants $k_2$ decrease with increasing initial dye concentrations, and they follow the tendency: RB > PB. Hence, B–Mg(OH)$_2$ composite presents higher adsorption capacity and faster kinetics towards RB, compared to PB. This implies a stronger reaction between RB and some active sites of the same activity than with other sites on the B–Mg(OH)$_2$ surface.

### 3.5. Effect of temperature on adsorption of PB and RB by B–Mg(OH)$_2$ composite

The effect of temperature on the adsorption of PB and RB by B–Mg(OH)$_2$ composite was studied at 278, 298 and 313 K, using initial dye concentrations in the range from 20 to 120 mg/L. Fig. 8a,b shows the relationship between the amounts of dye adsorbed per unit mass of adsorbent, and its equilibrium concentration in solution. The isotherms are characterized by a sharp increase of the amount adsorbed at low concentrations, followed by a slower growth around an equilibrium concentration, up to the formation of plateau values at high concentrations. The composite adsorption capacity rose up with an increase of temperature, due to a greater number of molecules to acquire sufficient energy to undergo an interaction with active sites on the surface (Dogan and Alkan, 2003).

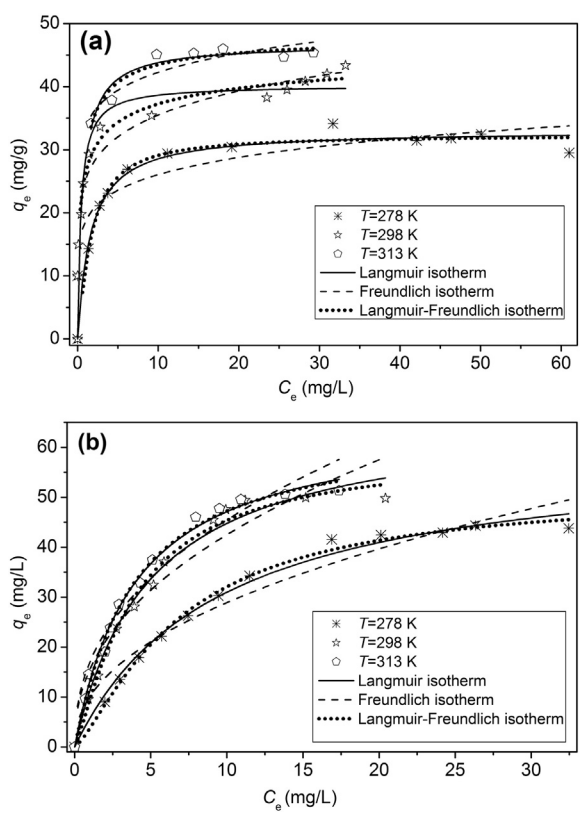



**Fig. 8.** Adsorption isotherms for (a) PB and (b) RB by B–Mg(OH)$_2$ at different temperatures (variable dye concentration 5–150 mg/L; $m_s$ = 2 g/L; pH = 6.5; contact time: 3 h). Continuous, dashed, and dotted lines correspond to fits of the experimental data.

The analysis of the isotherm data is important to develop a relationship which accurately represents the results and which could be used for design purposes. The experimental adsorption curves were applied to Langmuir, Freundlich, and Langmuir–Freundlich isotherms (Freundlich, 1906; Langmuir, 1916; Jeppu and Clement, 2012).

The Langmuir isotherm predicts the existence of a monolayer of adsorbate at the outer surface of the adsorbent with a finite number of identical sites, and is given by

$$q_e = \frac{q_{L\max} b_L C_e}{1 + b_L C_e} \tag{4}$$

where $q_{L\max}$ represents the monolayer adsorption capacity of the adsorbent and $b_L$ is the constant related to the affinity of the binding sites (L/mg).

The Freundlich isotherm describes equilibrium on heterogeneous surfaces and hence does not assume formation of a monolayer. The Freundlich equation is commonly expressed by:

$$q_e = k_f + C_e^{1/n} \tag{5}$$

where $k_f$ and $1/n$ are Freundlich constants related to adsorption capacity and adsorption intensity, respectively.

The Sips (Freundlich–Langmuir) isotherm equation can be represented as:

$$q_e = \frac{q_{S\max} b_s C_e^{\beta}}{1 + b_s C_e^{\beta}} \tag{6}$$

where $q_{S\max}$ is the Langmuir–Freundlich maximum adsorption capacity (mg/g), $b_s$ represents the equilibrium constant for a heterogeneous solid, and $\beta$ stands for the heterogeneity parameter. The difference between Eqs. (6) and (4) is the additional $\beta$ parameter in the Sips isotherm. At low adsorbent concentrations, Sips effectively reduces to a Freundlich isotherm, whereas at high adsorbent concentrations, Sips predicts a monolayer adsorption capacity characteristic of the Langmuir isotherm.

The obtained parameters from Langmuir, Freundlich, and Langmuir–Freundlich isotherms were gathered in Table 5. $R^2$ values for Langmuir isotherms were found significantly higher than those of Freundlich isotherms. The fact that Langmuir isotherms fit the experimental data very well may be due to a homogenous distribution of active sites on the B–Mg(OH)$_2$ surface, since the Langmuir equation assumes that the surface is homogenous (Dogan et al., 2000). Higher $R^2$ values for Langmuir–Freundlich isotherms suggest the applicability of this model to represent the equilibrium adsorption of dyes by B–Mg(OH)$_2$. A good agreement was found between corresponding values of $q_{S\max}$ and $q_{L\max}$.

From the analysis of the two parameters $q_{\max}$ and $b$, which represent measures of adsorption capacities, it can be seen that there was a significant increase in the Langmuir monolayer capacity with increasing temperature. This phenomenon suggests that the adsorption of reactive dyes on B–Mg(OH)$_2$ is an endothermic process. Furthermore, the increasing trend of adsorption with temperature is mainly due to the strength of adsorptive forces between the active sites of B–Mg(OH)$_2$ and adsorbate species, and also due to the weakening forces between the adjacent molecules of adsorbed phase. PB possesses three sulphonic groups but RB has only two sulphonic groups. More sulfonate ions means more negative sites for adsorption thus the adsorption of the less charged dyes (PB) by B–Mg(OH)$_2$ composite is lower than RB. The difference is probably also due to the chemical structure of the dyes. It is known that PB molecules (840.09 g/mol) are much more bulky than

**Table 5**
Adsorption isotherm constants for PB and RB adsorption on B–Mg(OH)$_2$ composite at various temperatures.

| Isotherms | Parameters | PB | | | RB | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 278 K | 298 K | 313 K | 278 K | 298 K | 313 K |
| Langmuir | $q_{Lmax}$(mg/g) | 33.12 | 40.22 | 46.78 | 60.28 | 66.90 | 65.81 |
| | $b_L$ (L/mg) | 0.625 | 2.455 | 1.476 | 0.105 | 0.201 | 0.251 |
| | $R^2$ | 0.900 | 0.904 | 0.899 | 0.989 | 0.984 | 0.990 |
| Freundlich | $k_f$ (mg/g)$^{1-1/n}$ | 18.71 | 25.28 | 33.61 | 10.09 | 15.57 | 17.02 |
| | $1/n$ | 0.14 | 0.14 | 0.09 | 0.45 | 0.43 | 0.42 |
| | $R^2$ | 0.755 | 0.941 | 0.816 | 0.928 | 0.907 | 0.939 |
| Langmuir–Freundlich | $q_{Smax}$ (mg/g) | 32.32 | 49.06 | 48.24 | 51.24 | 59.25 | 63.45 |
| | $b_s$ (L/mg) | 0.53 | 1.159 | 1.550 | 0.079 | 0.190 | 0.252 |
| | $\beta$ | 1.22 | 0.43 | 0.77 | 1.32 | 1.23 | 1.06 |
| | $R^2$ | 0.950 | 0.966 | 0.885 | 0.992 | 0.981 | 0.985 |

RB (640.52 g/mol), which will prevent molecules entering in smaller pores of adsorbents, resulting in lower adsorption.

The adsorption capacities of the adsorbents for the removal of PB and RB were compared with those of other adsorbents reported in literature, and the corresponding values were collected in Table 6, in form of monolayer adsorption capacities. Data were taken from Langmuir isotherms calculated from the whole investigated concentration range. The Langmuir model provides information on uptake capabilities and is capable of reflecting the usual equilibrium process behaviour. Experimental data of the present investigation were found to be comparable with the reported values. It should be noted that the adsorption capacities of the adsorbents presented here varied significantly. They depend on the characteristics of the individual adsorbent, the extent of chemical modification and the concentration of dyes employed.

### 3.6. Thermodynamic parameters of adsorption

The adsorption isotherm data obtained at different temperatures were used to calculate important thermodynamic parameters such as changes in Gibbs energy $\Delta G^0$ (kJ/mol), enthalpy change $\Delta H^0$ (kJ/mol), and entropy change $\Delta S^0$ (J/mol K). The free energy of the adsorption process considering the adsorption equilibrium constant $K_0$ is given by the following equation:

$$\begin{pmatrix} \Delta G^0 = -RT \ln K_0 \\ \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \end{pmatrix}. \quad (7)$$

From Eq. (7) we get

$$\ln K_0 = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (8)$$

$T$ is the temperature in Kelvin and $R$ is the universal gas constant defined as 8.314 J mol/K. The adsorption distribution coefficient $K_0$ for the adsorption reaction was determined from the slope of the plot of ln($q_e$/$C_e$) against $C_e$ at different temperatures and by extrapolating to $C_e = 0$ according to the method suggested by Khan and Singh (1987).

The values of $\Delta H^0$ and$\Delta S^0$ were obtained from slope and intercept of the plot of ln $K_0$ against 1/$T$ (Fig. 9), and are shown in Table 7. Positive $\Delta H^0$ values suggest that the adsorption process was endothermic in nature, and that an increase of temperature activated the adsorption sites. On the other hand, positive values of $\Delta S°$ imply enhanced randomness of the solid solution interface, during the adsorption of dyes onto the composite. Similar results were also observed for the adsorption of RB on activated carbon (Al-Degs et al., 2008).

When ΔG is positive, the reverse reaction is spontaneous. When ΔG is negative, the forward reaction is spontaneous, and when ΔG is zero, the system has reached an equilibrium state. Positive ΔG values indicate that the adsorption process leads to an increase in Gibbs free energy. In this study the value of ΔG for adsorption on B–Mg(OH)$_2$ is positive (RB) or closer to zero (PB), which indicate the non-spontaneity of the adsorption process and might be reversible. Low values of ΔG are propitious to investigate the possibilities of regeneration of B–Mg(OH)$_2$ for further research.

**Table 6**
Adsorption results of PB and RB dyes from literature applying various adsorbents at $T$ = 298 K. The $q_{max}$-values were taken from Langmuir isotherms.

| Adsorbent | $q_{max}$ (mg/g) | References |
|---|---|---|
| Reactive blue 19 (RB) | | |
| Nano-MgO | 166.7 | Moussavi and Mahmoudi (2009) |
| KSF-montmorillonite | 38.99 | Silva et al. (2012) |
| Nano-MgO | 250 | Nga et al. (2013) |
| Alumina/carbon-nanotube hybrid | 3.67 | Malakootian et al. (2015) |
| Coconut shell based activated carbon | 2.78 | Umar et al. (2015) |
| PPy@$Fe_3O_4$ MNPs | 112.36 | Shanehsaz et al. (2015) |
| Activated carbon | 414.83 | Fadhil Alkaim et al. (2013) |
| Mg(OH)$_2$-bentonite | 66.90 | This work (Langmuir isotherm) |
| Reactive blue 2 (PB) | | |
| Chitosane | 2.498 | Groen et al. (2004) |
| Activated carbon | 164.7 | Al-Degs et al. (2008) |
| Aluminium hydroxide sludge | 14.92 | Uçar et al. (2011) |
| Na-bentonite | 31.58 | Ayari et al. (2014) |
| Mg(OH)$_2$-bentonite | 40.22 | This work (Langmuir isotherm) |

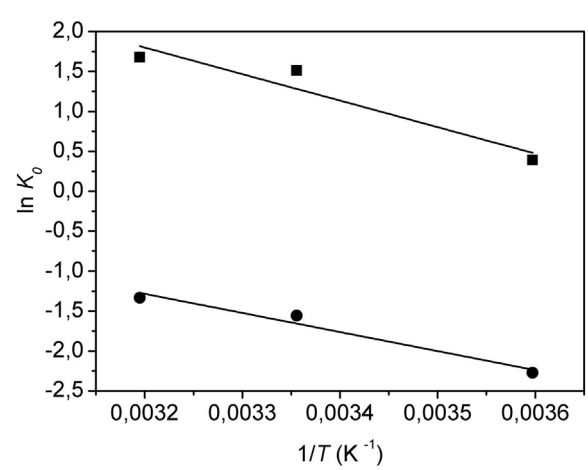



**Fig. 9.** Plots of ln $K_0$ versus 1/$T$ for PB (■) and RB (●). Continuous lines represent fits of the experimental data. Conditions: Dye concentration 100 mg/L; $m_s$ = 2 g/L; pH = 6.5; contact time: 3 h.

**Table 7**
Thermodynamic parameters for the adsorption of PB and RB on B–Mg(OH)$_2$ composite.

| $T$ (K) | PB | | | RB | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta G^0$ (kJ/mol) | $\Delta H^0$ (kJ/mol) | $\Delta S^0$ (J/mol K) | $\Delta G^0$ (kJ/mol) | $\Delta H^0$ (kJ/mol) | $\Delta S^0$ (J/mol K) |
| 278 | −0.90 | | | 5.25 | | |
| 298 | −3.74 | 27.00 | 101.28 | 3.85 | 19.46 | 51.55 |
| 313 | −4.37 | | | 3.47 | | |

Physical adsorption and chemisorption can be classified, to a certain extent, by the magnitude of the enthalpy change $\Delta H^0$. It is accepted that bonding strengths of <84 kJ/mol are typically those of physical adsorption type bonds. Chemisorption bond strengths can range from 84 to 420 kJ/mol (Atkins and De Paula, 2014; Liu and Liu, 2008). Based on this, the adsorption of reactive dyes on B–Mg(OH)$_2$ appears to be a physical adsorption process.

### 3.7. Effect of pH

The interaction between dye and adsorbent depends on their structures. The dyes are complex organic compounds with different functional groups and unsaturated bonds, so they show different ionization levels at different pH values. Blank studies for PB and RB dyes were carried out in the pH range of 2–12. The dye solutions were kept for 1 h after the pH adjustment and thereafter, the absorbance of the solutions was measured. The results showed that changing the pH or increasing the temperature from 5 to 40 °C did not cause any significant changes on the absorbance spectra of both dyes.

Fig. 10 illustrates the effect of pH on zeta potential of B–Na$^+$ and B–Mg(OH)$_2$. The Zeta potential of B–Na$^+$ was more negatively charged than B–Mg(OH)$_2$ due to the highest isomorphic substitution of the structural lattice of bentonite, explaining the higher CEC value: CEC (B–Na$^+$) = 1.013 mmol/g compared to CEC (B–Mg(OH)$_2$) = 0.358 mmol/g. No point of zero charge of B–Na$^+$ and B–Mg(OH)$_2$ could be found because of their permanent negative charges due to isomorphic substitution and/or structure defects. The zeta potential of B–Mg(OH)$_2$ was slightly negative, probably because of the presence of more polar acid Si–O$^-$ groups or basic Mg(OH) sites at the edges of the adsorbent particles.

The p$K_a$ values of the dyes were calculated by plotting the buffer intensity of dyes against equilibrium pH (Figure not presented here), yielding a dissociation constant of 5.5 for PB (p$K_a$ = 5.5) and 6.3 for RB (p$K_a$ = 6.3). Considering the p$K_a$ value, the neutral compounds (PB and RB) were transformed to anionic forms with either negative charge [PB]$^-$ and [RB]$^-$ at pH > p$K_a$ or positive charge [PB]$^+$ and [RB]$^+$ at pH < p$K_a$. Several polar functional groups located on dyes can interact with B–Mg(OH)$_2$ (–S–O; –C–O; –Cl; –NH; –NH$_2$).

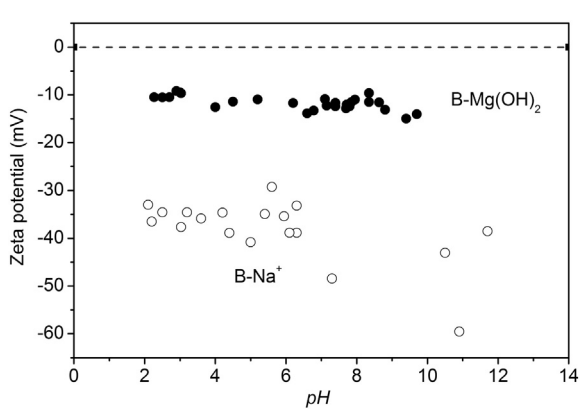



**Fig. 10.** Zeta potential as function of pH of B–Na$^+$ and B–Mg(OH)$_2$ solutions.

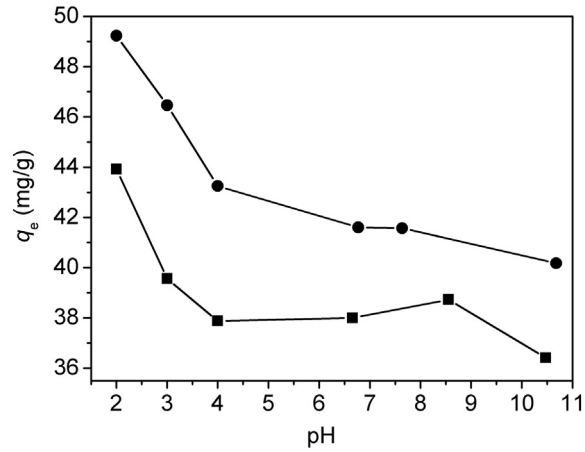



**Fig. 11.** Effect of pH on removal of PB (■) and RB (●) by B–Mg(OH)$_2$. Conditions: dye concentration 100 mg/L; $m_s$ = 2 g/L; $T$ = 298 ± 1 K; contact time: 3 h.

The adsorption capacity as function of the initial pH value was investigated at a fixed concentration, i.e., 100 mg/L, over a pH range from 2 to 11. As shown in Fig. 11, the adsorption capacity of the composite material was higher under acidic conditions, and then maintained a relatively high adsorption amount in the range of pH = 4–8 before dropping to lower values at pH = 8–10. Maximum adsorbed quantities of 43.92 mg/g and 49.23 mg/g were achieved at pH = 2 and minimum adsorbed quantities of 36.41 mg/g and 40.18 mg/g were obtained at pH = 11 for PB and RB, respectively. It was found that the surface of B–Mg(OH)$_2$ was negatively charged at all pH values investigated (2.0–11.0). The fact that the adsorption capacity of PB and RB on B–Mg(OH)$_2$ at pH = 2 was higher than that at other pH values, was attributed to electrostatic attraction between the cationic dye and the negatively charged adsorbent. At pH > p$K_a$, the change of the ionic dye-form from being cationic to anionic could delay the dye adsorption onto B–Mg(OH)$_2$, thus leading to the observed decrease of the adsorption capacity. However, experimental data evidenced a strong interaction between the clay surface and the dye (see Fig. 6b), thereby suggesting that the effect of van der Waals- and π–π-interactions cannot be neglected and, indeed, they appear to be dominant.

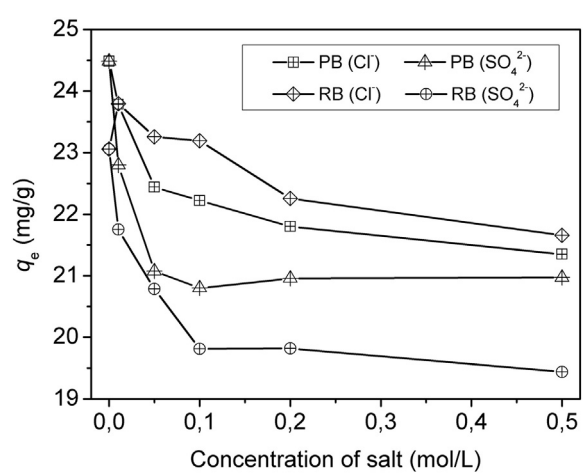



**Fig. 12.** Effect of electrolyte concentration on the adsorption of PB and RB by B–Mg(OH)$_2$ composite. Conditions: dye concentration 50 mg/L; $m_s$ = 2 g/L; pH = 6.5; $T$ = 298 ± 1 K; contact time: 3 h.

### 3.8. Effect of electrolytes on the adsorption efficiency

During dyeing of fabric with reactive or acid dyes, large amounts of salts are generally employed. $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$ are common co-existing anions together with dyes in wastewater (Han et al., 2007). Theoretically, when the electrostatic forces between the adsorbent surface and adsorbate ions are attractive, as it is the case in this system, an increase in ionic strength will decrease the adsorption capacity. Conversely, when the electrostatic attraction is repulsive, an increase in ionic strength will increase adsorption (Newcombe and Drikas, 1997; Alberghina et al., 2000; German-Heins and Flury, 2000).

The effect of $Cl^-$ and $SO_4^{2-}$ on PB and RB removal by B–$Mg(OH)_2$ adsorbent is shown in Fig. 12. When the dye solution contained NaCl and $Na_2SO_4$, the uptake of dye was reduced. The removal of the dyes lowered down by increasing the concentration of the salts. This effect was pronounced even for low concentrations of $Na_2SO_4$ in the dye solution because $SO_4^{2-}$ is more negative than $Cl^-$. This behaviour can be explained by interaction between the surface and added solutes, which may block some of the active adsorption sites for the dye molecules. $Cl^-$ ions on NaCl or $SO_4^{2-}$ ions on $Na_2SO_4$ may interfere with the electrostatic attraction between $SO_3^-$ groups on dyes and the positive charge on B–$Mg(OH)_2$.

### 3.9. Comparison of adsorption capacity of B–$Mg(OH)_2$ with activated carbon

The dyes removal capacity of B–$Mg(OH)_2$ and activated carbon were compared in Fig. 13 with PB and RB solutions ranging in concentration from 10 to 150 mg/L, concentration of adsorbent 2 g/L and pH = 6.5. Fig. 13 reveals that B–$Mg(OH)_2$ shows better adsorption capacity than activated carbon, for both dyes, PB and RB.

Studies using Langmuir isotherms came to unsatisfactory results for activated carbon. The profiles of adsorption isotherms of PB and RB dyes have been described by the Freundlich model by means of Eq. (5). Based on these isotherms, the Freundlich coefficients for the dye adsorption were calculated, as shown in Table 8.

The Freundlich model did not provide any information about the saturation adsorption capacity as well as the Langmuir model, assuming that the distribution of the heat on the adsorbent surface is nonuniform, namely a heterogeneous adsorption. The Freundlich adsorption model is the one that best correlates to studies conducted with activated carbon, yielding $R^2$ values equal to 0.993 and 0.940 for PB and RB dyes, respectively. Coefficients $n$ and $k_f$ (Table 8) demonstrated that the B–Mg$(OH)_2$ is a more effective adsorbent than activated carbon for the removal of textile dyes in aqueous solutions.

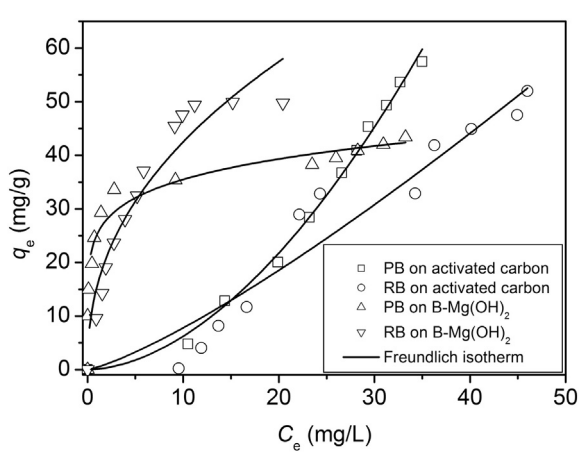



**Fig. 13.** Comparison of the adsorption capacities of B–$Mg(OH)_2$ with activated carbon for both PB and RB (conditions: dye concentration 10–150 mg/L; $m_s$ = 2 g/L; pH = 6.5; $T$ = 298 ± 1 K; contact time: 3 h).

**Table 8**
Comparison of Freundlich coefficients for the dye adsorption on activated carbon and B–$Mg(OH)_2$.

| Adsorbent | Dye | $k_f$ (mg/g)$^{1-1/n}$ | $n$ | $R^2$ |
|---|---|---|---|---|
| Activated carbon | PB | 0.09 | 1.80 | 0.993 |
| Activated carbon | RB | 0.43 | 1.25 | 0.910 |
| B–$Mg(OH)_2$ | PB | 25.28 | 0.14 | 0.941 |
| B–$Mg(OH)_2$ | RB | 15.57 | 0.43 | 0.907 |

### 3.10. Recycling of the B-$Mg(OH)_2$ adsorbent

Regeneration of the adsorbent is of crucial importance with regards to practical applications. In contrast with numerous results reported in literature, desorption experiments of dyes from the adsorbent B–Mg$(OH)_2$ were carried out by using only distilled water as solvent to prevent the destruction of adsorbent and to simulate real situations for environmentally friendly depollution processes. Repeated adsorption/desorption cycles were performed to examine the recyclability of B–$Mg(OH)_2$ and to analyse the recovery efficiency of the dyes. Each cycle consisted of loading the adsorbent with an aqueous dye solution ($C_0$ = 100 mg/L) followed by elution of the bound dyes with $H_2O$ at pH = 6.5. The results are depicted in Fig. 14a for RB and in Fig. 14b for PB.

During the adsorption/desorption cycles, the percentage of removal slightly decreased, and shows the regeneration efficiency of B–$Mg(OH)_2$

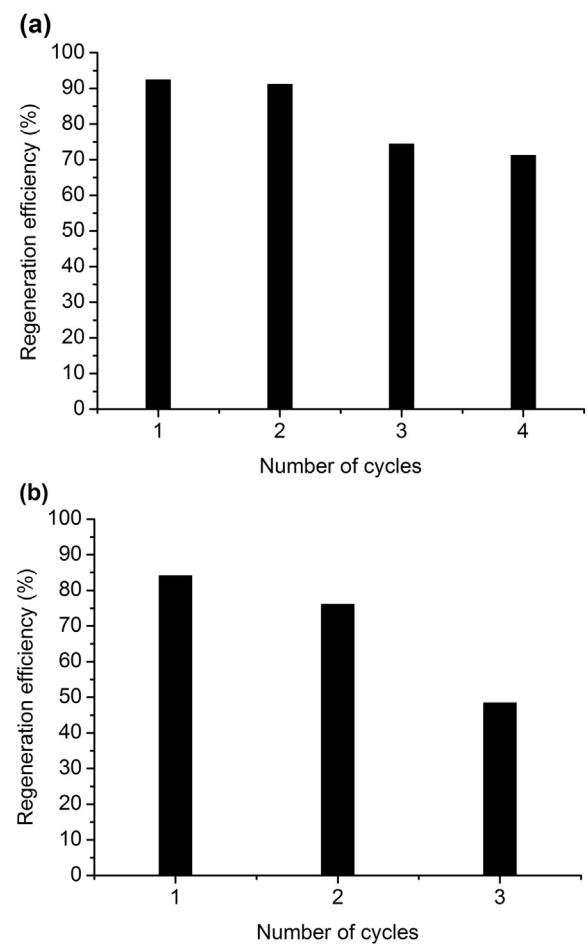



**Fig. 14.** Results from repeated adsorption/desorption cycles of a) RB and b) PB on B–Mg$(OH)_2$ (conditions: dye concentration 100 mg/L; $m_s$ = 2 g/L; pH = 6.5; $T$ = 298 ± 1 K; contact time: 3 h).

after four adsorption–desorption cycles for RB and after three adsorption–desorption cycles for PB. The regeneration efficiency $R$ can be calculated using Eq. (9):

$$R\% = \frac{q_{e,i}}{q_e} \times 100\%. \quad (9)$$

where $q_{e,i}$ and $q_e$ (mg/g) are the adsorption capacity of regenerated adsorbent and the original adsorption capacity of adsorbent, respectively. The $R$ of B–Mg(OH)$_2$ reached 92.5% for RB and 84.0% for PB after the first cycle, and the regeneration efficiency was reduced after four cycles to 71.19% for RB and to 48.4% for PB, which indicated that B–Mg(OH)$_2$ could be effectively recovered and reused, which is not the case for activated carbon.

### 3.11. Application of B–Mg(OH)$_2$ to dye wastewater samples

The study of the application of B–Mg(OH)$_2$ to real water samples (wastewater from a textile plant and tap water subjected to dye contamination) was carried out by adding 50 mg of B–Mg(OH)$_2$ to 25 mL of dye solution and shaking the mixture at 298 K for 3 h. The removal refers to wastewater constituents absorbing at 600 nm and was computed using Eq. (10):

$$\%\text{Removal} = \left[\frac{A_0 - A}{A_0}\right] x\ 100 \quad (10)$$

where % Removal represents the percentage removal, $A_0$ stands for the initial absorption, and $A$ is the absorption after the adsorption process.

The % removal in wastewater and in tap water reached up to 95% and 92%, respectively. This high dye removal efficiency of B–Mg(OH)$_2$ result from acidic pH and it indicates the great application potential of B–Mg(OH)$_2$ to remove dyes from wastewater.

## 4. Discussion

In view of the obtained results, it is evident that Mg(OH)$_2$ coating process significantly enhanced the adsorption of reactive dyes. At pH = 6.5 > p$K_a$, reactive dyes are predominantly in the anionic form and are expected to be repelled by the negatively charged surfaces of montmorillonite. The shapes of adsorption isotherms (Fig. 8) and the values summarized in Tables 5 and 7 clearly indicate that the coating of bentonite with Mg(OH)$_2$ strongly and positively influenced dyes adsorption. The B–Mg(OH)$_2$ contains more polar acid Si-O$^-$ groups and basic Mg(OH) sites which tend to react with many polar organic compounds and various functional groups. The capability of B–Mg(OH)$_2$ to adsorb reactive dyes suggest that van der Waals and π − π interactions occur between the OH groups on the clay. The pH exerts significant impact on ion adsorption on the surface of the composite, particularly on the degree of ionization of adsorbate. The maximum adsorption capacities were achieved at pH = 2. No point of zero charge of B–Mg(OH)$_2$ could be found. The electrostatic interaction might have occurred between cationic dyes and the negatively charged surface of B–Mg(OH)$_2$. However, the adsorption was found under basic conditions, indicating the presence of intermolecular interaction.

Dye molecules would be adsorbed with their $SO_3^-$ groups oriented towards the Mg–OH interlayer surfaces. The latter represent pH-dependent positive charges which might be obscured by negatively charged groups, especially by silicate anions adsorbed on the surface and by Si-OH and Mg–OH groups at the edge faces. These faces are considered to be pH-dependent, being positive at low pH and negative at high pH. The positive charges might, again, be obscured by adsorbed anions. In such an arrangement, two types of adsorption might be postulated: a physical adsorption mediated by coulombic forces and chemical adsorption through a ligand exchange mechanism with reactive functional Mg–OH/OH$_2$ groups on the surface, forming strong inner-sphere complexes. The amount of adsorbed dyes and their affinity for the adsorbent considerably decreased in the electrolyte solution (Fig. 12). $Cl^-$, $SO_4^{2-}$, PB and RB strongly compete for adsorption sites of dirty bentonite. For these reasons, $SO_4^{2-}$ may compete with $SO_3^-$ dye groups for adsorption sites of B–Mg(OH)$_2$ much strongly than $Cl^-$, thus preventing dye adsorption. As a consequence, several adsorption sites were preferentially occupied by $SO_4^{2-}$ and $Cl^-$ were not available for interacting with dye anions.

## 5. Conclusion

In this study, a successful brucite-coated bentonite was developed for the removal of anionic dyes from water. The maximum adsorption capacities for reactive dyes PB and RB were estimated at 298 K as 40.22 and 66.90 mg dye/g adsorbent, respectively. This adsorption process was found to be better fitted by the Langmuir model. Thermodynamic studies showed that the adsorption of dyes was more favourable at higher temperatures; the positive value of enthalpy for the adsorption of dyes indicates an endothermic process, suggesting that the mechanism would be of physical nature.

The suitability of the kinetic models for the adsorption of dye on magnesium hydroxide coated bentonite was also discussed. The adsorption kinetics of the dye obeyed pseudo-second order adsorption kinetics. The adsorption of reactive dyes onto composite was a pH-dependent process with maximum removal efficiency at the initial pH < 8. The adsorption capacity of adsorbent was also decreased by presence of electrolytes (NaCl or $Na_2SO_4$). A higher concentration or more valences of other anions present in the dye solution will increasingly reduce the efficiency of adsorbent to remove reactive dyes.

## Acknowledgements

This work has been accomplished in the framework of an international research programme. The authors gratefully acknowledge the support of the Algerian Ministry of Higher Education and Scientific Research, the University of Sciences and Technology of Oran/Algeria, the CNRS, CAMPUSFRANCE, and the University Lille — Sciences and Technologies/France. The authors would also like to thank Dr. C. Beyens from UMET and Drs. P. Roussel and C. Pierlot from UCCS-unit/University Lille 1 for their experimental support.

## References

Akçay, G., Yurdakoç, K.M., 1999. Nonyl and dodecylamines intercalated bentonite and illite from Turkey. Turk. J. Chem. 23, 105–113.
Aksakal, O., Ucun, H., 2010. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of the biosorption of textile dye (reactive red 195) onto *Pinus sylvestris* L. J. Hazard. Mater. 181, 666–672.
Alberghina, G., Bianchini, R., Fichera, M., Fisichella, S., 2000. Dimerization of cibacron blue F3GA and other dyes: influence of salts and temperature. Dyes Pigments 46, 129–137.
Al-Degs, Y.S., El-Barghouthi, M.I., El-Sheikh, A.H., Walker, G.M., 2008. Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon. Dyes Pigments 77, 16–23.
Amin, E., Khairul, A.K., Hadi, N., 2010. Physicochemical characteristics of phosphoric acid stabilized bentonite. Electron. J. Geotech. Eng. 15, 327–336.
Asouhidou, D.D., Triantafyllidis, K.S., Lazaridis, N.K., Matis, K.A., Kim, S., Pinnavaia, T.J., 2009. Sorption of reactive dyes from aqueous solutions by ordered hexagonal and disordered mesoporous carbons. Microporous Mesoporous Mater. 117, 257–267.
Atkins, P., De Paula, J., 2014. Atkins' Physical Chemistry. 10th ed. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, pp. 939–940.
Ayari, F., Berez, M., Ayadi, T., 2014. Biosorption of an anionic textile dye from aqueous solution by natural non-absorbent as solution to reduce toxic dye pollutant from wastewater. Modelling and kinetic study. Int. J. Engin. Innov. Technol. 4, 215–224.
Bailey, S.W., 1988. Chlorites: structures and crystal chemistry. Rev. Mineral. Geochem. 19, 347–398.
Balci, S., Gökçay, E., 2009. Pore structure and surface acidity evaluation of Fe-PILCs. Turk. J. Chem. 33, 843–856.
Bouberka, Z., Kacha, S., Kameche, M., Elmaleh, S., Derriche, Z., 2005. Sorption study of an acid dye from aqueous solutions using modified clays. J. Hazard. Mater. B119, 117–124.

Bouberka, Z., Khenifi, A., Sekrane, F., Bettahar, N., Derriche, Z., 2008. Adsorption of direct red 2 on bentonite modified by cetyltrimethylammonium bromide. Chem. Eng. J. 136, 295–305.

Bouberka, Z., Bentaleb, K., Benabbou, K.A., Maschke, U., 2014. Adsorption of two dyes by $Mg(OH)_2$: procion blue HB and remazol brilliant blue R. Springer Proc. Phys. 155, 463–468.

Caillère, S., Hénin, S., 1949. Experimental formation of chlorites from montmorillonite. Mineral. Mag. 28, 612–620.

Chen, K.C., Chen, C.F., Lee, J.H., Wu, T.-L., Hwang, C.L., Tai, N.H., Hsiao, M.C., 2007. Low-temperature CVD growth of carbon nanotubes for field emission application. Diam. Relat. Mater. 16, 566–569.

Diaz, E., Munoz, E., Vega, A., Ordonez, S., 2008. Enhancement of the $CO_2$ retention capacity of X zeolites by Na and Cs-treatments. Chemosphere 70, 1375–1382.

Ding, C.S., Zeng, H.M., Fu, J., Huang, Y., Peng, F., Xu, Z.R., 2011. Study on the preparation and adsorption capability concerning $Cd^{2+}$ of magnesium salt modified sand. J. Lanzhou Univ. (Nat. Sci.) 47, 122–125.

Dogan, M., Alkan, M., 2003. Adsorption kinetics of methyl violet onto perlite. Chemosphere 50, 517–528.

Dogan, M., Alkan, M., Onganer, Y., 2000. Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite. Water Air Soil Pollut. 120, 229–248.

Dutta, S., Parsons, S.A., Bhattacharjee, C., Jarvis, P., Datta, S., Bandyopadhyay, S., 2009. Kinetic study of adsorption and photo-decolorization of reactive red 198 on $TiO_2$ surface. Chem. Eng. J. 155, 674–679.

Eren, E., Afsin, B., Onal, Y., 2009. Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite. J. Hazard. Mater. 161, 677–685.

Eren, E., Tabak, A., Eren, B., 2010. Performance of magnesium oxide coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution. Desalination 257, 163–169.

Fadhil Alkaim, A., Saad Abd Ali, Z., Talib Mouared, Y., 2013. Study the adsorption of remazol brilliant blue dye from aqueous solutions using bioresource activated carbon, Iraqi Nat. J. Chem. 52, 369–381.

Freundlich, H.M.F., 1906. Über die Adsorption in Lösungen. Z. Phys. Chem. 57 (A), 385–470.

German-Heins, J., Flury, M., 2000. Sorption of brilliant blue FCF in soils as affected by pH and ionic strength. Geoderma 97, 87–101.

González-Rodríguez, B., Trujillano, R., Rives, V., Vicente, M.A., Gil, A., Korili, S.A., 2015. Structural, textural and acidic properties of Cu-, Fe- and Cr-doped Ti-pillared montmorillonites. Appl. Clay Sci. 118, 124–130.

Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Moulijn, J.A., Pérez-Ramírez, J., 2004. On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium. Microporous Mesoporous Mater. 69, 29–34.

Han, R., Zou, W., Yu, W., Cheng, S., Wang, Y., Shi, J., 2007. Biosorption of methylene blue from aqueous solution by fallen phoenix tree's leaves. J. Hazard. Mater. 141, 156–162.

Ho, Y.S., McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. Water Res. 34, 735–742.

Hubicki, Z., Zieba, E., Wojcik, G., Ryczkowski, J., 2009. FTIR/PAS and SEM EDX studies on aluminosilicates modified by Cs(I) Th(IV) and U(VI). Acta Phys. Pol. A 116, 312–314.

Hunger, K., 2007. Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.

İşçi, S., Ünlü, C.H., Atici, O., Güngör, N., 2006. Rheology and structure of aqueous bentonite polyvinyl alcohol dispersions. Bull. Mat. Sci. — Ind. Acad. Sci. 29, 454–456.

Jeppu, G.P., Clement, T.P., 2012. A modified Langmuir–Freundlich isotherm model for simulating pH-dependent adsorption effects. J. Contam. Hydrol. 129–130, 46–53.

Katcho, N.A., Urones-Garrote, E., Ávila-Brande, D., Gómez-Herrero, A., Urbonaite, S., Csillag, S., Lomba, E., Agulló-Rueda, F., Landa-Cánovas, A.R., Otero-Díaz, L.C., 2007. Carbon hollow nanospheres from chlorination of ferrocene. Chem. Mater. 19, 2304–2307.

Khan, A.A., Singh, R.P., 1987. Adsorption thermodynamics of carbofuran on Sn(IV) arsenosilicate in $H^+$, $Na^+$ and $Ca^{2+}$ forms. J. Colloid Sci. 24, 33–42.

Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., Petrakis, D.E., Pomonis, P.J., 2000. Removal of herbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays. Fe–Al pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates, Water Res. 34, 3123–3136.

Kyzas, G.Z., Lazaridis, N.K., 2009. Reactive and basic dyes removal by sorption onto chitosan derivatives. J. Colloid Interface Sci. 331, 32–39.

Lagergren, S., 1898. Zur Theorie der sogenannten Adsorption gelöster Stoffe. K. Sven. Vetenskapsakad. Handl. 24, 1–39.

Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. J. Am. Chem. Soc. 38, 2221–2295.

Lin, J.X., Wang, L., 2009. Adsorption of dyes using magnesium hydroxide-modified diatomite. Desalin. Water Treat. 8, 263–271.

Liu, Y., Liu, Y.J., 2008. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. Sep. Purif. Technol. 61, 229–242.

Lueck, H.B., Rice, B.L., McHale, J.L., 1992. Aggregation of triphenylmethane dyes in aqueous solution: dimerization and trimerization of crystal violet and ethyl violet. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 48, 819–828.

Malakootian, M., Mansoorian, H.J., Hosseini, A., Khanjani, N., 2015. Evaluating the efficacy of alumina/carbon nanotube hybrid adsorbents in removing azo reactive red 198 and blue 19 dyes from aqueous solutions. Process. Saf. Environ. Prot. 96, 125–137.

Moussavi, G., Mahmoudi, M., 2009. Removal of azo and anthraquinone reactive dyes from industrial wastewaters using MgO nanoparticles. J. Hazard. Mater. 168, 806–812.

Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.K., 2009. Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: kinetic and equilibrium studies. Appl. Clay Sci. 42, 583–590.

Newcombe, G., Drikas, M., 1997. Adsorption of NOM activated carbon: electrostatic and non-electrostatic effects. Carbon 35, 1239–1250.

Nga, N.K., Hong, P.T.T., Lam, T.D., Huy, T.Q., 2013. A facile synthesis of nanostructured magnesium oxide particles for enhanced adsorption performance in reactive blue 19 removal. J. Colloid Interface Sci. 398, 210–216.

Pradeep Kumar, B.M., Shivaprasad, K.H., Raveendra, R.S., Hari Krishna, R., Karikkat, S., Nagabhushana, B.M., 2014. Preparation of $MnO_2$ nanoparticles for the adsorption of environmentally hazardous malachite green dye. Int. J. Appl. Innov. Eng. Manage. (IJAIEM) 3, 102–106.

Shanehsaz, M., Seidi, S., Ghorbani, Y., Shoja, S.M.R., Rouhani, S., 2015. Polypyrrole-coated magnetic nanoparticles as an efficient adsorbent for RB19 synthetic textile dye: removal and kinetic study. Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 149, 481–486.

Shen, J.-M., Xu, L., Liu, Y.-G., Lu, C.-L., Hou, W.-H., Zhu, J.-J., 2008. Wet chemistry self-seeded surface-deposition process toward amorphous carbon nanotubes and their electrochemical application. Chem. Mater. 20, 3034–3041.

Shkatulov, A., Ryu, J., Kato, Y., Aristov, Y., 2012. Composite material "$Mg(OH)_2$/vermiculite": a promising new candidate for storage of middle temperature heat. Energy 44, 1028–1034.

Silva, M.M.F., Oliveira, M.M., Avelino, M.C., Fonseca, M.G., Almeida, R.K.S., Silva Filho, E.C., 2012. Adsorption of an industrial anionic dye by modified-KSF-montmorillonite: evaluation of the kinetic, thermodynamic and equilibrium data. Chem. Eng. J. 203, 259–268.

Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniewska, T., 1985. Reporting physisorption data for gas–solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. Pure Appl. Chem. 57, 603–619.

Sun, J., Wang, H., Sun, B., 2011. Study on adsorption of weak acid red B on activated carbon modified by magnesium salt. Chin. J. Environ. Engin. 5, 261–266.

Suzuki, T., Okuhara, T., 2001. Change in pore structure of MFI zeolite by treatment with NaOH aqueous solution. Microporous Mesoporous Mater. 43, 83–89.

Uçar, B., Güvenç, A., Mehmetoğlu, Ü., 2011. Use of aluminium hydroxide sludge as adsorbents for the removal of reactive dyes: equilibrium. Thermodynamic, and Kinetic Studies, Hydrology: Current Res. 2, 2–8.

Umar, I.A., Giwa, A., Salisu, B., Sallahudeen, M., Mustapha, A., 2015. Kinetics, equilibrium and thermodynamics studies of C.I. reactive blue 19 dye adsorption on coconut shell based activated carbon. Int. Biodeterior. Biodegrad. 102, 265–273.

Unuabonah, E.I., Adebowale, K.O., Dawodu, F.A., 2008. Equilibrium, kinetic and sorber design studies on the adsorption of aniline blue dye by sodium tetraborate-modified kaolinite clay adsorbent. J. Hazard. Mater. 157, 397–409.

Vlasova, M., Dominguez-Platiño, G., Kakazey, N., Dominguez-Platiño, M., Juarez-Romero, D., Enríquez Méndez, Y., 2003. Structural phase transformations in bentonite after acid treatment. Sci. Sinter. 35, 155–166.

Xeidakis, G.S., 1996. Stabilization of swelling clays by $Mg(OH)_2$. Factors affecting hydroxy-Mg-interlayering in swelling clays. Eng. Geol. 44, 93–106.

Xu, J., Li, Y., Xie, Y., 2006. Adsorption of hydroxyl-metal pillared bentonite to phosphate. Non-Met. Mines 5, 44–46.

Yariv, S., Borisover, M., Lapides, I., 2011. Few introducing comments on the thermal analysis of organoclays. J. Therm. Anal. Calorim. 105, 897–906.

Zaker, Y., Hossain, M.A., Islam, T.S.A., 2013. Adsorption kinetics of methylene blue onto clay fractionated from Bijoypur soil, Bangladesh. Res. J. Chem. Sci. 3, 65–72.

Zeynep, E., Filiz, N.A., 2006. Adsorption of reactive black 5 from an aqueous solution: equilibrium and kinetic studies. Desalination 194, 1–10.

Zhao, L., Zou, W., Zou, L., He, X., Song, J., Ha, R., 2010. Adsorption of methylene blue and methyl orange from aqueous solution by iron oxide-coated zeolite in fixed bed column: predicted curves. Desalin. Water Treat. 22, 258–264.

Zhu, L., Zhu, R., 2007. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic–organic bentonites from water. Sep. Purif. Technol. 54, 71–76.