

ORIGINAL RESEARCH PAPER

**HAUTE EFFICACITÉ D'ADSORPTION DU COLORANT
BASIQUE (CRISTAL VIOLET) SUR LA
MONTMORILLONITE ALGÉRIENNE**

**HIGH EFFICIENCY ADSORPTION PERFORMANCE OF
BASIC DYE (CRYSTAL VIOLET) ONTO ALGERIAN
MONTMORILLONITE**

Naziha Ladjal¹, Smail Terchi^{2,3*}, Hadi Debih⁴

¹*École Normale Supérieure de Bou-Saada, M'Sila, Algérie*

²*Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, Faculté des Sciences, Laboratoire
Matériaux et Energies Renouvelables. B.P. 166, Ichbilia, M'Sila, 28000, Algérie*

³*Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, Faculté des Sciences, Département de
Chimie, B.P. 166, Ichbilia, M'Sila, 28000, Algérie*

⁴*Université Mohamed Boudiaf de M'Sila, Faculté des Sciences et Technologie,
Laboratoire de Valorisation des Matériaux et Mécanique des Structures,
B.P. 166, Ichbilia, M'Sila, 28000, Algérie*

*Corresponding author: smail.terchi@univ-msila.dz

Received: October, 31, 2023

Accepted: March, 14, 2024

Abstract: The Algerian montmorillonite clay in raw and purified form was evaluated as adsorbent for Crystal Violet (CV) cationic dye. The experimental results show that, the adsorption was *pH* independent when the adsorption capacity of CV dye was unchanged for large initial *pH*. The pseudo-second-order kinetic model provided the best fit to the experimental data for the adsorption of dye by both clays. The equilibrium adsorption data were analyzed by Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich isotherm models. The best fit of experimental data was obtained by the Langmuir isotherm model. The maximum adsorption capacity of the raw clay calculated by the Langmuir isotherm model is 330 mg·g⁻¹ at 20 °C. It is increased in fractionated sodic clay sample (381 mg·g⁻¹). The effect of temperature on the adsorption of crystal violet was investigated. The results show that the enthalpy of adsorption of CV is negative signifying that the process is exothermic. Physisorption is the prevailing mechanism for dye adsorption. Negative value of entropy shows an ordering of the adsorbed dye at the surface of adsorbent throughout the adsorption process. The negative value of ΔG° indicates the spontaneity of adsorption process. The increase in ΔG° value when the temperature was increased indicate a decrease in feasibility and spontaneity of adsorption at higher temperatures which confirm the physisorption nature of crystal violet.

Keywords: *adsorption, cationic dyes, efficiency, montmorillonite, thermodynamic study*

INTRODUCTION

Le Cristal Violet (CV) est un colorant utile et courant dans différentes industries telles que les textiles et la teinture pharmaceutique, il est perçu comme un composé récalcitrant en raison de sa non-biodégradabilité [1]. Il a des effets cancérigènes, mutagènes et redoutables pour l'homme [2]. Malheureusement, de nombreuses industries rejettent leurs eaux usées dans la mer ou les rivières, ce qui entraîne la pollution des sources d'eau souterraines et de surface. Diverses méthodes physiques, chimiques et biologiques, y compris l'ozonation et l'oxydation [3], coagulation/floculation [4], dégradation sonochimique, dégradation électrochimique, séparation membranaire [5 – 7] et processus biologique [8] ont été utilisées pour traiter les eaux usées contenant des colorants. Mais la plupart de ces méthodes conventionnelles commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace, en plus elles sont aussi très coûteuses.

L'adsorption est une méthode de séparation très efficace, elle est actuellement considérée comme la plus utilisée pour le traitement des eaux usées en termes de : coût initial, de simplicité de conception, d'élimination efficace des colorants toxiques des solutions aqueuses et de facilité d'utilisation. De nombreux adsorbants ont été testés pour réduire les concentrations de colorants dans les solutions aqueuses, tels que le charbon actif [9, 10], les zéolites [11], d'autres biosorbants rapportés par Kankılıç *et al.* [12] et Georgin *et al.* [13] et les minéraux argileux [14, 15].

L'utilisation de matériaux argileux comme adsorbants alternatifs dans le traitement des eaux usées offrent plusieurs avantages en raison de leur faible coût, de leur disponibilité abondante, de leur non-toxicité et de leur potentiel élevé d'échange d'ions pour les polluants chargés. Il existe de nombreux types de matériaux argileux, mais la montmorillonite devrait avoir la capacité de sorption la plus élevée par rapport aux autres [16]. Sa capacité d'adsorption pour les cations et les molécules organiques est élevée en raison de leurs propriétés colloïdales et de leurs couches chargées négativement [17].

L'objectif du présent travail est d'évaluer l'efficacité de la montmorillonite algérienne, en tant qu'adsorbant à faible coût, pour l'élimination du colorant cristal violet en solution aqueuse. Cette méthode est considérée comme une alternative idéale aux méthodes coûteuses actuelles d'élimination des colorants contenus dans les eaux usées issues de l'industrie du textile. L'argile brute a été sodifiée et fractionnée (taille des particules $< 2 \mu\text{m}$) afin d'améliorer sa capacité d'adsorption. Des études d'adsorption ont été réalisées sous divers paramètres tels que le pH, le temps de contact, la dose de l'adsorbant, la concentration initiale de colorant et les effets de la température. Les données cinétiques d'adsorption ont été testées par des modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, de pseudo-second ordre et de diffusion intra-particules. Les isothermes d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Radushkevich.

MATÉRIELS ET MÉTHODES

L'argile utilisée est la montmorillonite (MMT) issue du gisement de Maghnia (Algérie). Elle a été séparée du lot par décantation successive des suspensions aqueuses. Le cristal violet a été fourni par Biochem Chemopharma Company (France). La matière première

a été séchée au four à 110 °C pendant quatre jours, broyée dans un mortier d'agate et tamisée dans un filtre de 90 µm. La poudre obtenue a été immergée dans une solution de H₂O₂ (30 %) pendant 48 h afin d'éliminer les matières organiques. La suspension d'argile a ensuite été lavée sept fois dans de l'eau distillée à 30 °C en utilisant le processus de sédimentation. Séchée à 50 °C pendant cinq jours, le précipité a été tamisé dans un filtre de 90 µm (cet échantillon est désigné par MMT). La MMT brute a été ajoutée à une solution de NaCl avec 1 CEC (mmol/100 g) d'argile et agité pendant 8 h à 70 °C. La suspension a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée en utilisant la méthode de décantation jusqu'à disparition des ions chlorures selon le test effectué avec la solution de nitrate d'argent (AgNO₃) 0,1 N. L'eau a ensuite été ajoutée au précipité et placée dans des tubes pour centrifugation, puis la suspension a été siphonnée par aspiration à l'aide d'une seringue afin de récupérer la fraction montmorillonite dont la granulométrie est < 2 µm. Pour chaque échantillonnage, la procédure a été répétée plusieurs fois pour recueillir une quantité adéquate de montmorillonite sodique fractionnée. La suspension récupérée a ensuite été séchée à 80 °C et broyée avec un mortier. La montmorillonite fractionnée a été conçue comme Na-MMTF. La surface spécifique (SS), la capacité d'échange cationique (CEC) et le point de charge nulle (pH_{PCN}) de chaque échantillon sont présentés dans le Tableau 1 [18].

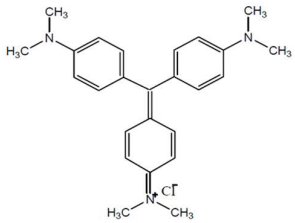
Tableau 1. Surface spécifique (SS), capacité d'échange cationique (CEC) et point de charge nulle (pH_{PCN}) pour les deux montmorillonites algériennes (brute et purifiée)

Argile	SS [m ² ·g ⁻¹]	CEC [mmol/100 g]	pH _{PCN}
MMT brute	869,26	111	7,66
Na-MMTF	1192,91	152	7,82

Expériences d'adsorption du cristal violet

L'adsorption du colorant cationique (Cristal Violet) sur les deux argiles (MMT brute et Na-MMTF) a été étudiée dans des expériences d'adsorption en batch. Les principales propriétés du CV sont rapportées dans le Tableau 2.

Tableau 2. Propriétés du Cristal Violet

Nom chimique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-diène-1-ylidène] diméthylammonium
Formule chimique	C ₂₅ H ₃₀ N ₃ Cl 
Masse molaire [g·mol ⁻¹]	407,97
Taille moléculaire [Å ³]	9,7 ³
λ _{max} [nm]	590
Solubilité dans l'eau à 20 °C [g·L ⁻¹]	9
pH (5 mg·L ⁻¹ , H ₂ O, 20 °C)	6,8

Les effets du temps (cinétique d'adsorption), du pH de la solution, de la dose d'adsorbant, de la concentration (expériences d'équilibre) et de la température (étude thermodynamique) ont été étudiés.

L'étude cinétique a été réalisée à 20 °C. Plusieurs solutions de CV de 20 mL et de concentrations initiales 20, 40 et 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été préparées. Ils ont été mélangés avec 40 mg d'argile dans des tubes bien fermés pour agitation. La concentration de colorant résiduel dans chaque tube a été déterminée après augmentation du temps de contact (entre 2,5 min et 360 min).

Afin de déterminer l'équilibre du système adsorbant-adsorbat, il est nécessaire d'étudier l'effet de la dose d'adsorbant. La dépendance de l'adsorption du CV sur le dosage de l'adsorbant a été étudiée en faisant varier la quantité des deux argiles dans la plage 1 - 4 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, en maintenant tous les autres paramètres constants ($pH = 6$, $C_i = 60 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $t = 18 \text{ h}$, $V = 20 \text{ mL}$ et $T = 20 \text{ °C}$).

Des études de l'effet du pH ont été menées en agitant 20 mL de chaque solution du colorant, à 60 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de concentration, avec 40 mg d'argile pendant 18 h, sur une plage de pH de 3 à 10. Le pH des solutions a été ajusté avec une solution de HNO_3 ou de NaOH à l'aide d'un pH -mètre. Les tubes ont été homogénéisés par agitation à 20 °C.

Les expériences d'équilibre et d'adsorption thermodynamique ont été réalisées dans des tubes bien fermés contenant chacun 40 mg d'argile et 20 mL de la solution du CV de concentration initiale dans la gamme 20 - 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pendant 18 h à différentes températures 20, 30 et 40 °C. Après filtration, les concentrations du CV à l'équilibre ont été déterminées par spectrophotométrie à 590 nm (Shimadzu U-1240). D'après la courbe d'étalonnage, qui a une valeur de coefficient de régression élevée (0,994), les concentrations à l'équilibre du CV ont été calculées à partir de cette relation :

$$C_e = \frac{\text{Absorbance}}{0,115} \quad (1)$$

La quantité du CV adsorbée (q_e) a également été calculée à partir de la différence entre les concentrations initiales et à l'équilibre du colorant :

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) \cdot V}{m} \quad (2)$$

où q_e est la quantité de colorant adsorbé par unité de masse d'argile ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_i et C_e sont les concentrations de colorant initiales et d'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), m est la masse d'argile utilisée et V est le volume de solution (20 mL). Le pourcentage d'élimination (efficacité d'adsorption) du colorant a été calculé par la relation suivante :

$$R(\%) = \left[\frac{C_i - C_e}{C_i} \right] \times 100 \quad (3)$$

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Résultats d'adsorption du colorant

Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur important dans le processus d'adsorption, il influence non seulement la charge de surface de l'adsorbant mais aussi les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Les points de charge nulle (pH_{pcn}) des deux argiles étaient d'environ 7,6 - 7,8. Lorsque $pH < pH_{pcn}$, la surface externe de l'argile est chargée

positivement ($S - OH + H^+ \rightarrow S - OH_2^+$). Cependant, lorsque $pH > pH_{pcn}$, il est chargé négativement ($S - OH + OH^- \rightarrow S - O^- + H_2O$). L'effet du pH sur l'adsorption du colorant CV par les deux argiles est illustré par la Figure 1.

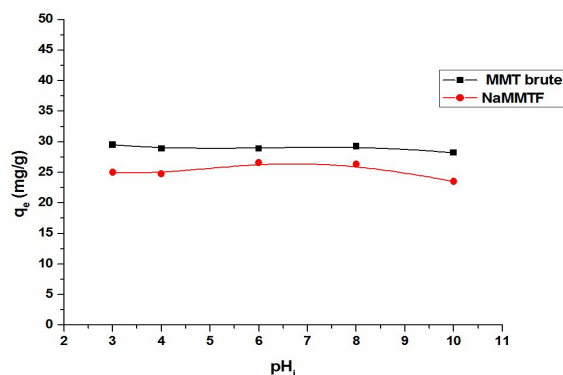


Figure 1. Effet du pH sur l'adsorption du CV par la MMT brute et la Na-MMTF

Le pH de la solution à l'équilibre a une influence minimale pour l'adsorption de CV sur les deux argiles. Cela pourrait être attribué à la nature cationique des molécules du colorant dans la plage de pH (3 - 10) et le processus d'adsorption prédominant du colorant cationique est l'échange cationique avec les cations intercouches de l'argile, ce processus n'a pas été influencé par la variation de pH qui n'affecte que la surface externe de l'argile. Il se produit aussi sur la surface interne chargée négativement de l'argile par échange avec des cations intercouches [19, 20].

Effet de dose d'adsorbant

Sur la Figure 2, on remarque une augmentation de l'efficacité d'élimination du colorant CV qui se produit lorsque la dose de l'adsorbant des deux argiles passe à $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

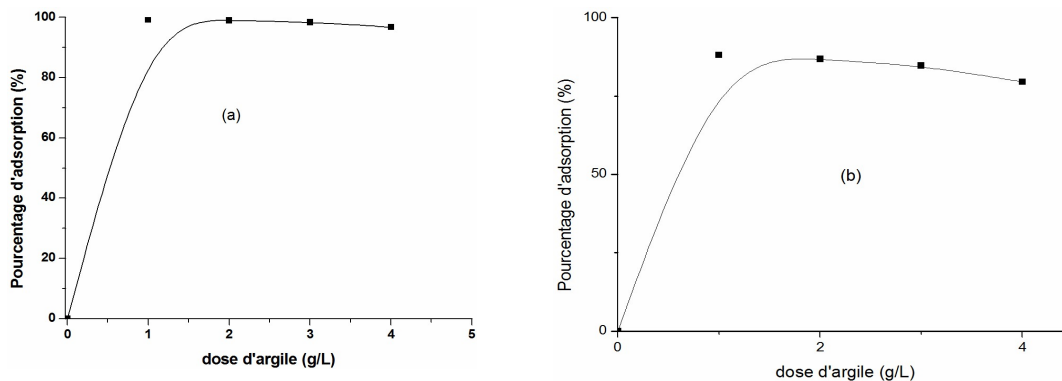


Figure 2. Effet des doses d'adsorbants (MMT brute (a), Na-MMTF(b)) sur l'adsorption du colorant cristal violet

D'une part, cette augmentation de l'efficacité d'élimination du colorant est due à la formation d'un grand nombre de sites d'adsorption actifs à mesure que la quantité d'adsorbant augmente [21].

D'autre part, la diminution progressive de l'efficacité d'élimination, à des doses supérieures à $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, peut s'expliquer par la réduction des sites actifs d'adsorption due à l'agrégation partielle des particules d'adsorbant à des doses d'adsorbant plus élevées [22].

Effet du temps de contact et modélisation de la cinétique d'adsorption

Le temps de contact aide à déterminer le temps ou l'instant optimal auquel l'équilibre d'adsorption est atteint. La plupart des études montrent que l'adsorption des colorants sur les minéraux argileux se produit rapidement au cours des premières minutes de contact, puis progresse graduellement jusqu'à atteindre l'équilibre [23].

Le processus d'élimination du colorant CV sur les deux argiles (MMT brute et Na-MMTF) est représenté par la Figure 3. Elle indique que l'adsorption du cristal violet est rapide au stade initial, puis devient plus lente près de l'équilibre. C'est pourquoi un grand nombre de sites de surface vacants sont disponibles pour l'adsorption pendant la phase initiale du temps de traitement, et après un laps de temps. Les sites de surface vacants restants sont difficiles à saturer en raison des forces répulsives entre le colorant cristal violet adsorbé à la surface des argiles et en phase de solution. Il ressort de la Figure 3 que le temps de contact nécessaire pour atteindre les conditions d'équilibre pour les deux argiles est de 30 min.

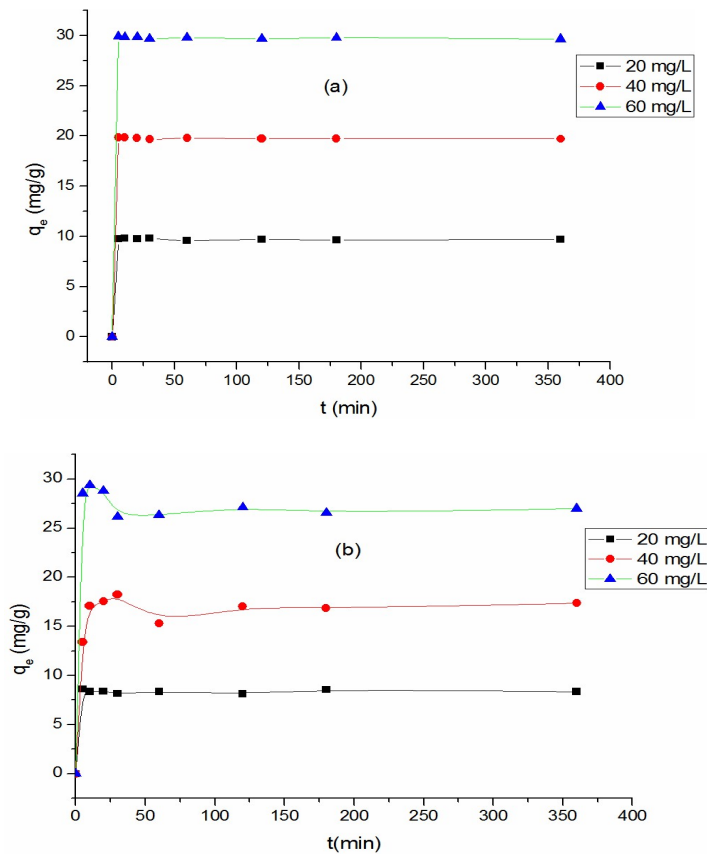


Figure 3. Cinétique d'adsorption du cristal violet sur MMT brute (a) et Na-MMTF (b)

Les constantes de vitesse d'adsorption pour le colorant CV ont été calculées à l'aide des trois modèles cinétiques (équations du pseudo-premier ordre, du pseudo-second ordre et de la diffusion intraparticulaire) afin d'ajuster les résultats expérimentaux.

L'équation du pseudo-premier ordre de Lagergren [24] est :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

où q_e et q_t sont les quantités de colorant adsorbé par unité de poids d'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) au temps d'équilibre et au temps t , respectivement, et k_1 est la constante de vitesse pour la cinétique du premier ordre. La constante de vitesse d'adsorption (k_1) a été déterminée à partir du tracé de la courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de t .

L'équation cinétique du pseudo-second ordre [25] est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (5)$$

où k_2 est la constante de vitesse pour la cinétique du second ordre, q_e et q_t sont la quantité de colorant adsorbé ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) au temps d'équilibre et au temps t , respectivement. Les valeurs de q_e et k_2 ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$) peuvent être déterminées expérimentalement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de t/q_t vs. t . Le taux d'adsorption initial est $h = k_2 \cdot q_e^2$.

Si la diffusion des molécules du colorant sur les surfaces internes des pores et les capillaires de l'adsorbant est l'étape limitant la vitesse [26], les données d'adsorption peuvent être présentées par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{0,5} + C \quad (6)$$

où k_{int} représente la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-0,5}$) et C est une constante ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) qui renseigne sur l'épaisseur de la couche limite. Le tracé de q_t en fonction de $t^{0,5}$ donne une droite passant par l'origine en cas de diffusion intraparticulaire.

La faible valeur de R^2 (Tableau 3) et la différence entre q_{exp} (capacité d'adsorption expérimentale) et $q_{thé}$ (capacité d'adsorption théorique) indiquent que le modèle de pseudo-premier ordre n'est pas adapté pour décrire l'adsorption du CV utilisé dans ce travail.

Tableau 3. Constantes cinétiques pour l'adsorption des colorants CV sur les deux argiles

		MMT brute			Na-MMTF		
		20 [mg·L ⁻¹]	40 [mg·L ⁻¹]	60 [mg·L ⁻¹]	20 [mg·L ⁻¹]	40 [mg·L ⁻¹]	60 [mg·L ⁻¹]
Pseudo premier-ordre	$q_{e(\text{exp})}$ [mg·g ⁻¹]	10	20	30	8,5	17,4	28,3
	$q_{e(\text{The})}$ [mg·g ⁻¹]	1,25	1,19	1,15	2,70	4,61	4,72
	k_1 [min ⁻¹] $\times 10^{-4}$	1,87	2,56	4,49	0,84	1,32	3,22
	R^2	0,375	0,561	0,665	0,464	0,416	0,167
Pseudo second-ordre	$q_{e(\text{The})}$ [mg·g ⁻¹]	9,708	20,001	29,673	8,403	17,331	26,910
	K_2 [g·mg ⁻¹ ·min ⁻¹]	0,991	0,512	0,207	0,61	0,031	2,01
	h [mg·g ⁻¹ ·min ⁻¹]	93,457	205,761	182,815	42,625	9,345	1470,588
	R^2	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999
Diffusion intraparticulaire	K_{int} [mg·g ⁻¹ ·min ^{-0,5}]	0,0078	0,00013	0,032	0,015	0,012	0,066
	C [mg·g ⁻¹]	9,75	19,70	29,3	8,13	16,80	25,98
	R^2	0,546	0,403	0,748	0,448	0,509	0,709

Ainsi, la faible valeur de R^2 pour le diagramme de diffusion intraparticulaire indique que ce modèle n'est pas une étape de contrôle de la vitesse. Les valeurs R^2 élevées ($R^2 = 0,999$) indiquent que le modèle pseudo-second ordre décrit avec succès la cinétique d'adsorption du colorant par les deux argiles (Figure 4). Ce modèle est souvent référencé par les chercheurs en tant que le choix privilégié pour décrire la cinétique d'adsorption du cristal violet sur divers adsorbants [15, 27, 28].

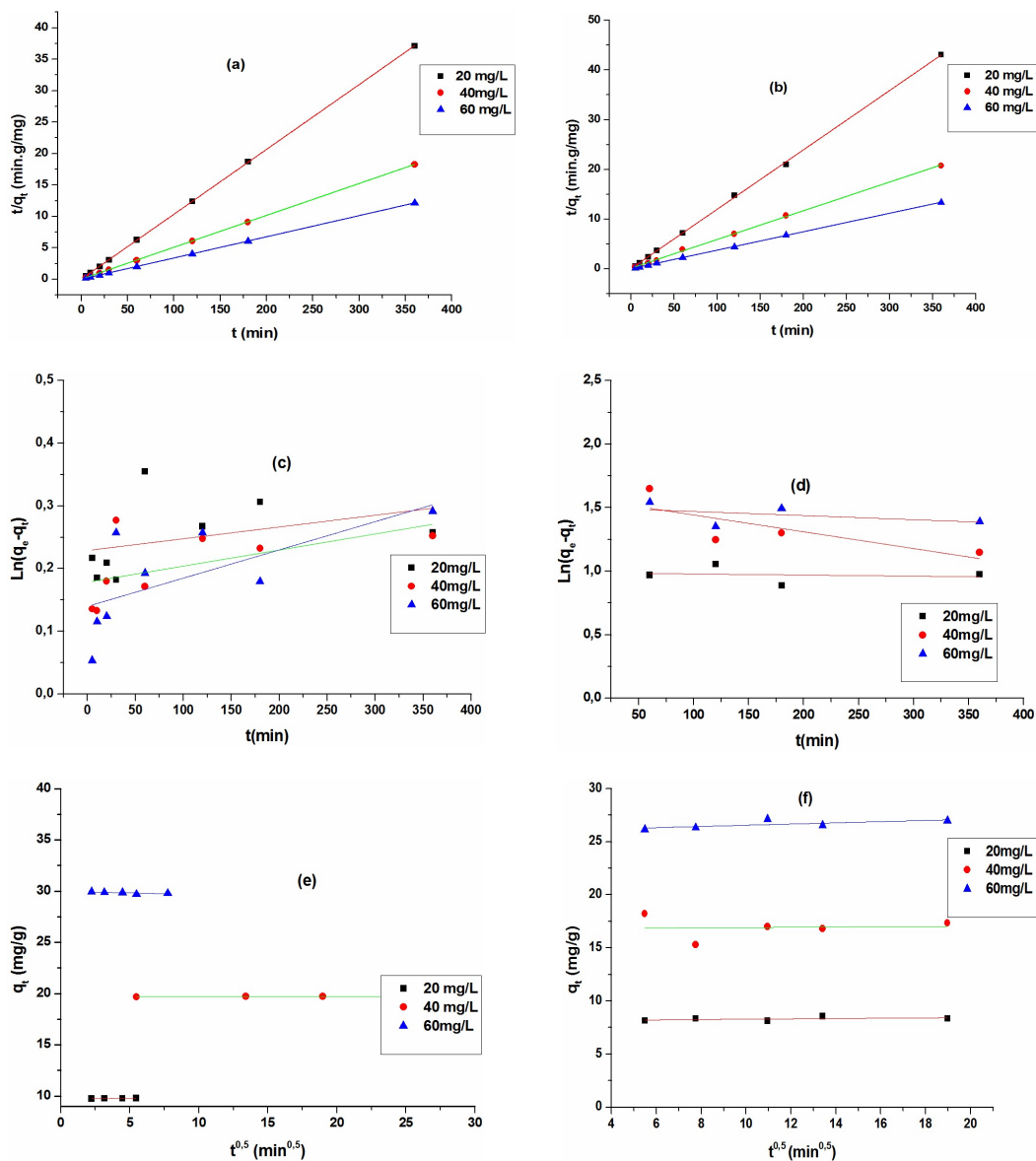
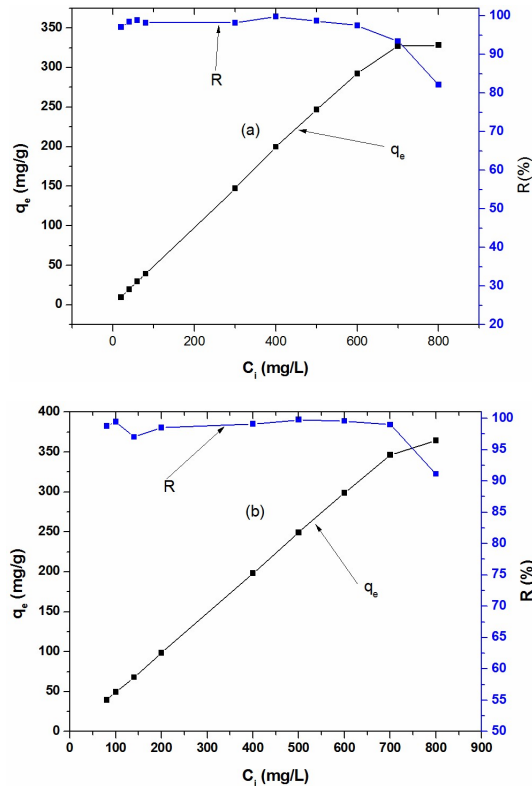


Figure 4. Modélisation cinétique de l'adsorption CV sur les deux argiles :
 - pseudo second ordre - (a) MMT brute et (b) Na-MMTF
 - pseudo premier ordre - (c) MMT brute et (d) Na-MMTF
 - diffusion intraparticulaire - (e) MMT brute et (f) Na-MMTF

Effet de la concentration initiale de colorant et des isothermes d'adsorption

La capacité d'adsorption (q_e) et l'efficacité d'adsorption (R, (%)) du colorant cristal violet à l'équilibre sur la MMT brute en fonction de la concentration CV initiale sont présentés par la Figure 5a. On remarque une remarquable efficacité d'adsorption (98 %) à une large plage de concentrations initiales du CV (20 - 500 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) et demeure inchangée dans cette plage de concentration. Durant cette étape, la capacité d'adsorption (q_e) augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Cependant, cette efficacité diminue vers 82 % en augmentant la concentration initiale du colorant (500 à 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La capacité d'adsorption (q_e) augmente lentement jusqu'à atteindre l'équilibre $q_{e\max} = 328 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la saturation des sites d'adsorption à la surface de l'argile [29].

Dans le cas de l'échantillon Na-MMTF (Figure 5b), on s'aperçoit qu'il y a une forte efficacité (99 %) d'élimination du CV à une concentration plus élevée (20 - 600 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) que l'argile brute et où q_e a augmentée. Cette efficacité a diminué pour la Na-MMTF plus que l'argile brute (91 %) en augmentant la concentration initiale du colorant de 600 à 800 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. La capacité d'adsorption (q_e) augmente lentement jusqu'à l'équilibre $q_{e\max} = 364 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Une nette amélioration de l'adsorption du colorant CV est observée lorsque l'argile brute a été sodifiée et fractionnée car cette modification a entraîné une augmentation de la CEC et de la SS de l'argile.



Ainsi, la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration du CV, pour les deux argiles, montrant que les argiles utilisées sont capables de retenir de grandes quantités du colorant CV et peuvent être utilisées lorsque des eaux fortement polluées doivent être traitées.

La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption à l'équilibre est possible en traçant les concentrations d'une phase solide par rapport à une phase liquide. Afin de décrire les interactions entre le CV et les argiles. Les équations d'isothermes d'adsorption à un seul composant ont été testées dans le présent travail, à savoir Langmuir [30], Freundlich [31] et Dubinin-Radushkevich [32]. Ces isothermes sont représentées par les équations linéarisées suivantes :

L'isotherme de Langmuir qui suppose que l'adsorption a lieu sur des sites homogènes et spécifiques au sein de l'adsorbant. Elle est donnée par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (7)$$

ou bien :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{k_L q_m} + \left(\frac{1}{q_m}\right) C_e \quad (8)$$

où q_e est la quantité du colorant adsorbée par unité de poids d'adsorbant ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), C_e est la concentration du colorant restante en solution à l'équilibre ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), q_m ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) est la capacité d'adsorption maximale correspondant à une couverture d'une monocouche complète et k_L est une constante liée à l'énergie ou à l'enthalpie nette.

L'isotherme de Freundlich utilisée pour décrire les tests d'adsorption se déroulant sur une surface adsorbante hétérogène est donnée par l'équation :

$$q_e = k_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (9)$$

Après linéarisation on a :

$$\log q_e = \log k_f + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (10)$$

où k_f et n sont les constantes de Freundlich liées à la capacité d'adsorption et à l'intensité d'adsorption, qui peuvent être obtenues à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente du tracé de $\log q_e$ vs $\log C_e$.

Le modèle isotherme Dubinin-Radushkevich (D-R) ne suppose pas une surface homogène ou un potentiel de sorption constant comme les autres modèles. On peut noter que l'isotherme (D-R) est plus générale que l'ajustement de Langmuir. L'isotherme D-R est décrite par les équations : $q_e = q_m e^{-(B\varepsilon^2)}$, avec

$$\varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \quad (11)$$

Sa linéarisation donne :

$$\ln q_e = \ln q_m - B\varepsilon^2 \quad (12)$$

où B est une constante liée à l'énergie d'adsorption ($\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$) et q_m est la capacité d'adsorption théorique ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) et ε est le potentiel de Polanyi que l'on peut obtenir respectivement (B et q_m) à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln q_e$ contre ε^2 . L'isotherme d'adsorption du colorant CV (Figure 6) est de type H [33].

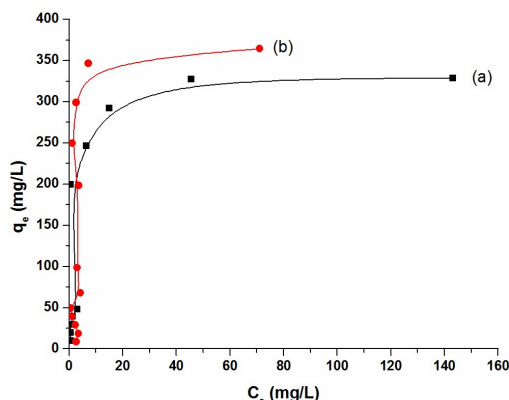


Figure 6. Isothermes d'adsorption du CV sur les deux argiles (MMT brute (a) et Na-MMTF (b)) à 20 °C

Généralement, les isothermes de type H résultent de la prédominance de fortes interactions adsorbant-adsorbé. Une adsorption chimique des groupes fonctionnels chargés positivement du CV sur les groupes de surface chargés négativement du matériau argileux est proposée.

Le meilleur ajustement des données expérimentales a été obtenu avec le modèle de Langmuir (Tableau 4).

Tableau 4. Constantes des deux modèles d'isothermes pour l'adsorption du colorant CV sur la montmorillonite brute et la montmorillonite purifiée à 20 °C

	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$q_m(\text{Thé})$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	$q_m(\text{Exp})$ [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	K	R^2	K_f	n	R^2	q_m [$\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$]	$B\cdot 10^{-7}$ [$\text{mol}\cdot\text{J}^{-1}$]	R^2
MMT brute	350,8	330	0,13	0,991						
Na-MMTF	370	381	0,33	0,993	238,17	9,699	0,644	387	3,22	0,949

Ces résultats suggèrent que le processus d'adsorption du CV par les deux matériaux argileux, avaient une adsorption en monocouche et que, dans ce cas, les capacités maximales d'adsorption sont de 330 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour la MMT brute et de 381 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pour Na-MMTF.

Divers adsorbants pour le colorant CV ont été présentés et répertoriés dans le Tableau 5 à fins de comparaison avec les deux argiles étudiées (notre travail).

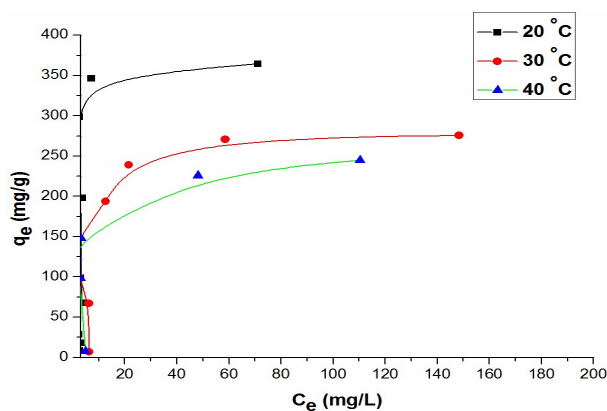
Les deux minéraux argileux ont des capacités d'adsorption supérieures aux adsorbants mentionnés dans les études précédentes. Ce travail a permis de montrer que les deux argiles (MMT brute et Na-MMTF) sont capables de retenir de grandes quantités du colorant CV et peuvent être utilisées lorsque des eaux fortement polluées doivent être traitées.

Tableau 5. Les capacités d'adsorption des divers adsorbants pour le colorant le cristal violet (rapportées) et celles de notre travail

Adsorbants	Qmax [mg·g ⁻¹]	Références
Vermiculite	33	[29]
Argile naturel (mixte d'illite et kaolinite)	330	[14]
Argile naturel (majorité de dolomite)	231,74	[34]
Kaolin	47,27	[35]
Montmorillonite	151	[36]
Laponite RD	79,8	[37]
Balle d'argile	78,72	[38]
Bentonite	157,44	[39]
Halloysite modifiée	194,5	[40]
Muscovite	69,54	[41]
Montmorillonite algérienne brute (MMT brute)	330	notre travail
Montmorillonite algérienne purifiée (Na-MMTF)	381	notre travail

Etude thermodynamique

La thermodynamique de l'adsorption est étudiée pour l'argile sodique fractionnée (Na-MMTF). Les isothermes d'adsorption du CV, à différentes températures (20, 30 et 40 °C), sont illustrées par la Figure 7.

**Figure 7.** Isothermes d'adsorption du CV à 20, 30 et 40 °C

L'ajustement linéaire de ces isothermes a été effectuée en utilisant les modèles de Langmuir, Freundlich et Dubinin-Kaganer-Radushkevich. Les constantes d'isothermes des modèles avec R^2 pour chaque modèle sont répertoriées dans la Figure 8 et le Tableau 6.

Le meilleur ajustement des données expérimentales est obtenu avec le modèle de Langmuir à trois températures (R^2 plus proche de 1 et $q_{e(the)} \approx q_{e(exp)}$). Ce résultat suggère que le processus d'adsorption du CV par l'argile est une adsorption en monocouche.

Les capacités maximales d'adsorption en monocouche résultants de nos expériences sont de 381, 289 et 249 mg·g⁻¹ respectivement, à 20, 30 et 40 °C. On remarque clairement que les capacités d'adsorption du CV diminuent significativement avec l'augmentation de la température.

HAUTE EFFICACITE D'ADSORPTION DU COLORANT BASIQUE (CRISTAL VIOLET) SUR LA
MONTMOROLLONITE ALGERIENNE

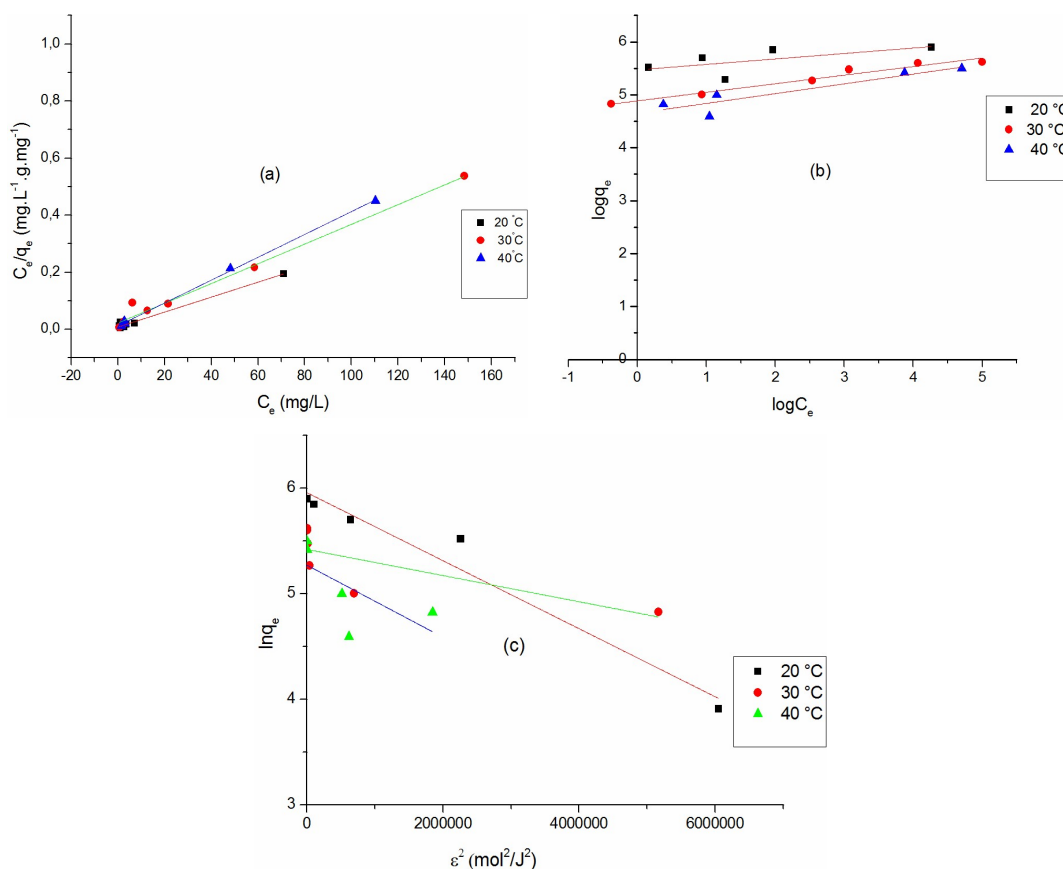


Figure 8. Modélisations des isothermes d'adsorption du colorant CV sur Na-MMTF à différentes températures : isotherme de Langmuir (a), isotherme de Freundlich (b) et isotherme de Dubinin-Kaganer-Radushkevich (c)

Tableau 6. Constantes des modèles d'isothermes pour l'adsorption du colorant CV sur la montmorillonite purifiée (Na-MMTF) à différentes températures

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	q_m [mg·g ⁻¹]	K	R ²	K_f	n	R ²	q_m [mg·g ⁻¹]	$B \cdot 10^{-7}$ [mol·J ⁻¹]	R ²
20 °C	381	0,33	0,993	238,17	9,699	0,644	387	3,22	0,949
30 °C	289	0,16	0,993	132,555	6,172	0,981	226	1,24	0,511
40 °C	249	0,32	0,999	105,004	5,405	0,917	194	3,41	0,253

A partir de ces résultats obtenus, les paramètres thermodynamiques comprenant la variation de l'énergie libre (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°), en fonction des trois températures, ont été utilisés pour décrire le comportement thermodynamique de l'adsorption du colorant CV sur l'argile. Pour calculer ces paramètres thermodynamiques, dans le but de déterminer l'énergie libre de Gibbs à trois températures, nous avons utilisé l'équation de Gibbs :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (13)$$

où R est la constante du gaz parfait ($R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T est la température de la suspension adsorbant-adsorbé (K), K_d est la constante de distribution qui peut être exprimée par : $K_d = q_e/C_e$, et calculée à un taux de couverture donné : $\theta = q_e/q_m$, avec q_e et q_m sont la capacité d'adsorption et la capacité d'adsorption en monocouche maximale ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), respectivement, et C_e est la concentration restante de la solution en colorant ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$). La valeur K_d est calculée à $\theta = 0,9$ pour les trois isothermes [42].

La relation entre ΔG° , ΔH° et ΔS° est donnée par :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

En remplaçant l'équation (13) en équation (14), nous aurons l'équation de Van't Hoff :

$$\ln k_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (15)$$

L'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) d'adsorption ont été estimées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$, respectivement (pente = $-\Delta H^\circ/R$ et intersection = $\Delta S^\circ/R$). La courbe $\ln k_d = f(1/T)$ et les paramètres thermodynamiques calculés sont illustrés, respectivement, par la Figure 9 et le Tableau 7.

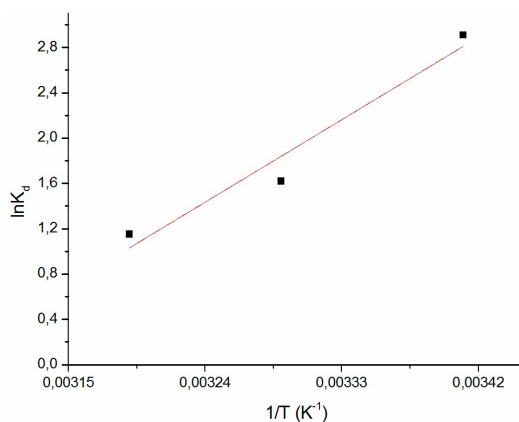


Figure 9. Application de relation de Van't Hoff ($\ln k_d = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$) pour déterminer l'enthalpie (ΔH°) et l'entropie (ΔS°) d'adsorption du colorant cristal violet par Na-MMTF

Tableau 7. Constantes thermodynamiques pour l'adsorption du colorants CV sur Na-MMTF à différentes températures

T [K]	ΔG° [kJ·mol ⁻¹]	ΔH° [kJ·mol ⁻¹]	ΔS° [J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹]
293,15	-7,09	-67,31	-206,08
303,15	-4,08		
313,15	-2,99		

La valeur négative de $\Delta H^\circ = -67,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, indique qu'on est en présence d'un processus d'adsorption exothermique pour le colorant CV, tandis que la valeur négative de $\Delta S^\circ = -206,08 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, suggère une diminution du caractère aléatoire à l'interface solide/solution lors de la réaction d'adsorption.

La valeur négative de ΔG° à différentes températures indique la spontanéité du processus d'adsorption. La valeur de ΔG° augmente lorsque la température passe de

273,15 à 313,15 K, indiquant une diminution du phénomène et de la spontanéité de l'adsorption à des températures plus élevées. Des études de recherche ont révélé que l'adsorption du cristal violet par des argiles est exothermique et spontanée [14, 43, 44], tandis que d'autres travaux ont indiqué que le processus d'adsorption est endothermique [45, 46].

CONCLUSIONS

Dans le présent travail, nous avons exploité les propriétés adsorbantes d'une montmorillonite algérienne sous forme brute et purifiée pour piéger un colorant cationique (Cristal Violet) en solution aqueuse. Les résultats expérimentaux montrent que l'adsorption est indépendante du pH. L'efficacité d'élimination du colorant a augmenté avec la dose d'adsorbant jusqu'à $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, après quoi elle a diminué en raison de l'agrégation partielle des particules d'adsorbant. L'adsorption du cristal violet a été rapide au stade initial, puis plus lente près de l'équilibre. Le modèle cinétique pseudo-second ordre fourni le meilleur ajustement aux données expérimentales pour l'adsorption du colorant par les deux argiles. Les isothermes de Langmuir ont fourni le meilleur ajustement des données expérimentales, suggérant une adsorption en monocouche. La capacité maximale d'adsorption de l'argile brute, calculée par le modèle isotherme de Langmuir, est de $330 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Elle augmente pour l'argile purifiée ($381 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$). Notre travail conclut que la montmorillonite algérienne à l'état brute ou purifiée est capable de piéger de grandes quantités du colorant cristal violet et peut être utilisée dans le domaine de traitement des eaux industrielles ou usées. L'effet de la température sur l'adsorption du cristal violet a été étudié. Les résultats montrent que le processus d'adsorption est spontané et exothermique. La physisorption est le mécanisme dominant pour l'élimination de ce colorant.

RÉFÉRENCES

1. Ghazali, A., Shirani, M., Semnani, A., Zare-Shahabadi, V., Nekoeinia, M.: Optimization of crystal violet adsorption onto Date palm leaves as a potent biosorbent from aqueous solutions using response surface methodology and ant colony, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2018**, 6 (4), 3942-3950;
2. Satapathy, M.K., Das, P.: Assessment on the modelling of the kinetic parameter for the removal of crystal violet dye using Ag-soil nanocomposite: linear and non-linear analysis, *Desalination and Water Treatment*, **2016**, 57 (9), 4073-4080;
3. Abdi, M., Balagabri, M., Karimi, H., Hossini, H., Rastegar, S.O.: Degradation of crystal violet (CV) from aqueous solutions using ozone, peroxone, electroperoxone, and electrolysis processes: a comparison study, *Applied Water Science*, **2020**, 10, 168, <https://doi.org/10.1007/s13201-020-01252-w>;
4. Vidya Vijay, E.V., Jerold, M., Ramya Sankar, M.S., Lakshmanan, S., Sivasubramanian, V.: Electrocoagulation using commercial grade aluminium electrode for the removal of crystal violet from aqueous solution, *Water Science and Technology*, **2019**, 79 (4), 597-606;
5. Guzman-Duque, F., Pétrier, C., Pulgarin, C., Peñuela, G., Torres-Palma, R.A.: Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water, *Ultrasonics Sonochemistry*, **2011**, 18 (1), 440-446;
6. Palma-Goyes, R.E., Guzmán-Duque, F.L., Peñuela, G., González, I., Nava, J.L., Torres-Palma, R.A.: Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of

- electrochemical parameters and identification of organic by-products, *Chemosphere*, **2010**, 81 (1), 26-32;
7. Mansor, E.S., Abdallah, H., Shaban, A.M.: Fabrication of high selectivity blend membranes based on poly vinyl alcohol for crystal violet dye removal, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2020**, 8 (3), 103706, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.103706>;
 8. Popli, S., Patel, U.D.: Destruction of azo dyes by anaerobic-aerobic sequential biological treatment: a review, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **2015**, 12, 405-420;
 9. Zare, K., Gupta, V.K., Moradi, O., Makhlof, A.S.H., Sillanpää, M., Nadagouda, M.N., Sadegh, H., Shahryari-Ghoshekandi, R., Pal, A., Wang, Z.-J., Tyagi, I., Kazemi, M.: A comparative study on the basis of adsorption capacity between CNTs and activated carbon as adsorbents for removal of noxious synthetic dyes: a review, *Journal of Nanostructure in Chemistry*, **2015**, 5, 227-236;
 10. Zhang, J.X., Ou, L.L.: Kinetic, isotherm and thermodynamic studies of the adsorption of crystal violet by activated carbon from peanut shells, *Water Science and Technology*, **2013**, 67 (4), 737-744;
 11. Saepurahman, Singaravel, G.P., Hashaikh, R.: Fabrication of electrospun LTL zeolite fibers and their application for dye removal, *Journal of Materials Science*, **2016**, 51, 1133-1141;
 12. Kankılıç, G.B., Metin, A.Ü., Tüzün, İ.: *Phragmites australis*: An alternative biosorbent for basic dye removal, *Ecological Engineering*, **2016**, 86, 85-94;
 13. Georgin, J., Marques, B.S., Peres, E.C., Allasia, D., Dotto, G.L.: Biosorption of cationic dyes by Pará chestnut husk (*Bertholletia excelsa*), *Water Science and Technology*, **2018**, 77 (6), 1612-1621;
 14. Sakin Omer, O., Hussein, M.A., Hussein, B.H.M., Mgaidi, A.: Adsorption thermodynamics of cationic dyes (methylene blue and crystal violet) to a natural clay mineral from aqueous solution between 293.15 and 323.15 K, *Arabian Journal of Chemistry*, **2018**, 11 (5), 615-623;
 15. Marco-Brown, J.L., Guz, L., Olivelli, M.S., Schampera, B., Torres Sánchez, R.M., Curutchet, G., Candal, R.: New insights on crystal violet dye adsorption on montmorillonite: Kinetics and surface complexes studies, *Chemical Engineering Journal*, **2018**, 333, 495-504;
 16. Chaari, I., Medhioub, M., Jamoussi, F.: Use of clay to remove heavy metals from Jebel Chakir landfill leachate, *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation*, **2011**, 6 (2), 143-148;
 17. Lagaly, G.: Chapter 5 - Colloid Clay Science, in: *Handbook of Clay Science: Developments in Clay Science, Volume 1* (Editors: Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G.), Elsevier, Amsterdam, **2006**, 141-245;
 18. Terchi, S., Ladjal N., Zidelkheir, B., Bachari K.: Adsorption performance of anionic textile dye (Nylosan Red N2RBL) onto raw, sodic and fractionated sodic inorganic clay material, *Revue Roumaine de Chimie*, **2020**, 65 (10), 869-884;
 19. Geyikçi, F.: The equilibrium and kinetics studies of crystal violet adsorption onto montmorillonite, *Environmental Engineering and Management Journal*, **2012**, 11 (4), 733-740;
 20. Li, Z., Potter, N., Rasmussen, J., Weng, J., Lv, G.: Removal of rhodamine 6G with different types of clay minerals, *Chemosphere*, **2018**, 202, 127-135;
 21. Bensalah, H., Bekheet, M.F., Alami Younssi, S., Ouammou, M., Gurlo, A.: Removal of cationic and anionic textile dyes with Moroccan natural phosphate, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, 5 (3), 2189-2199;
 22. Sadegh, H., Ali, G.A.M., Makhlof, A.S.H., Chong, K.F., Alharbi, N.S., Agarwal, S., Gupta, V.K.: MWCNTs-Fe₃O₄ nanocomposite for Hg(II) high adsorption efficiency, *Journal of Molecular Liquids*, **2018**, 258, 345-353;
 23. Chinoune, K., Bentaleb, K., Boubberka, Z., Nadim, A., Maschke, U.: Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite, *Applied Clay Science*, **2016**, 123, 64-75;
 24. Lagergren, S.: About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, **1898**, 24 (4), 1-39;
 25. Bhattacharyya, K.G., Sharma, A.: *Azadirachta indica* leaf powder as an effective biosorbent for dyes: a case study with aqueous Congo Red solutions, *Journal of Environmental Management*, **2004**, 71 (3), 217-229;
 26. Yue, D., Jing, Y., Ma, J., Xia, C., Yin, X., Jia, Y.: Removal of Neutral Red from aqueous solution by using modified hectorite, *Desalination*, **2011**, 267 (1), 9-15;
 27. Sadoq, M., Atlas, H., Imane, S., Kali, A., Amar, A., Loulidi, I., Jabri, M., Sadoq, B.-E., Ouchabi, M., Abdullah, P.S., Boukhlifi, F.: Elimination of crystal violet from aqueous solution by

- adsorption on naturel polysaccharide: Kinetic, isotherm, thermodynamic studies and mechanism analysis, *Arabian Journal of Chemistry*, **2024**, 17 (1), 105453, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2023.105453>;
28. Raji, Y., Nadi, A., Mechnou, I., Saadouni, M., Cherkaoui, O., Zyade, S.: High adsorption capacities of crystal violet dye by low-cost activated carbon prepared from Moroccan *Moringa oleifera* wastes: Characterization, adsorption and mechanism study, *Diamond and Related Materials*, **2023**, 135, 109834, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109834>;
 29. Yu, X., Wei, C., Wu, H.: Effect of molecular structure on the adsorption behavior of cationic dyes onto natural vermiculite, *Separation and Purification Technology*, **2015**, 156 (Part 2), 489-495;
 30. Langmuir, I.: The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part II.-Liquids, *Journal of the Franklin Institute*, **1917**, 184 (5), 721;
 31. Freundlich, H., Heller, W.: The adsorption of *cis*- and *trans*-azobenzene, *Journal of the American Chemical Society*, **1939**, 61 (8), 2228-2230;
 32. Dubinin, M.M., Radushkevich, L.V.: The equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR, Physical Chemistry Section*, **1947**, 55, 331-337;
 33. Giles, C.H., MacEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.: 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the Chemical Society*, **1960**, 1, 3973-3993;
 34. Bentahar, S., Dbik, A., El Khomri, M., El Messaoudi, N., Lacherai, A.: Adsorption of methylene blue, crystal violet and congo red from binary and ternary systems with natural clay: Kinetic, isotherm, and thermodynamic, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2017**, 5 (6), 5921-5932;
 35. Nandi, B.K., Goswami, A., Purkait, M.: Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science*, **2009**, 42 (3), 583-590;
 36. Hosseinzadeh, H., Zoroufi, S., Mahdavinia, G.R.: Study on adsorption of cationic dye on novel *kappa*-carrageenan/poly (vinyl alcohol)/montmorillonite nanocomposite hydrogels, *Polymer Bulletin*, **2015**, 72, 1339-1363;
 37. Mahdavinia, G.R., Massoudi, A., Baghban, A., Massoumi, B.: Novel carrageenan-based hydrogel nanocomposites containing laponite RD and their application to remove cationic dye, *Iranian Polymer Journal*, **2012**, 21, 609-619;
 38. Monash, P., Niwas, R., Pugazhenthii, G.: Utilization of ball clay adsorbents for the removal of crystal violet dye from aqueous solution, *Clean Technologies and Environmental Policy*, **2011**, 13, 141-151;
 39. Eren, E.: Removal of basic dye by modified Unye bentonite, Turkey, *Journal of Hazardous Materials*, **2009**, 162 (2-3), 1355-1363;
 40. Belkassa, K., Khelifa, M., Batonneau-Gener, I., Marouf-Khelifa, K., Khelifa, A.: Understanding of the mechanism of crystal violet adsorption on modified halloysite: Hydrophobicity, performance, and interaction, *Journal of Hazardous Materials*, **2021**, 415, 125656, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125656>;
 41. Ssouni, S., Miyah, Y., Benjelloun, M., Mejbar, F., El-Habacha, M., Iaich, S., Ait Addi, A., Lahrichi, A.: High-performance of muscovite clay for toxic dyes' removal: Adsorption mechanism, response surface approach, regeneration, and phytotoxicity assessment, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, **2023**, 8, 100456, <https://doi.org/10.1016/j.csee.2023.100456>;
 42. Kebabi, B., Terchi, S., Bougherara, H., Reinert, L., Duclaux, L.: Removal of manganese (II) by edge site adsorption on raw and milled vermiculites, *Applied Clay Science*, **2017**, 139, 92-98;
 43. Sarma, G.K., Gupta, S.S., Bhattacharyya K.G.: Adsorption of Crystal violet on raw and acid-treated montmorillonite, K10, in aqueous suspension, *Journal of Environmental Management*, **2016**, 171, 1-10;
 44. Eren, E., Afsin, B.: Investigation of a basic dye adsorption from aqueous solution onto raw and pre-treated sepiolite surfaces, *Dyes and Pigments*, **2007**, 73 (2), 162-167;
 45. Boulahbal, M., Malouki, M.A., Canle, M., Redouane-Salah, Z., Devanesan, S., AlSalhi, M.S., Berkani, M.: Removal of the industrial azo dye crystal violet using a natural clay:

- Characterization, kinetic modeling, and RSM optimization, *Chemosphere*, **2022**, **306**, 135516, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135516>;
46. Ankouri, F.Z., Lamkhanter, H., Jaafar, A., Lakbaibi, Z., Mountacer, H.: Removal of crystal violet cationic dye from aqueous solution by adsorption onto bentonite clay: experimental, DFT, NBO, and molecular dynamics studies, *Chemistry Africa*, **2023**, **6**, 1495-1513.